TEXTE
63/2023

Abschlussbericht

Belastung von kleinen Gewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – TV1 Datenanalyse zur Pilotstudie Kleingewässermonitoring 2018/2019

von:

Matthias Liess, Alexander Böhme, Jonas Gröning, Liana Liebmann, Maren Lück, Thorsten Reemtsma, Mara Römerscheid, Ulrike Schade, Benjamin Schwarz, Philipp Vormeier, Oliver Weisner

Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung (UFZ) Leipzig, Permoserstr. 15, 04318 Leipzig, Deutschland

Herausgeber:
Umweltbundesamt

Für Mensch & Umwelt

Umwelt Bundesamt

TEXTE 63/2023

Ressortforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz

Forschungskennzahl 3720 67 401 1

FB001150

Abschlussbericht

Belastung von kleinen Gewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – TV1 Datenanalyse zur Pilotstudie Kleingewässermonitoring 2018/2019

von

Matthias Liess, Alexander Böhme, Jonas Gröning, Liana Liebmann, Maren Lück, Thorsten Reemtsma, Mara Römerscheid, Ulrike Schade, Benjamin Schwarz, Philipp Vormeier, Oliver Weisner

Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung (UFZ) Leipzig, Permoserstr. 15, 04318 Leipzig, Deutschland

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber
Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285

Internet: www.umweltbundesamt.de

/umweltbundesamt.de
/umweltbundesamt

Durchführung der Studie:
Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung - UFZ
Permoserstraße 15
04318 Leipzig

Abschlussdatum:
Dezember 2022

Redaktion:
Fachgebiet IV 1.3 Pflanzenschutzmittel
Alexandra Müller, Kristina Hitzfeld

Publikationen als pdf:
http://www.umweltbundesamt.de/publikationen

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, August 2023

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Kurzbeschreibung: Belastung von kleinen Gewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – TV1 Datenanalyse zur Pilotstudie Kleingewässermonitoring 2018/2019

Im Kleingewässermonitoring 2018/2019 wurde eine umfangreiche Datenbasis zum Belastungszustand kleiner Fließgewässer in der deutschen Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmitteln (PSM) geschaffen.

Mit den hier dargestellten vertieften Analysen der Daten wurden die treibenden Faktoren für die Einträge von PSM in Gewässer, die Effektivität von Risikominderungsmaßnahmen sowie die Toxizität von Pestiziden allein und in Kombination im Gewässer untersucht. Es zeigte sich, dass Gewässerrandstreifen den PSM-Eintrag insbesondere für gering mobile Stoffe effektiv mindern können und, dass auch nur zeitweise wasserführende Gräben den PSM-Eintrag erhöhen. Die große Anzahl an zeitgleich gefundenen PSM-Wirkstoffen in den Gewässerproben verdeutlicht das zusätzliche Risiko durch PSM-Mischungen, was die Risikobewertung im Zulassungsverfahren von PSM bislang nicht berücksichtigt. Ein weiteres Gewässermonitoring in 2021 ergänzt die Daten des Kleingewässermonitorings. Es bildet Trends der inzwischen im Feldanbau verbotenen Neonicotinoide ab und zeigt die Bedeutung der als Ersatzstoff zunehmend verwendeten Pyrethroide. Eine erste Auswertung von Anwendungsdaten aus den Einflusskorridoren der Messstellen zeigt darüber hinaus die Abhängigkeit der in den Gewässern gefundenen Belastungen vom PSM-Einsatz. Diese Auswertungen unterstreichen das Potential und die Notwendigkeit der Verfügbarkeit von PSM-Anwendungsdaten für die Identifikation von Expositionstreibern und für die Überprüfung von Expositionsmodellen und Risikomanagement. Auf Grundlage der Ergebnisse werden Empfehlungen für ein angepasstes Monitoringkonzept gegeben.

Abstract: German monitoring of plant protection product residues in small streams – In depth analysis of the Kleingewässermonitoring from 2018/2019

In the pilot study “Kleingewässermonitoring” a comprehensive database was compiled on the pesticide contamination of small water bodies in the German agricultural landscape. The here presented in-depth analyses of the data aimed to identify driving factors for pesticide inputs in small streams, to assess the effectiveness of risk mitigation measures under field conditions and to provide further information on pesticide toxicity of single substances and mixtures as well. It was shown that vegetated buffer stripes can effectively reduce pesticide inputs and that intermittent ditches increase pesticide inputs into small streams. The large number of simultaneously found pesticides in the water samples underlines the additional risk for aquatic organisms caused by pesticide mixtures, which is so far not considered in the PPP approval procedure. A further monitoring campaign in 2021 supplements the data from 2018/2019 and shows a slow phase-out of the now banned neonicotinoids and the relevance of pyrethroids, which are increasingly used as substitutes for the neonicotinoids. The first evaluation of data on PPP use in the catchment areas of the monitoring sites indicates the connection between the use of pesticides on agricultural fields and concentrations found in the streams. This finding highlights the importance use data for the identification of driving factors for pesticide exposure and the validation of exposure models or mitigation measures. Recommendations for an adapted monitoring concept are presented on the basis of the results.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis 12
Tabellenverzeichnis 22
Glossar 25
Abkürzungsverzeichnis 28
Zusammenfassung 29
Summary 34
1 Einleitung 39
1.1 Ausgangssituation 39
1.2 Hintergrund und Gegenstand des Forschungsprojektes 40
1.3 Ziele des Vorhabens 41
2 Tiefergehende Analysen des Kleingewässermonitorings 43
2.1 Beschreibung und Vorgehen 43
2.2 Ergebnisse und Diskussion 44
2.2.1 Expositionstreiber 44
2.2.1.1 Beschreibung der Datenlage und Analyse 44
2.2.1.2 Zusammenhänge zwischen lang und kurzzeitigen Trends von PSM-Exposition in Kleingewässern PSM-Anwendungen 47
2.2.1.3 Zusammenhänge zwischen Umgebungsparametern und PSM-Belastung 49
2.2.2 Effizienz von Risikominderungsmaßnahmen 52
2.2.2.1 Beschaffenheit der Gewässerrandstreifen 52
2.2.2.2 Zusammenhänge Gewässerrandstreifen-Parameter und PSM-Belastung 54
2.2.2.3 Einfluss der physiko-chemischen Eigenschaften das Eintragsverhalten der PSM-Wirkstoffe 56
2.2.3 Einordnung der gemessenen Exposition von Einzelstoffen 56
2.2.3.1 Diflufenican 56
2.2.3.2 Foramsulfuron 58
2.2.3.3 Nicosulfuron 59
2.2.3.4 Pirimicarb 61
2.2.4 Mischungstoxizität der Wasserproben 62
2.2.4.1 Komplexität der Wasserproben 62
2.2.4.2 Zusammensetzung des Mischungsrisikos 63
2.2.4.3 Typische, relevante Mischungen 64
2.2.4.4 Grenzwertüberschreitungen durch Mischungen 66
2.2.4.5 Annahme der additiven Kombinationswirkung – Eine Einordnung 67

2.2.5 Substanzkatalog: Detailbetrachtung auffälliger PSM-Wirkstoffe und Metabolite 67
2.2.5.1 Acetamiprid 68
2.2.5.2 Azoxystrobin 71
2.2.5.3 Clothianidin 74
2.2.5.4 Diflufenican 77
2.2.5.5 Dimethenamid-P 81
2.2.5.6 Fipronil 84
2.2.5.7 Flufenacet 87
2.2.5.8 Foramsulfuron 90
2.2.5.9 Imidacloprid 93
2.2.5.10 Lenacil 97
2.2.5.11 MCPA - 2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure 99
2.2.5.12 Nicosulfuron 102
2.2.5.13 Pirimicarb 105
2.2.5.14 S-Metolachlor 108
2.2.5.15 Terbuthylazin 111
2.2.5.16 Terbuthylazine-desethyl-2-hydroxy 115
2.2.5.17 Thiacloprid 116
2.2.5.18 Thiamethoxam 119
2.2.5.19 Chlorthalonil Metabolit R471811 122
2.2.6 Beantwortung datenbezogener Anfragen 123
2.2.6.1 Repräsentativität der Messstellen 124
2.2.6.2 Korrelieren Abwassermarker mit der PSM-Toxizität? 127
2.2.6.3 $SPEAR_{pesticides}$ in Abhängigkeit vom Maß der Überschreitungen regulatorisch akzeptabler Konzentrationen (RAK-Werte) 130
3 Monitoringkampagne 2021 134
3.1 Durchführung und Methodik 134
3.1.1 Messstellenauswahl 134
3.1.2 Physiko-chemische und strukturelle Gewässerparameter 135
3.1.2.1 Sondendaten 135
3.1.2.2 pH-Werte 136
3.1.2.3 Fließgeschwindigkeit 137
3.1.2.4 Nährstoffe 138
3.1.2.5 Haltesubstrat 140
3.1.2.6 Gewässerstrukturgüte 141

3.1.3 Pyrethroid-Analysen ... 142
3.1.3.1 Analysemethode Pyrethroide in Wasser, Sediment und Schwebstoff ... 142
3.1.3.2 Analyse von Pyrethroiden in Passivsammlern ... 149
3.1.3.3 Überblick über die Ergebnisse ... 154
3.2 Ergebnisse der Messkampagne 2021 ... 155
3.2.1 Chemische Auswertung ... 155
3.2.1.1 Entwicklung der Neonicotinoidbelastung ... 155
3.2.1.2 Pyrethroidbelastung ... 158
3.2.1.3 Grenzwertüberschreitungen ... 160
3.2.2 Biologischer Zustand ... 161
4 Gekoppelte Analyse von PSM-Anwendungsdaten und gemessenen PSM-Wirkstoffkonzentrationen ... 163
4.1 Hintergrund ... 163
4.2 Digitalisierung und Aufbereitung der PSM-Anwendungsdaten ... 163
4.3 Zusammenhang zwischen PSM-Anwendungen und Wirkstoffkonzentrationen im Gewässer ... 165
4.3.1 Nachweise zuvor angewendeter Wirkstoffe ... 165
4.3.2 Fallstudie eines Einzugsgebietes ... 166
4.3.3 Zusammenhang zwischen PSM-Anwendungsmenge und Wirkstoffkonzentration ... 171
4.4 Validierung der Expositionsmodelle ... 175
4.5 Fazit und Ausblick ... 177
5 Rückschlüsse für … ... 179
5.1 … das chemische Monitoring von PSM ... 179
5.1.1 Probenahmetechnik ... 179
5.1.2 Messstellenauswahl ... 179
5.1.3 Zeitraum ... 179
5.1.4 Stoffspektrum ... 180
5.1.5 Grenzwerte ... 180
5.2 … das biologische Monitoring von PSM ... 180
5.3 … die Risikobewertung von PSM ... 181
5.4 … das Risikomanagement von PSM ... 182
6 Quellenverzeichnis ... 183
A Anhang ... 190
A.1 Beschreibung des AC_{field} - ein evidenzbasierter Grenzwert für PSM-Wirkstoffe aus dem Kleingewässermonitoring ... 190

A.2 Unterschiede in der Risikobewertung zwischen der Pflanzenschutzmittel Verordnung (EC) No 1107/2009 und der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL), inklusive der Herleitung der RAK und UQN Vorschläge 191
A.2.1 Schutzziele 191
A.2.2 Effektbewertung 192
A.2.3 Herleitung der in diesem Bericht verwendeten RAK und UQN-Vorschläge 193
A.3 Datengrundlagen der Auswertungen zu Expositionstreibern und Effizienz von Risikominderungsmaßnahmen 197
A.4 Übersicht der Messstellen und Messdaten der Monitoringkampagne 2021 217
A.4.1 Messstellenübersicht: Einordnung 217
A.4.2 Messgrößen der aufgenommenen Umweltparameter 218
A.4.3 Analytik der PSM-Wirkstoffe und -Metabolite 219
A.4.4 Analytik der Pyrethroide 224
A.5 Übersicht der Anwendungsdaten der zwölf ausgewählten Messstellen 237

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: (A) Drohnen-Bildaufnahme des landwirtschaftlichen Einflusskorridors einer landwirtschaftlich geprägten Messstelle von 2019. (B) Drohnen-Bildaufnahme des Fließgewässers der gleichen Messstelle, mit Blick auf das Gewässer. 46

Abbildung 2: (A) Graphische Darstellung der digitalisierten Randstreifen-Transekte einer Messstelle von 2019 (siehe Bildaufnahmen Abbildung 1). Auf der X-Achse wird die Entfernung der Transekte zur Messstelle dargestellt. Auf der Y-Achse wird die Breite der jeweiligen Randstreifen-Transekte im Verhältnis zum Gewässer dargestellt. Die Punkte entlang der Transekte geben die Entfernung zur entsprechenden Kultur (Gerste, Mais, Raps und Weizen) an. (B) Vorgehensweise bei der digitalen Kartierung der Gewässerrandstreifen. Die gelbe Linie zeigt den Gewässerverlauf, die Roten Punkte markieren 50 Meter-Abschnitte. Die blauen Linien geben die Länge der Transekte an. 46

Abbildung 3: Zeitreihen der relativen Ausbringungsrate (%) (A) und der drei höchsten logarithmischen toxischen Einheiten pro Probe (TU) (PSM) für (B) Wirbellose und (C) Algen/Aquatischen Pflanzen (Algen). Das verallgemeinerte additive Modell mit einem Konfidenzintervall von 0,95 für die Ausbringungsrate und die Toxizität gegenüber Wirbellosen und Algen zeigt die zeitlichen Muster für Herbizide, Fungizide und Insektizide im Falle von Ausbringungen (A) und für die Toxizität von Schöpfproben und ereignisgesteuerten Proben (EDS) an 101 Flussabschnitten (B und C). (A): Die relativen Ausbringungsmengen werden als Ausbringungsmenge (kg/ha) pro Woche für jedes Feld geteilt durch die jährliche Gesamtzahl der Ausbringungen pro Feld dargestellt. Die roten Linien zeigen die Jahreszeiten mit einer signifikanten Zunahme der Anwendungen an. (B) und (C): Die Kurven für die Toxizität zeigen aggregierte Werte aus den beiden Kampagnenjahren 2018 und 2019. Die gestrichelten Kurven stellen Stichproben dar, während die durchgezogene Linie die EDS abbilden. Die Grafik wurde angepasst aus Vormeier et al. 2023a übernommen. 48

Abbildung 4: Darstellung der verschiedenen Einzugscharakteristika an den untersuchten KgM-Messstellen (n=101). Den einzelnen Balkendiagramme sind zu entnehmen: Die Hangneigungen der angrenzenden Ackerflächen der Messstellen in prozentuale Abstufungen, die Anzahl der Seitenarme, die in die Gewässer münden, die Anzahl der Erosionsrillen, die Breite der

Gewässerrandstreifen (Median) und die Erodierbarkeit der Bodentypen im Einzugsgebiet der Messstellen.....49
Abbildung 5: Korrelationsmatrix zwischen den Einzugsgebietscharakteristika und der PSM-Belastung in ereignisbezogenen Proben. Hierzu zählen die summierte und mittlere PSM-Konzentration, die Toxizität (TU_{max} und TU_{sum}) und die Anzahl der RAK-Überschreitungen. Bei den PSM-Belastungen wird zwischen Insektiziden, Herbiziden und Fungiziden unterschieden. 51
Abbildung 6: PCA-Biplot der ereignisbezogenen Proben aggregiert pro Messstelle. Rot eingefärbt sind die Antwortvariablen der PSM-Belastung (Mittlere und summierte Konzentration der Fungizide, Herbizide und Insektizide und die Anzahl an RAK-Überschreitungen sowie TU_{sum} und TU_{max} bezogen auf die Toxizität für Invertebraten) und blau eingefärbt die verschiedenen erklärenden Einzugsgebietsvariablen. 52
Abbildung 7: Anteile der verschiedenen Transekt-Breiten (n=6997) an allen untersuchten landwirtschaftlichen Messstellen. 53
Abbildung 8: Breite der Gewässerrandstreifen-Transekte an den Messstellen nach Bundesland. Es sind die Transekte dargestellt, an denen eine landwirtschaftlich genutzte Fläche bis 3 km oberhalb der Messstelle angrenzte. Die Y-Achse ist auf 50 m begrenzt, um die schmaleren Bereiche besser darzustellen. Die Maximallänge der Transekte reicht bis zu 150 Metern. Für jede Messstelle wird der Median (waagerechter Strich in Box), der Interquartilbereich sowie der gesamte Messbereich (Striche außerhalb der Box) angegeben. Die Bundeländer sind mit Abkürzungen angegeben, in Klammern dahinter die Anzahl der Messstellen im jeweiligen Bundesland. 53
Abbildung 9: Vegetationsbedeckung der Gewässerrandstreifen-Transekte, gemittelt über alle KgM-landwirtschaftlichen Messstellen in Prozent. Es wird in die fünf Vegetationsbedeckungen Gras, Bäume, Büsche, Wege und Blühstreifen unterschieden. 54
Abbildung 10: Korrelation der mittleren Transekt-Breite und der mittleren PSM-Konzentration in Ereignisproben mit mehr als 25 mm Niederschlag (Tagesmittelwerte). Es wird zwischen Fungiziden, Herbiziden und Insektiziden unterschieden. Es sind alle Transekte der Messstellen enthalten, bei denen eine landwirtschaftlich genutzte Fläche angrenzte. 55
Abbildung 11: Die Abbildung ist in zwei Einzelgrafiken geteilt. A) Korrelation der maximal gemessenen Diflufenican-Konzentration an einer Messstelle mit dem Anteil der Getreidefelder (Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Dinkel und Triticale) im Einflusskorridor der Messstellen. Die roten Punkte zeigen Messstellen mit einer RAK-Überschreitung („ja“), blaue Punkte Messstellen ohne

eine RAK-Überschreitung („nein“) und die grauen Punkte Messstellen, ohne RAK-Überschreitung („nein“), bei denen allerdings die Konzentration nur 1/10 des RAK-Wertes entspricht. B) Im Boxplot werden die Gewässerrandstreifenbreiten der Messstellen angegeben, die eine Überschreitung des RAK-Wertes für Diflufenican aufwiesen (roter Boxplot) und die keine RAK-Überschreitung hatten (blauer Boxplot, es sind nur die blauen Messstellenpunkte enthalten). Der Graph wurde bei einer Gewässerrandstreifenbreite von 15 m abgeschnitten. Die Zahlen unterhalb der Boxplots geben die Anzahl der Gewässerrandstreifentransekte an, bei denen Getreide angrenzend war. Bei einem Vergleich zwischen den Messstellen mit und ohne RAK-Überschreitung wurden signifikante Unterschiede gefunden (Welch-Test, **: p<0,01). 57

Abbildung 12: A) Korrelation der maximal gemessenen Foramsulfuron-Konzentration an einer Messstelle mit dem Anteil der Maisfelder im Einflusskorridor der Messstelle. Die roten Punkte zeigen Messstellen mit einer RAK-Überschreitung („ja“), blaue Punkte Messstellen ohne eine RAK-Überschreitung („nein“) und die grauen Punkte Messstellen, ohne RAK-Überschreitung („nein“), bei denen allerdings die Konzentration nur 1/10 des RAK-Wertes entspricht. B) Im Boxplot werden die Gewässerrandstreifenbreiten der Messstellen angegeben, die eine Überschreitung des RAK-Wertes für Foramsulfuron aufwiesen (roter Boxplot) und die keine RAK-Überschreitung hatten (blauer Boxplot, es sind nur die blauen Messstellenpunkte enthalten). Der Graph wurde bei einer Gewässerrandstreifenbreite von 15 m abgeschnitten. Die Zahlen unterhalb der Boxplots geben die Anzahl der Gewässerrandstreifentransekte an, bei denen Mais angrenzend war. Bei einem Vergleich zwischen den Messstellen mit und ohne RAK -Überschreitung wurden signifikante Unterschiede gefunden (Welch-Test, ***: p<0,001).....59

Abbildung 13: A) Korrelation der maximal gemessenen Nicosulfuron-Konzentration an einer Messstelle mit dem Anteil der Maisfelder im Einflusskorridor der Messstellen. Die roten Punkte zeigen Messstellen mit einer RAK-Überschreitung („ja“), blaue Punkte Messstellen ohne eine RAK-Überschreitung („nein“) und die grauen Punkte Messstellen, ohne RAK-Überschreitung („nein“), bei denen allerdings die Konzentration nur 1/10 des RAK-Wertes entspricht. B) Im

Boxplot werden die Gewässerrandstreifenbreiten der Messstellen angegeben, die eine Überschreitung des RAK-Wertes für Nicosulfuron aufwiesen (roter Boxplot) und die keine RAK-Überschreitung hatten (blauer Boxplot, es sind nur blaue Messstellenpunkte enthalten). Der Graph wurde bei einer Gewässerrandstreifenbreite von 15 m abgeschnitten. Die Zahlen unterhalb der Boxplots geben die Anzahl der Gewässerrandstreifentransekte an, bei denen Mais angrenzend war. Bei einem Vergleich zwischen den Messstellen mit und ohne RAK-Überschreitung wurden ein signifikanter Unterschied gefunden (t-Test, ***: p<0,001). 60

Abbildung 14: A) Korrelation der maximal gemessenen Pirimicarb-Konzentration an einer Messstelle mit dem Anteil der Getreidefelder (Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Dinkel und Triticale) im Einflusskorridor der Messstellen. Die roten Punkte zeigen Messstellen mit einer RAK-Überschreitung („ja“), blaue Punkte Messstellen ohne eine RAK-Überschreitung („nein“) und die grauen Punkte Messstellen, ohne RAK-Überschreitung („nein“), bei denen allerdings die Konzentration nur 1/10 des RAK-Wertes entspricht. B) Im Boxplot werden die Gewässerrandstreifenbreiten der Messstellen angegeben, die eine Überschreitung des RAK-Wertes für Pirimicarb aufwiesen (roter Boxplot) und die keine RAK-Überschreitung hatte (blauer Boxplot, es sind nur blaue Messstellenpunkte enthalten). Der Graph wurde bei einer Gewässerrandstreifenbreite von 15 m abgeschnitten. Die Zahlen unterhalb der Boxplots geben die Anzahl der Gewässerrandstreifentransekte an, bei denen Getreide angrenzend war. Bei einem Vergleich zwischen den Messstellen mit und ohne RAK-Überschreitung wurde ein signifikanter Unterschied gefunden (Welch-Test, ***: p<0,001). 61

Abbildung 15: Anzahl der gemessenen PSM-Wirkstoffe in den Schöpfproben (blau, n = 534) und den ereignisbezogenen Proben (rot, n = 327). Der schwarze Punkt markiert den Median.....63

Abbildung 16: Die zehn Mischungskomponenten mit den höchsten Beiträgen zum Mischungsrisiko RQ_{sum}, dargestellt mit deren gemittelten Beiträgen inkl. Standardabweichung in den Schöpfproben (blau, n = 534) und den ereignisbezogenen Proben (rot, n = 327).....64

Abbildung 17: Relative Häufigkeit (%) des gemeinsamen Vorkommens von jeweils 2 PSM-Wirkstoffen in Konzentrationen, die jeweils mindestens den halben RAK überschritten. Die Darstellung umfasst die 20 PSM-Wirkstoffe mit den meisten RAK-

Überschreitungen und deren Vorkommen in den ereignisbezogenen Proben (n = 327).....65
Abbildung 18: Gemessene Konzentration des PSM-Wirkstoffs Acetamiprid..70
Abbildung 19: Absatzmenge des PSM-Wirkstoffs Acetamiprid von 1987 bis 2021 in Deutschland.....71
Abbildung 20: Gemessene Konzentrationen des PSM-Wirkstoffs Azoxystrobin. 73
Abbildung 21: Absatzmenge des PSM-Wirkstoffs Azoxystrobin von 1987 bis 2021 in Deutschland.....74
Abbildung 22: Gemessene Konzentrationen des PSM-Wirkstoffs Clothianidin. 76
Abbildung 23: Absatzmenge des PSM-Wirkstoffs Clothianidin von 1987 - 2021 in Deutschland.....77
Abbildung 24: Gemessene Konzentrationen des PSM-Wirkstoffs Diflufencian. 79
Abbildung 25: Absatzmengen des PSM-Wirkstoffs Diflufenican von 1987 - 2021 in Deutschland.....80
Abbildung 26: Gemessene Konzentrationen des PSM-Wirkstoffs Dimethenamid-P.....82
Abbildung 27: Ansatzmengen des PSM-Wirkstoffs Dimethenamid-P von 1987 - 2021 in Deutschland.....84
Abbildung 28: Gemessene Konzentrationen des PSM-Wirkstoffs Fipronil. 85
Abbildung 29: Absatzmengen des PSM-Wirkstoffs Fipronil von 1987 - 2021 in Deutschland.....87
Abbildung 30: Gemessene Konzentrationen des PSM-Wirkstoffs Flufenacet.89
Abbildung 31: Absatzmengen des PSM-Wirkstoffs Flufenacet von 1987 - 2021 in Deutschland.....90
Abbildung 32: Gemessene Konzentrationen des PSM-Wirkstoffs Foramsulfuron. 92
Abbildung 33: Absatzmengen des PSM-Wirkstoffs Foramsulfuron von 1987 - 2021 in Deutschland.....93
Abbildung 34: Gemessene Konzentrationen des PSM-Wirkstoffs Imidacloprid. 95
Abbildung 35: Absatzmengen des PSM-Wirkstoffs Imidacloprid von 1987 - 2021 in Deutschland.....96
Abbildung 36: Gemessene Konzentrationen des PSM-Wirkstoffs Lenacil. 98
Abbildung 37: Absatzmengen des PSM-Wirkstoffs Lenacil von 1987 - 2021 in Deutschland.....99
Abbildung 38: Gemessene Konzentrationen des PSM-Wirkstoffs MCPA.....101
Abbildung 39: Absatzmengen des PSM-Wirkstoffs MCPA von 1987 - 2021 in Deutschland.....102
Abbildung 40: Gemessene Konzentrationen des PSM-Wirkstoffs Nicosulfuron. 104

Abbildung 41: Absatzmengen des PSM-Wirkstoffs Nicosulfuron von 1987 - 2021 in Deutschland. 105
Abbildung 42: Gemessene Konzentrationen des PSM-Wirkstoffs Pirimicarb. 107
Abbildung 43: Absatzmengen des PSM-Wirkstoffs Pirimicarb von 1987 - 2021 in Deutschland. 108
Abbildung 44: Gemessene Konzentrationen des PSM-Wirkstoffs S-Metolachlor. 110
Abbildung 45: Ansatzmengen des PSM-Wirkstoffs S-Metolachlor von 1987 - 2021 in Deutschland. 111
Abbildung 46: Gemessene Konzentrationen des PSM-Wirkstoffs Terbuthylazin. 113
Abbildung 47: Absatzmengen des PSM-Wirkstoffs Terbuthylazin von 1987 - 2021 in Deutschland. 114
Abbildung 48: Gemessene Konzentrationen des PSM-Wirkstoffs Thiacloprid. 117
Abbildung 49: Absatzmengen des PSM-Wirkstoffs Thiacloprid von 1987 - 2021 in Deutschland. 118
Abbildung 50: Gemessene Konzentrationen des PSM-Wirkstoffs Thiamethoxam 120
Abbildung 51: Absatzmenge des PSM-Wirkstoffs Thiamethoxam von 1987 - 2021 in Deutschland. 122
Abbildung 52: Vergleich der gemessenen Konzentrationen von 17 PSM-Wirkstoffen in 2018/2019 zwischen den Schöpfproben des KgM (alle drei Wochen zwischen April-Juli) und dem Monitoring in mindestens 7 Bundesländern. Ein blauer Punkt entspricht einer Messung. Messungen unterhalb der Bestimmungsgrenze sind nicht dargestellt. Dezimalzahlen unterhalb der Punktwolken geben Anteil der jeweiligen Messungen mit Konzentrationen größer der Bestimmungsgrenze in Prozent an. Ebenfalls angegeben ist die Anzahl der Bundesländer in denen Messungen zum jeweiligen Wirkstoff vorlagen (7 BL - 12 BL). Farbige, horizontale Linien zeigen Grenzwerte an: OGewV-UQN festgelegt in der Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer, 2016; EU-Kommissionsvorschlag- Proposal amendmend of Directive 2008/105/EC, 2022; UBA-Vorschlag und im KgM verwendete RAK s. Kapitel A.2. 126
Abbildung 53: Korrelation zwischen der aufsummierten Abwassermarker-Konzentration und der summierten Toxic Unit (TU_{sum}) in den Schöpfproben (blau) und den Ereignisproben (EDS, rot). Die Abwassermarker wurden mit dem Non-Target-Screening Verfahren gemessen und sind den Gruppen der Zuckerstoffe, Pharmazeutika und Korrosionsschutzmittel zuzuordnen (siehe

hierzu Kapitel 3.1.4.2, Liess et al. 2022). Sie zeigen aufgrund ihrer Verwendung Quellen von häuslichem Abwasser an. Die Ableitung der TU-Werte erfolgte auf Basis von LC_{50}-Werten der PPDB und ECOTOX-Datenbanken und summiert die gemessenen Konzentrationen dividiert durch den LC_{50}-Wert für eine Probe auf. 128

Abbildung 54: Korrelation von einzelnen Abwassermarker-Konzentrationen und der summierten Toxic Unit (TU_{sum}) für Schöpfproben (blau) und Ereignisproben (EDS, rot). 129

Abbildung 55: Korrelation der Konzentration mit der summierten Toxic Unit (TU_{sum}) von fünf Neonicotinoid-Wirkstoffen in den Schöpfproben (blau) und Ereignisproben (EDS, rot). 130

Abbildung 56: $SPEAR_{pesticides}$ in Abhängigkeit des logarithmierten maximalen Verhältnisses aus gemessener PSM-Wirkstoffkonzentration und der jeweiligen regulatorisch akzeptablen Konzentration (RAK_{max}) je Fließgewässer (n=101). Ein logarithmierter RAK_{max}-Wert von 0 bedeutet, dass das maximale Verhältnis aus gemessener Konzentration und RAK gleich 1 war. Ein Wert von 2 beschreibt hingegen eine Überschreitung des RAKs um den Faktor 100. Farblich unterschieden werden Fließgewässer mit und ohne RAK-Überschreitung sowie hinsichtlich ihres $SPEAR_{pesticides}$-Werts. Als „akzeptabel“ bezeichnete $SPEAR_{pesticides}$-Werte beinhalten die Klassen „Sehr gut“ und „Gut“, als „inakzeptabel“ bezeichnete $SPEAR_{pesticides}$-Werte beinhalten jene der Klassen „Mäßig“, „Unbefriedigend“ und „Schlecht“ (Liess et al. 2022). 131

Abbildung 57: Verteilung verschiedener Umweltparameter für die vier Kategorien (i) $SPEAR_{pesticides}$ akzeptabel bei RAK-Unterschreitung, (ii) $SPEAR_{pesticides}$ inakzeptabel trotz RAK-Unterschreitung, (iii) $SPEAR_{pesticides}$ akzeptabel trotz RAK-Überschreitung und (iv) $SPEAR_{pesticides}$ inakzeptabel bei RAK-Überschreitung. Signifikanztests (t-Test bei Normalverteilung, sonst Wilcoxon-Mann-Whitney-Test) zur Ermittlung statistisch signifikanter Unterschiede hinsichtlich der Umweltparameter wurden für die mit schwarzen Klammern versehenen Zweierpaare durchgeführt (kein *: $p > 0,05$; *: $p < 0,05$; ***: $p < 0,001$). Es werden nur Umweltparameter mit signifikanten Unterschieden dargestellt. 132

Abbildung 58: Verteilung der Messwerte des gelösten Sauerstoffs (links) und der Temperatur (rechts) der nicht-landwirtschaftlichen und landwirtschaftlichen Messstellen (landwirtschaftlicher Anteil > 20 %). Für die Auswertung wurden 14 Messstellen herangezogen. Die 101 Messstellen aus der Pilotstudie

2018/2019 sind zur Einordnung transparent im Hintergrund abgebildet. 136
Abbildung 59: Verteilung der Messwerte der mittleren pH-Werte an den nicht-landwirtschaftlichen und landwirtschaftlichen Messstellen. Für die Auswertung wurden 14 Messstellen herangezogen. Die 101 Messstellen aus der Pilotstudie sind zur Einordnung transparent im Hintergrund abgebildet. 137
Abbildung 60: Verteilung der Messwerte der Fließgeschwindigkeit an den nicht-landwirtschaftlichen und landwirtschaftlichen Messstellen. Für die Auswertung wurden 14 Messstellen herangezogen. Die 101 Messstellen aus der Pilotstudie sind zur Einordnung transparent im Hintergrund abgebildet. 138
Abbildung 61: Verteilung der gemessenen Nährstoffkonzentrationen von Nitrit, Nitrat, Ammonium und Ortho-Phosphat der nicht-landwirtschaftlichen und landwirtschaftlichen Messstellen nach Probenahmemethode. Die vertikale Linie Grafik gibt jeweils den Grenzwert nach OGewV an, welcher für einen guten Gewässerzustand nicht überschritten werden darf. In jeder Reihe auf der linken Seite sind die 101 Messstellen aus der Pilotstudie 2018/2019 und auf der rechten Seite die 14 Messstellen aus dem Jahr 2021 139
Abbildung 62: Verteilung der Haltesubstrate über die nicht-landwirtschaftlichen und landwirtschaftlichen Messstellen. Für die Auswertung wurden die 14 Messstellen aus dem Jahr 2021 herangezogen. Im Vergleich sind zusätzlich die 101 Messstellen der Pilotstudie aus den Jahren 2018 und 2019 transparent im Hintergrund abgebildet. 140
Abbildung 63: Verteilung der nicht-landwirtschaftlichen und landwirtschaftlichen Messstellen über die sieben Gewässerstrukturgüteklassen von unverändert (I) bis vollständig verändert (VII). Für die Auswertung wurden die 14 Messstellen aus dem Jahr 2021 herangezogen. Im Vergleich sind zusätzlich die 101 Messstellen der Pilotstudie aus den Jahren 2018 und 2019 abgebildet. 141
Abbildung 64: Prozentuale Wiederfindungsraten für die untersuchten Pyrethroide 147
Abbildung 65: Nachweishäufigkeiten der Neonicotinoide in Schöpf- und ereignisbasierten Proben in den Jahren 2018, 2019 und 2021. In dunkelblau/-rot ist angezeigt, wenn der Wirkstoff nicht mehr zugelassen war. 156
Abbildung 66: Verteilung der Neonicotinoidkonzentrationen in den Jahren 2018, 2019, 2021 157
Abbildung 67: Anteil der RAK-Überschreitungen durch Neonicotinoide pro Messstelle nach Jahr 158

Abbildung 68: Pyrethroid-Konzentrationen in Wasser, Suspension (Wasser inkl. Schwebstoffe) und Sediment. Die schwarzen Linien markieren die RAK (bzw. PNEC für das Biozid Permethrin). Die grauen Linien markieren die LOQ der Wasserkonzentrationen. Konzentrationen < LOQ sind in grau dargestellt. 159
Abbildung 69: Entwicklung des Inlandabsatzes von Pyrethroid-Wirkstoffen seit 2010 160
Abbildung 70: Faktoren der RAK-Überschreitung ausgewählter PSM-Wirkstoffe in den Proben der Monitoringkampagne 2021. Die Stoffauswahl umfasst die PSM mit den meisten RAK-Überschreitungen während der Pilotphase 2018/2019.....161
Abbildung 71: Verteilung der $SPEAR_{pesticides}$-Klassen der in 2021 beprobten Fließgewässerabschnitte. 4 der 14 Messstellen (hellgrau) wurden aufgrund von Austrocknung oder geringer Fließgeschwindigkeit im Zeitraum vor der MZB-Beprobung von der Auswertung ausgeschlossen. 162
Abbildung 72: Ackerflächen im Einflusskorridor einer Messstelle – Beispiel. Der Einflusskorridor erstreckt sich 3 km flussaufwärts der Messstelle, 500 m oder bis zur Einzugsgebietsgrenze zu beiden Gewässerseiten. 164
Abbildung 73: Lage der Maisfelder und ausgebrachte Mengen an Nicosulfuron und Foramsulfuron im hydrologischen Einzugsgebiet der Messstelle. 167
Abbildung 74: Zeitlicher Verlauf der im Einflusskorridor der gewählten Messstelle ausgebrachten Wirkstoffmengen und der in den ereignisbasierten Proben detektierten Gewässerkonzentrationen für die Wirkstoffe Nicosulfuron und Foramsulfuron 169
Abbildung 75: Zeitreihe der PSM-Anwendungen und Wirkstoffkonzentrationen am Beispiel von Nicosulfuron (A), Thiacloprid (B) und Tebuconazol (C) an ausgewählten Messstellen. Die Höhe der Säulen gibt die Menge einer PSM-Anwendung im Einflusskorridor (grau) bzw. die gemessene Wirkstoffkonzentration in den Schöpfproben (blau) und ereignisbasierten Proben (rot) an. 171
Abbildung 76: Zusammenhang zwischen Anwendungsmenge und Wirkstoffkonzentration in den ereignisbasierten Monitoring-Proben. Die Anwendungsmenge ist hier die Summe aller Anwendungen eines bestimmten Wirkstoffes innerhalb des jeweiligen Einflusskorridors vor Probenahme.....172
Abbildung 77: Einfluss der Zeit zwischen Anwendung und Probenahme sowie der Distanz zwischen Anwendungsfläche und Gewässer auf die gemessenen Wirkstoffkonzentrationen. Gezeigt werden nur Konzentrationen in ereignisbasierten Proben.....173

Abbildung 78: Einfluss der Löslichkeit und Mobilität der Stoffe auf die mittels Anwendungsmengen normierten Wirkstoffkonzentrationen (Wirkstoffkonzentration [µg/L] / Summe aller Anwendungsmengen vor Probenahme [µg]). Zur Ermittlung statistisch signifikanter Unterschiede zwischen den Klassen wurden Signifikanztests (Wilcoxon-Mann-Whitney-Test) durchgeführt (*: $p < 0,05$; ***: $p < 0,001$). Klassifizierung der Löslichkeit (>500 mg/L = hoch, 50-500 mg/L = mäßig, <50 mg/L= gering) und Mobilität (K_{oc} <75 L/kg = hoch, 75-500 L/kg = mäßig, >500 L/kg = gering) nach Lewis et al. 2016.....174

Abbildung 79: Beiträge der einzelnen Einflussparameter zur gesamten erklärten Varianz (R^2). Rote Kreise zeigen einen positiven (hohe Werte des Prädiktors gehen mit höheren Gewässerkonzentrationen einher), blaue Kreise einen negativen (hohe Werte des Prädiktors gehen mit niedrigen Gewässerkonzentrationen einher) Zusammenhang an. 174

Abbildung 80: Verteilung der im KgM gemessenen Wirkstoffkonzentrationen mit Angabe der PEC- und RAK-Überschreitungen. Ausgewählt wurden die 16 PSM mit den häufigsten RAK-Überschreitungen (nach Liess et al. 2021). 176

Abbildung 81: Marginale Effekte des Adsorptionskoeffizienten, der Hangneigung und der Gewässerrandstreifenbreite auf das Verhältnis von Konzentration/PEC. Die grauen Punkte zeigen die Konzentration/PEC-Verhältnisse in Abhängigkeit des jeweiligen Prädiktors. Bei den roten Punkten wurden die Einflüsse der zwei jeweils anderen Prädiktoren auf das Konzentration/PEC-Verhältnis mit dem Regressionsmodell herausgerechnet. Die rote Linie stellt die Regressionsgerade (mit Konfidenzintervall in grau) dar. Die grauen Linien stellen das 80%-Vorhersageintervall dar. 177

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Anteil der Wasserproben die keine ($RQ_{sum} \leq 1$), bzw. eine Überschreitung des RAKs ($RQ_{sum} > 1$) durch das Zusammenwirken mehrerer PSM-Wirkstoffe oder bereits durch eine Einzelsubstanz je nach Probenart (534 Schöpfproben, 327 ereignisbezogene Proben) aufwiesen. 66
Tabelle 2: Abkürzungsverzeichnis für den Wirkstoffkatalog....68
Tabelle 3: Kenn- und Analysewerte des PSM-Wirkstoffs Acetamiprid....68
Tabelle 4: Kenn- und Analysewerte des PSM-Wirkstoffs Azoxystrobin....71
Tabelle 5: Kenn- und Analysewerte des PSM-Wirkstoffs Clothianidin. 74
Tabelle 6: Kenn- und Analysewerte des PSM-Wirkstoffs Diflufenican. 77
Tabelle 7: Kenn- und Analysewerte des PSM-Wirkstoffs Dimethenamid-P. 81
Tabelle 8: Kenn- und Analysewerte des PSM-Wirkstoffs Fipronil....84
Tabelle 9: Kenn- und Analysewerte des PSM-Wirkstoffs Flufenacet.....87
Tabelle 10: Kenn- und Analysewerte des PSM-Wirkstoffs Foramsulfuron. 90
Tabelle 11: Kenn- und Analysewerte des PSM-Wirkstoffs Imidacloprid.....93
Tabelle 12: Kenn- und Analysewerte des PSM-Wirkstoffs Lenacil....97
Tabelle 13: Kenn- und Analysewerte des PSM-Wirkstoffs MCPA. 99
Tabelle 14: Kenn- und Analysewerte des PSM-Wirkstoffs Nicosulfuron. .102
Tabelle 15: Kenn- und Analysewerte des PSM-Wirkstoffs Pirimicarb. 105
Tabelle 16: Kenn- und Analysewerte des PSM-Wirkstoffs S-Metolachlor. 108
Tabelle 17: Kenn- und Analysewerte des PSM-Wirkstoffs Terbuthylazin. 111
Tabelle 18: Kenn- und Analysewerte des PSM-Metaboliten Terbuthylazin-desethyl-2-hydroxy. 115
Tabelle 19: Kenn- und Analysewerte des PSM-Wirkstoffs Thiacloprid.....116
Tabelle 20: Kenn- und Analysewerte des PSM-Wirkstoffs Thiamethoxam. 119
Tabelle 21: Kenn- und Analysewerte des PSM-Metaboliten Chlorthalonil R471811....122
Tabelle 22: Physikochemisches Profil der untersuchten Pyrethroide, modelliert mit der UFZ-ChemProp Software (UFZ Department für Ökologische Chemie 2019) 142
Tabelle 23: Extraktionsparameter der ASE (Accelerated Solvent Extraction) Methode, welche zur Extraktion der Schwebstoffe und Sedimente verwendet wurde. 143
Tabelle 24: Retentionszeiten und MRM-Übergänge (Vorläuferion, Produktion und Kollisionsenergie) für die untersuchten Pyrethroide. 144
Tabelle 25: TOC-Gehalt der Sedimentproben....145

Tabelle 26: TOC-Gehalt der Schwebstoffproben. Bei den leeren Feldern war die Schwebstoffmenge nicht ausreichend für eine TOC-Bestimmung (<1 mg Schwebstoff). 145
Tabelle 27: Instrumentelle und matrixbezogenen (Wasser) Nachweis- (NG) und Bestimmungsgrenzen (BG) für die untersuchten Pyrethroide 147
Tabelle 28: Instrumentelle und matrixbezogenen (Schwebstoffe) Nachweis- (NG) und Bestimmungsgrenzen (BG) für die untersuchten Pyrethroide 148
Tabelle 29: Instrumentelle und matrixbezogenen (Sediment) Nachweis- (NG) und Bestimmungsgrenzen (BG) für die untersuchten Pyrethroide 149
Tabelle 30: Verwendete Sammelraten der Pyrethroide für Sorbstars und PDMS-Folien 151
Tabelle 31: Instrumentelle und matrixbezogene (Wasser) Nachweis- (NG) und Bestimmungsgrenzen (BG) für die untersuchten Pyrethroide der PDMS-Folien 152
Tabelle 32: Instrumentelle und matrixbezogene (Wasser) Nachweis- (NG) und Bestimmungsgrenzen (BG) für die untersuchten Pyrethroide für die Sorbstars 152
Tabelle 33: Nachweis- (NG) und Bestimmungsgrenzen (BG) für die untersuchten Pyrethroide für die SPME-Messungen.....153
Tabelle 34: Zusammenfassung der Nachweise in den untersuchten Kompartimenten. Die Anzahl der Nachweise ist in % der Gesamtproben (n) angegeben, die absolute Anzahl der Nachweise ist in Klammern dahinter angegeben.....154
Tabelle 35: Übersicht über angewendete Pflanzenschutzmittel und deren Wirkstoffe für die Kultur Mais im Einflusskorridor der gewählten Messstelle im Jahr 2019 166
Tabelle 36: Im Kleingewässermonitoring auffällige Stoffe 2018/2019.....194
Tabelle 37: RAK-Überschreitungen und Konzentrationen 197
Tabelle 38: Gewässerrandstreifenbreiten (GRSB), -flächen und Böschungsneigung 203
Tabelle 39: Einzugsgebietsparameter 207
Tabelle 40: Landnutzung im Einflusskorridor der Messstellen 211
Tabelle 41: Messstellenübersicht: Einordnung der Fließgewässerabschnitte als landwirtschaftliche (LW) oder nicht-landwirtschaftliche (N-LW) Messstelle, Anzahl genommener Schöpf- und Ereignisproben sowie Angaben zur Einzugsgebietsgröße und zur Landnutzung 217
Tabelle 42: Messgrößen der aufgenommenen Umweltparametern: TU-Wert, Strukturgüte, Temperatur (T), Sauerstoffkonzentration (O_2), pH-Wert Fließgeschwindigkeit, Nährstoffkonzentrationen sowie $SPEAR_{pesticides}$ 218

Tabelle 43: Analytik der PSM-Wirkstoffe und Metabolite in der Target-Analyse: Substanzen, Nachweishäufigkeiten und Konzentrationen 219
Tabelle 44: Pyrethroid-Konzentrationen im Wasser an den jeweiligen Standorten im Vergleich zu den jeweiligen regulatorisch akzeptierten Konzentration. Alle Konzentrationen sind in ng pro Liter Wasser (ng/L) angegeben. 224
Tabelle 45: Pyrethroid-Konzentrationen in den Schwebstoffen an den jeweiligen Standorten. Die Konzentrationen sind in ng pro g Schwebstoff (ng/g) angegeben..... 225
Tabelle 46: Pyrethroid-Konzentrationen in den Schwebstoffen an den jeweiligen Standorten, normiert auf den Anteil an organischen Kohlenstoff (TOC). Die Konzentrationen sind in ng pro mg organischen Kohlenstoff (ng/mg TOC) angegeben. 227
Tabelle 47: Pyrethroid-Konzentrationen im Sediment an den jeweiligen Standorten, normiert auf die Sedimentmasse. Die Konzentrationen sind in ng pro g Sediment (ng/g) angegeben. 229
Tabelle 48: Pyrethroid-Konzentrationen im Sediment an den jeweiligen Standorten, normiert auf den Anteil an organischem Kohlenstoff (TOC). Die Konzentrationen sind in ng pro mg TOC (ng/mg TOC) angegeben..... 230
Tabelle 49: Bestimmte, zeitgemittelte Konzentrationswerte der untersuchten Pyrethroide für die PDMS-Folien in ng/L. Überschreitungen der RAK-Werte sind fett hervorgehoben. 231
Tabelle 50: Bestimmte, zeitgemittelte Konzentrationswerte der untersuchten Pyrethroide für die Sorbstars in pg/L. Es wurden keine RAK-Überschreitungen gemessen. Für Pyrehtrin konnten keine Messungen ausgewertet werden, n.b. =nicht bestimmbar. 234
Tabelle 51: Mittelwerte und Standardabweichungen der Aufwandmengen, behandelten Flächen und Anwendungshäufigkeiten nach PSM. Die Aufwandmenge gibt die pro Anwendung gemittelte Aufwandmenge an. Die behandelte Fläche bezieht sich auf den Flächenanteil, auf dem der Wirkstoff angewendet wurde, im Verhältnis zur Fläche des gesamten Einflusskorridors. Die Anwendungshäufigkeit beschreibt, wie oft ein Wirkstoff im Mittel auf derselben Fläche angewendet wurde. 237
Tabelle 52: Aufwandmengen und Anteile behandelter Flächen nach PSM und Kultur. Die Aufwandmenge gibt die pro Anwendung gemittelte Aufwandmenge an. Der Anteil behandelter Flächen beschreibt, auf wie vielen Flächen der jeweiligen Kultur der jeweilige Wirkstoff angewendet wurde. 239

Glossar

Verwendeter Begriff	Definition
AC_{field}	Field-based acceptable concentration, Grenzwert für Höchstkonzentrationen Invertebraten-toxischer Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe. Eine detailliertere Beschreibung befindet sich in Anhang A.1.
DT_{50}	Abbaugeschwindigkeit von PSM in der Umwelt; Halbwertszeit - Reduktion der ursprünglich vorhandenen Menge (Konzentration) um 50 %.
Einflusskorridor	Direktes Einzugsgebiet im Oberlauf einer Messstelle, welches sich bis 3 km flussaufwärts von der Messstelle und 500 m links und 500 m rechts vom Fließgewässer erstreckt. Für diesen Bereich wurden teils detailliertere Daten (z. B. der angebauten Feldkulturen) als für das gesamte hydrologische Einzugsgebiet erhoben. Im KgM-Abschlussbericht wurde hierfür der Begriff Pufferbereich verwendet.
Ereignisprobe (engl. EDS sample)	Während eines Regenereignisses entnommene Probe, welche bei Anstieg des Wasserpegels vom automatischen Probenehmer oder Flaschensammler genommen wird.
Gewässerrandstreifen	Der Gewässerrandstreifen ist eine Schutzzone zwischen einer agrarwirtschaftlichen Fläche und einem Gewässer. Der Randstreifen wurde mittels Satellitendaten bis 3 km oberhalb der Messstelle bestimmt. Die gemessene Entfernung reicht vom Gewässer bis zur Ackerfläche. Der Bewuchs der Randstreifen unterschied sich dabei von dem des Ackerfeldes und wurde unterschieden zwischen Gras, blühenden Bepflanzungen, Sträucher/Bäumen und Wald. In welchem Abstand zum Gewässer tatsächlich keine PSM angewendet wurden, konnte nicht festgestellt werden.
JD-UQN (engl. AA-EQS)	Zulässige Jahresdurchschnittskonzentrationen nach Wasserrahmenrichtlinie - Umweltqualitätsnorm (Annual Average - Environmental Quality Standards)
Kleingewässermonitoring (KgM)	Die pilothafte Umsetzung eines deutschlandweiten Monitorings, welches größtenteils auf den Ergebnissen des Forschungsvorhabens 2017 und Forschungsvorhabens 2018 basiert. Kleine Gewässer in der Agrarlandschaft wurden umfangreich auf eine Belastung mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen untersucht (Forschungsvorhaben 2018-2020, FKZ 3717634030, Liess et al. 2022).
Kleingewässermonitoring2 (KgM2)	Folgeprojekt des KgM-Projektes, welches sich mit der tiefergehenden Datenanalyse der Monitoringdaten befasst und in welchem ein weiteres Monitoring im Frühjahr und Sommer 2021 durchgeführt wurde (Forschungsvorhaben 2020-2022, Ergebnisse der Datenanalyse im vorliegenden Bericht).
LC_{50}	Mittlere Letalkonzentration, Konzentration, die zu einer Mortalität von 50 % der exponierten Organismen führt
Messstelle	Gewässerabschnitt eines Fließgewässers, an welchem Untersuchungen durchgeführt werden. An diesem Gewässerabschnitt werden Messinstrumente installiert sowie direkte Messungen vorgenommen.
NAP	Nach der europäischen Pflanzenschutz-Rahmenrichtline (2009/128/EG) im Jahr 2013 beschlossener Nationaler Aktionsplan

Verwendeter Begriff	Definition
	zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP). Demnach verpflichten sich Bund und Länder zu Maßnahmen, die zur Reduzierung der aus Anwendung von PSM resultierenden Risiken und Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit und Umwelt führen.
NAP-bezogene Forschungsvorhaben mit Bezug zum KgM	Ein Ziel des NAP war es, den Belastungszustand von kleinen Gewässern in der Agrarlandschaft zu erfassen. Hierfür wurden verschiedene Forschungsvorhaben durchgeführt. Forschungsvorhaben 2017 befasste sich mit der Datenlage zum Belastungszustand im Rahmen der behördlichen WRRL-Beprobung (FKZ 3714674041, Brinke et al. 2017). Forschungsvorhaben 2019 entwickelte ein Monitoringkonzept, mit dessen Hilfe eine repräsentative, deutschlandweite Gewässeruntersuchung durchgeführt werden sollte (FKZ 3714674042, Wick et al. 2019).
PEC	Die im Rahmen des Zulassungsverfahrens vorhergesagte Konzentration eines Wirkstoffs, die nach bestimmter Anwendung eines Pflanzenschutzmittels in der Umwelt erwartet wird (Predicted Environmental Concentration). Mithilfe von Simulationsmodellen wird für jede Verwendung prospektiv abgeschätzt, welche Konzentration des Wirkstoffs in diesem Fall in angrenzenden Oberflächengewässern zu erwarten ist. Grundlage sind Expositionsszenarien, die realistische Bedingungen bei der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln abbilden sollen.
RAK	Die regulatorische akzeptable Konzentration wird im Rahmen des Zulassungsverfahrens eines Pflanzenschutzmittels abgeleitet und soll einen Grenzwert darstellen, bei dessen Überschreitung inakzeptable Effekte auf die Umwelt nicht mehr ausgeschlossen werden können. Aus Effektkonzentrationen von Stellvertreterorganismen in Laborstudien und EU-weit abgestimmten Sicherheitsfaktoren wird die maximale, regulatorisch akzeptable Konzentration für jeden Wirkstoff im Gewässer berechnet.
Regenereignis und Pestizideintrag	Ein Ziel des KgM-Projektes war die Erfassung der Belastungsspitzen von PSM-Wirkstoffen, welche infolge von Einträgen durch Oberflächenabfluss nach Regenereignissen in den Gewässern auftreten. Aus Erfahrungen und Recherchen wurden Niederschläge als Regenereignis betrachtet, wenn diese ca. 10 mm/Tag entsprachen. Diese Intensität tritt regelmäßig auf und ist somit bezogen auf ein Jahr kein seltenes Starkregenereignis.
Schöpfprobe (engl. Grab Sample)	Art der Wasserprobenahme, wie sie auch nach Wasserrahmenrichtlinie im behördlichen Monitoring stattfindet. Diese wurde in der viermonatigen Gewässeruntersuchung zu vorher festgelegten Terminen im dreiwöchigen Rhythmus und wetterunabhängig genommen.
$SPEAR_{pesticides}$	$SPEAR_{pesticides}$ (SPEcies At Risk - Pesticides) ist ein Bioindikator zur Anzeige von PSM-Belastung und ökologischen Effekten in Fließgewässern. Die Artenzusammensetzung des Makrozoobenthos wird von der PSM-Belastung geprägt: Je höher die Belastung, desto geringer der Anteil sensitiver Arten. Diesen Zusammenhang nutzt der Bioindikator $SPEAR_{pesticides}$. Der Indikator basiert dabei auf einem

Verwendeter Begriff	Definition
	merkmalsbasierten Konzept und sensitive Arten werden anhand von Artmerkmalen (Physiologie, Lebenszyklus, Verhalten) bestimmt.
TU	Mit der Toxic Unit (deutsch: Toxische Einheit) kann die Konzentration eines Stoffes in eine geschätzte Toxizität umgewandelt werden. Dies geschieht durch Normierung der Konzentrationen mittels meist experimentell erhobenen und in Datenbanken gesammelten Toxizitätsdaten. Mithilfe der TU können über die Toxizität einzelner Stoffe hinaus auch die Mischungstoxizität von Wasserproben oder die Belastung an Messstellen abgeschätzt und eingeordnet werden (Kapitel 2.6 in Liess et al. 2022).
ZHK-UQN (engl. MAC-EQS)	Zulässige Höchstkonzentrationen nach Wasserrahmenrichtlinie - Umweltqualitätsnorm (Maximum Acceptable Concentration - Environmental Quality Standards)

Abkürzungsverzeichnis

APCI	Atmospheric Pressure Chemical Ionisation
BG	Bestimmungsgrenze
DT_{50}	Halbwertszeit
EI	Elektronenionisationsquelle
FKZ	Forschungskennzahl
GRS	Gewässerrandstreifen
KgM	Kleingewässermonitoring
LC_{50}	Mittlere Letalkonzentration
MZB	Makrozoobenthos
NAP	Nationaler Aktionsplan zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln
NCI	Negative Chemical Ionisation
NG	Nachweisgrenze
PEC	Predicted Environmental Concentration
PNEC	Predicted No Effect Concentration
PSM	Pflanzenschutzmittel
RAK	Regulatorisch Akzeptable Konzentration
RMM	Risikominderungsmaßnahme
RQ	Risk Quotient
$SPEAR_{pesticides}$	SPEcies At Risk - Pesticides
TOC	Total Organic Carbon
TU	Toxic Unit
UBA	Umweltbundesamt
UFZ	Umweltforschungszentrum der Helmholtz-Gemeinschaft
UQN	Umweltqualitätsnorm
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie

Zusammenfassung

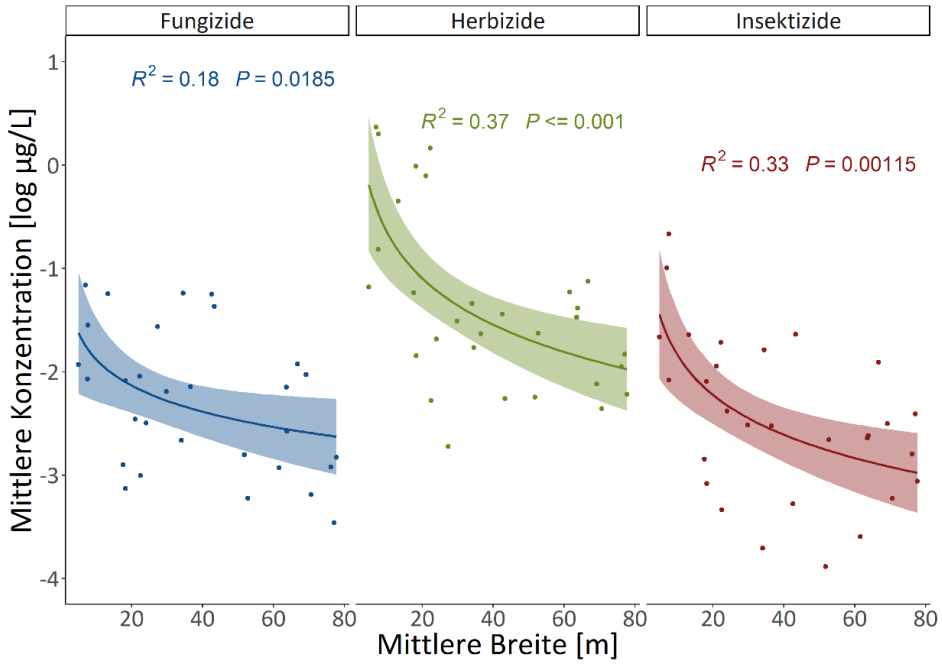
1. Ausgangssituation und Ziele

In 2018 und 2019 erfolgten die Messkampagnen der Kleingewässermonitoring-Pilotstudie „Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen“ (KgM, FKZ 3717634030). Es wurde sowohl die chemische Belastung als auch der biologische Zustand von 124 Fließgewässerabschnitten untersucht (Liess et al. 2022). Die umfangreiche Datenerhebung sowie die Projektergebnisse der Untersuchung ermöglichen eine Vielzahl von Auswertungen, die innerhalb der Pilotstudie nicht abschließend bearbeitet werden konnten. Das hier präsentierte Vorhaben „Belastung von kleinen Gewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Datenanalyse zur Pilotstudie Kleingewässermonitoring 2018/2019“ befasst sich daher mit der vertieften Datenanalyse der Monitoring-Ergebnisse. Zur Klärung weiterer offener Fragen wurde im Frühjahr 2021 eine ergänzende Monitoringkampagne durchgeführt.

2. Expositionstreiber und Risikominderungsmaßnahmen

Bei der Untersuchung von expositionstreibenden Einzugsgebietscharakteristika und der Wirkung von Risikominderungsmaßnahmen zeigten sich bei Niederschlagsereignissen >25 mm/d ein deutlicher Einfluss des Umfangs an zeitweise wasserführenden Gräben im Einflussbereich der Messstelle sowie der Breite der Gewässerrandstreifen auf die PSM-Konzentrationen im Gewässer (Kapitel 2.2.2). Andere Faktoren wie Hangneigung, Landnutzung oder Vegetationsbedeckung hatten einen untergeordneten Einfluss. Zeitweise wasserführende Gräben zwischen den Ackerflächen, welche in das beprobte Gewässer entwässern, erhöhen den PSM-Eintrag signifikant (R^2 = 0,31), während die mittlere Breite des Gewässerrandstreifens statistisch den wichtigsten eintragsreduzierenden Parameter (R^2 = 0,38, Vormeier et al. 2023b) darstellt.

Korrelation der mittleren Gewässerrandstreifen-Breite und der mittleren PSM-Konzentration in Ereignisproben mit mehr als 25 mm Niederschlag (siehe Abbildung 10)



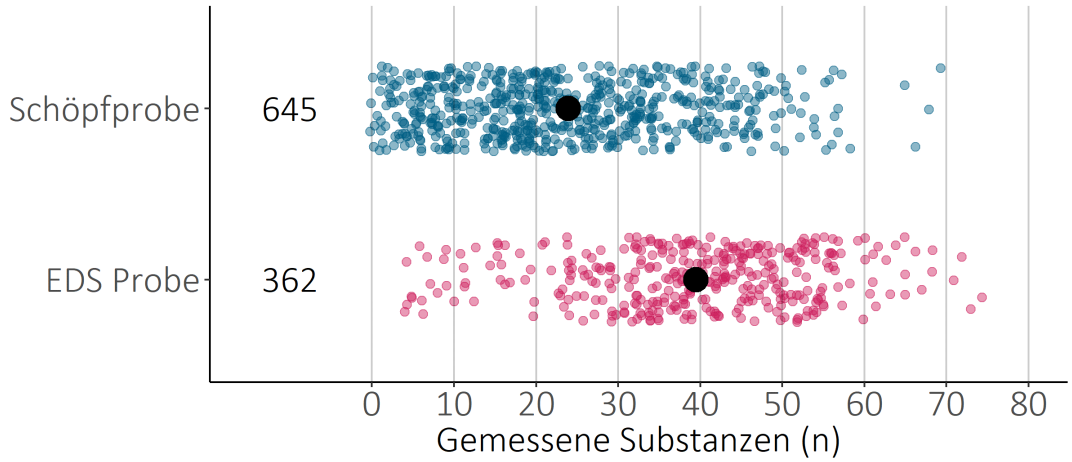
Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

Dies weist darauf hin, dass ein relevanter Anteil des Eintrags nach PSM-Anwendungen über Oberflächenabfluss stattfindet. Weniger mobile Stoffe werden dabei besser vom Randstreifen zurückgehalten als mobile Substanzen. Aus dem Zusammenhang der Gewässerrandstreifenbreite und den PSM-Konzentrationen und unter Einbezug von PSM-Grenzwerten konnten für aquatische Organismen voraussichtlich protektive Gewässerrandstreifenbreiten hergeleitet werden.

3. Mischungstoxizität

Die Analysen zur Abschätzung der Mischungstoxizität durch zeitgleich in den Wasserproben vorhandene PSM-Wirkstoffe legen unter Annahme der Konzentrations-Additivität nahe, dass trotz einer hohen Anzahl von durchschnittlich 17 (Schöpfproben) bzw. 31 (Ereignisproben) detektierten Wirkstoffen pro Probe meist nur eine oder einige wenige davon wesentlich zur Gesamttoxizität der Wasserprobe beitragen (Kapitel 2.2.4).

Anzahl der gemessenen PSM-Wirkstoffe in den Schöpfproben (blau, n = 534) und den ereignisbezogenen Proben (rot, n = 327) (siehe Abbildung 15)



Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

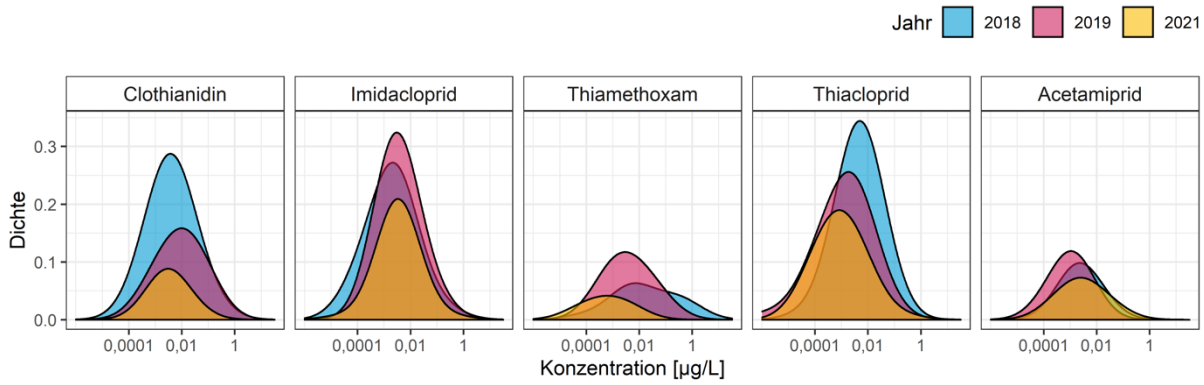
Dies spiegelt sich auch in der Art der Überschreitung der regulatorisch akzeptablen Konzentrationen (RAK) wider: Überschreitungen in den Wasserproben sind mehrheitlich (je nach Organismengruppe 50 bis 77 %) auf einzelne PSM-Wirkstoffe statt auf das zeitgleiche Vorhandensein mehrerer Wirkstoffe und ein Überschreiten in Kombination zurückzuführen. Insbesondere für Invertebraten wurde ein hohes Risiko durch Konzentrationen einzelner PSM-Wirkstoffe festgestellt, wohingegen für Photoautotrophe und Fische ein niedrigeres und weniger Einzelstoff-dominiertes Risiko ermittelt wurde. Potentiell synergistische Wirkweisen zwischen PSM-Wirkstoffen in der Umwelt wurden durch diesen additiven Ansatz allerdings nicht berücksichtigt.

4. Ergebnisse der Monitoringkampagne 2021

Im Jahr 2021 wurden 14 Messstellen auf die Belastung durch Neonicotinoide hin untersucht, von denen mehrere Stoffe inzwischen verboten wurden (Kapitel 3.2.1.1). Weiterhin sollte der Einsatz möglicher Ersatzprodukte mit insektizider Wirkung identifiziert werden. Hierfür wurden Wirkstoffe der stark hydrophoben Pyrethroide in das untersuchte Stoffspektrum aufgenommen, welche aufgrund der analytischen Herausforderungen in der Pilotstudie nicht quantifiziert wurden (Kapitel 3.2.1.2). Es konnte gezeigt werden, dass die Belastung kleiner

Gewässer durch Neonicotinoide, trotz weiterhin auftretender RAK-Überschreitungen, seit 2018/2019 insgesamt abgenommen hat. In 2021 machten hingegen Pyrethroide als mögliche insektizide Ersatzstoffe einen Großteil der Toxizität in den ereignisbezogenen Proben aus.

Verteilung der Neonicotinoidkonzentrationen in den Jahren 2018, 2019, 2021 (siehe Abbildung 66)

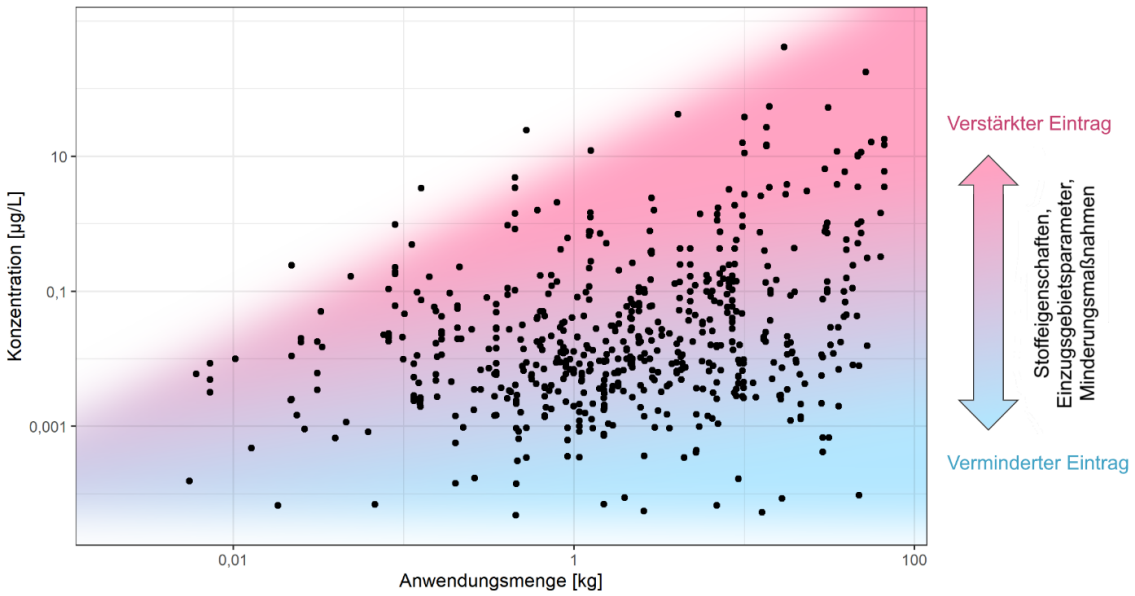


Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ

5. Machbarkeitsstudie zur Analyse von PSM-Anwendungsdaten

Im Rahmen einer Machbarkeitsstudie wurden PSM-Anwendungsdaten aus den direkten Einflusskorridoren von 12 Messstellen ausgewertet (Kapitel 4). Es zeigt sich eine signifikante Korrelation zwischen den PSM-Anwendungen auf den landwirtschaftlichen Flächen und den gemessenen Wirkstoffkonzentrationen in den angrenzenden Gewässern, stark beeinflusst von den substanzspezifischen Stoffeigenschaften und verschiedenen Einzugsgebietscharakteristika (R^2 multipler Regression = 0,63). Die Ergebnisse zeigen, dass Einträge von den landwirtschaftlichen Flächen im angenommenen direkten Einflusskorridor der Messstelle die bestimmende Quelle für den Eintrag von PSM-Rückständen in die untersuchten Gewässer sind. Außerdem konnten mithilfe der Daten zu Anwendungsmengen und -zeitpunkten weitere Parameter, die das Risiko eines Eintrags in die Gewässer erhöhen, identifiziert werden.

Zusammenhang zwischen PSM-Anwendungsmenge und Wirkstoffkonzentration in ereignisbasierten Monitoring-Proben (siehe Abbildung 76)



Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ

6. Rückschlüsse für Monitoring, Risikobewertung und Risikomanagement

Mögliche Gründe für die im Kleingewässermonitoring aufgezeigten Überschreitungen der in der Zulassung vorhergesagten Konzentrationen (predicted environmental concentrations, PEC) sowie mögliche Rückschlüsse für Monitoring und Regulierung von PSM wurden bereits im Abschlussbericht der Pilotstudie dargestellt und im Kapitel „Einordnung der Ergebnisse der Pilotstudie durch das Umweltbundesamt“ (Liess et al. 2022) durch das Umweltbundesamt eingeordnet.

Aus den detaillierteren Analysen dieses Berichtes können weitere Rückschlüsse für Monitoring, Zulassung und Risikomanagement gezogen werden (Kapitel 5).

Rückschlüsse für das Monitoring von PSM:

- Zur Erfassung von PSM-Einträgen über Oberflächenabfluss ist eine ereignisbezogene Probenahme, wie im Kleingewässermonitoring angewendet, notwendig.
- Kleine Gewässer in der Agrarlandschaft sollten verstärkt im behördlichen Monitoring beprobt und gezielt ausgewertet werden, da diese diffusen Einträgen von PSM von landwirtschaftlich genutzten Flächen in besonderem Maße ausgesetzt sind.
- Der Probenahmezeitraum sollte die Saisonalität der PSM-Anwendungen berücksichtigen.
- Eine kontinuierliche Anpassung des Analysespektrums an die tatsächlich zum Einsatz kommenden PSM-Wirkstoffe ist unbedingt erforderlich, um den Belastungszustand von Oberflächengewässern beurteilen zu können.
- Pyrethroide tragen in 2021, nach der Reduzierung der Neonicotinoidanwendung, zu einem beträchtlichen Teil der Gesamtbelastung mit PSM-Rückständen in kleinen Gewässern bei, werden allerdings auf Grund von Schwierigkeiten bei der Analytik bisher kaum untersucht. Es müssen Wege gefunden werden, wie Pyrethroide in ein einheitliches Routinemonitoring aufgenommen werden können.
- Nur ein regel- bzw. turnusmäßiges ereignisbezogenes Monitoring kleiner Agrargewässer kann Veränderungen des Belastungszustands z.B. infolge eines veränderten PSM-Einsatzes und Risikomanagements abbilden und damit als Trendindikator dienen.
- Zur Beurteilung des Einflusses der PSM-Belastung auf den ökologischen Zustand wird eine Beprobung der Makrozoobenthos-Gemeinschaften im Juni, zum Ende der Hauptanwendungsperiode, empfohlen.
- Der Bioindikator $SPEAR_{pesticides}$ eignet sich zur Abschätzung der ökologischen Wirkung von PSM-Belastungsspitzen auf die Makrozoobenthos-Gemeinschaften. Er stellt die bisher einzige Möglichkeit dar, die regulatorischen Grenzwerte in Bezug auf insektizid wirkende Substanzen zu validieren. Er ist daher für die Durchführung eines retrospektiven Nach-Zulassungs-Monitorings notwendig. Weiterhin kann der $SPEAR_{pesticides}$ für eine prospektive Abschätzung des aquatischen Risikos einzelner Substanzen in Verbindung mit ihrer jeweiligen LC_{50} eingesetzt werden.
- Nur durch ein räumlich und zeitlich zusammengeführtes chemisches und biologisches Monitoring lassen sich die ökologischen Auswirkungen eines veränderten PSM-Einsatzes bzw. Risikomanagements auf aquatische Organismen beurteilen.

Rückschlüsse für die Risikobewertung und das Risikomanagement von PSM

- Im Vergleich zu Laborversuchen mit Stellvertreterorganismen, ist unter Freilandbedingungen die Sensibilität der aquatischen Organismen gegenüber PSM-Wirkstoffen erhöht.
- Effekte im Freiland treten schon in Konzentrationsbereichen auf, in denen sie gemäß Risikobewertung im Rahmen der Zulassung in den meisten Fällen nicht erwartet wurden. So liegt der AC_{field} (Field-based acceptable concentration, siehe Kapitel A.1) um den Faktor 2000 unterhalb der akuten LC_{50} der jeweiligen Substanz. Hier muss geprüft werden, inwieweit dies in der Risikobewertung in Zukunft besser berücksichtigt werden kann.
- Die Auswertungen der PSM-Anwendungsdaten zeigen, dass die Menge der auf landwirtschaftlichen Flächen ausgebrachten PSM, die Entfernung der behandelten Flächen zum Gewässer, der Anwendungszeitpunkt sowie die Stoffeigenschaften die PSM-Belastung der Gewässer maßgeblich beeinflussen.
- Die PSM-Aufzeichnungen erlauben auf Basis der derzeitigen Dokumentationsweise keine Rückschlüsse auf mit dem Saatgut ausgebrachte PSM (Beizen) sowie angewendete Risikomanagementmaßnahmen (da es z.T. verschiedene Optionen des Managements gibt, z.B. entweder bewachsender Randstreifen oder Mulchsaat). Um mögliche Einträge aus Beizen in die Gewässer sowie die Effektivität verschiedener Risikominderungsmaßnahmen überprüfen zu können, bedarf es einer Aufzeichnung dieser Informationen.
- Gewässerrandstreifen stellen eine sinnvolle Maßnahme zur Minderung des PSM-Eintrags, insbesondere für gering mobile Stoffe, dar. Aus den Analysen lässt sich eine für aquatische Organismen protektive Gewässerrandstreifenbereite von mindestens 18 m ableiten.

Summary

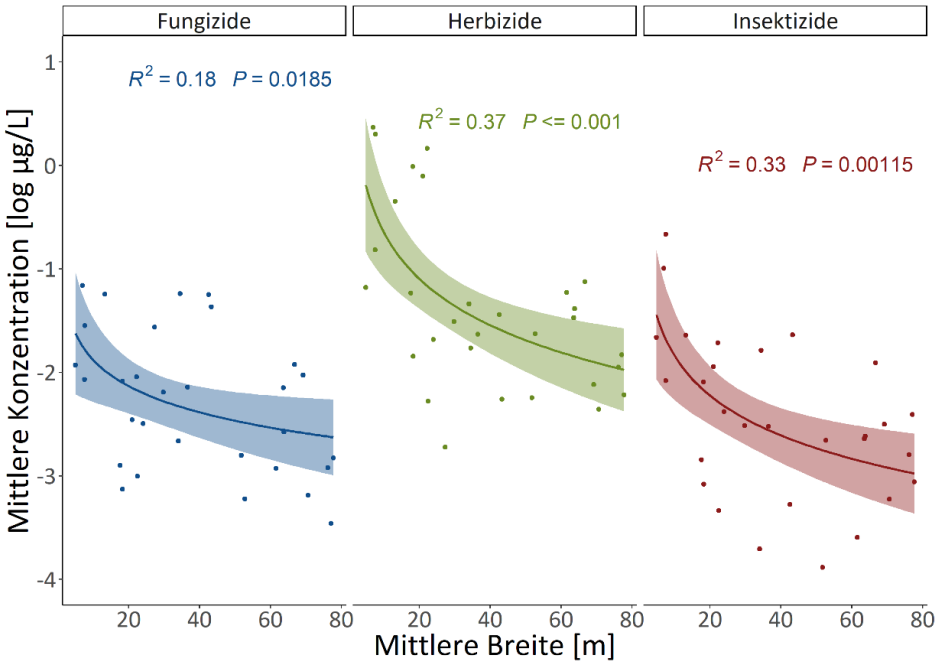
1. Situation and objectives

In 2018 and 2019, the monitoring campaigns of the Kleingewässermonitoring project "Implementation of the National Action Plan for the Sustainable Use of Plant Protection Products (NAP) - Pilot study to determine the pollution of small water bodies in the agricultural landscape with plant protection product residues" (KgM, FKZ 3717634030) were carried out. At 124 stream sections the chemical and biological status were determined (Liess et al. 2022). The extensive data collection as well as the project results of the investigation enabled a variety of evaluations that could not be conclusively addressed in the previous projects scope. The project "Pollution of small water bodies in the agricultural landscape with pesticide residues - data analysis on the pilot study small water body monitoring 2018/2019" is therefore focused on the extended data analysis of the existing monitoring results, and complemented by a further monitoring campaign in spring 2021.

2. Exposure drivers and risk mitigation measures

The investigation of exposure-driving catchment characteristics and the effect of mitigation measures showed a clear influence of the number of intermittent ditches and the width of vegetated buffer strips on the pesticide concentrations in the water body for precipitation events >25 mm/d (Chapter 2.2.2). Other factors, such as slope, land use, and vegetation cover had little influence. Intermittent ditches within croplands draining into the sampled streams increased pesticide inputs (R^2 = 0.31). The mean width of the vegetated buffer strip is the most important parameter (R^2 = 0.38, Vormeier et al. 2023b), which reduces the pesticide input.

Correlation of mean vegetated buffer strip width and mean pesticide concentration in event samples with more than 25 mm of precipitation (see Abbildung 10)



Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

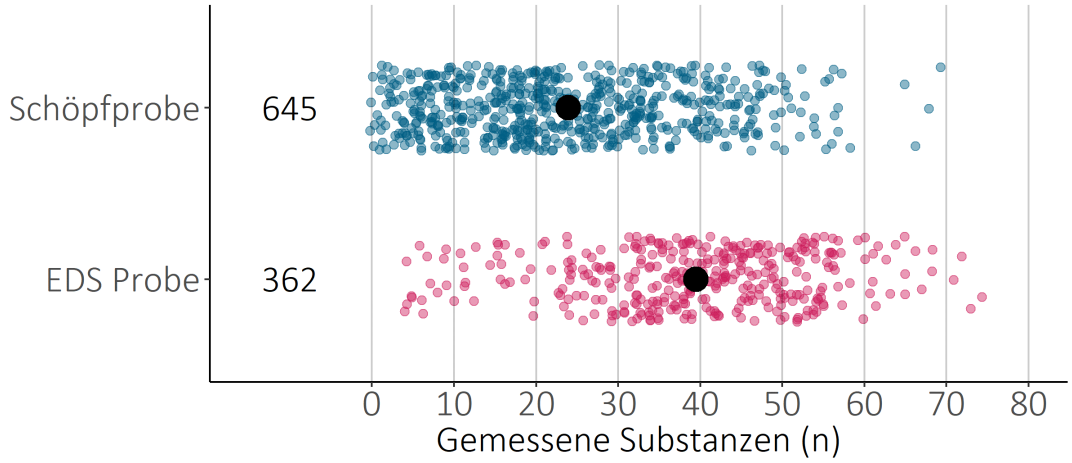
This finding indicates that a relevant part of the pesticide input takes place via surface runoff. Low mobile substances are better retained by the buffer strip than mobile substances. From the correlation of the buffer strip width and the pesticide concentrations and with the inclusion of

pesticide concentration thresholds, it was possible to calculate protective buffer strip widths for aquatic organisms.

3. Mixture toxicity

The analyses of the mixture toxicity due to pesticides occurring simultaneously in the water suggest, that despite a high average number of 17 (scoop samples) and 31 (event samples) detected active substances per sample, assuming concentration additivity, only one to a few of them contribute significantly to the total toxicity of the water sample (Chapter 2.2.4).

Number of measured pesticides in the grab samples (blue, n = 534) and the event-driven samples (red, n = 327) (see Abbildung 15).



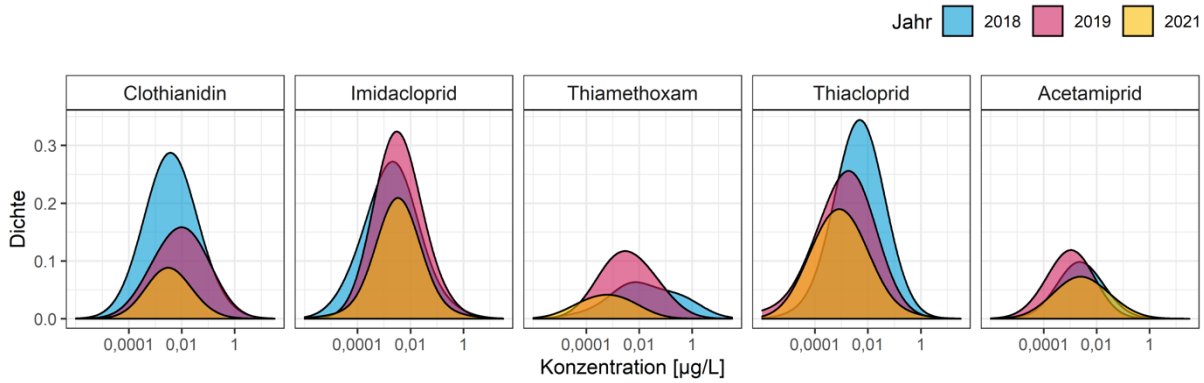
Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

This is also reflected in the exceedance of the RACs, where exceedances in the water samples are mostly (depending on the organism group 50 to 77 %) attributable to individual active substances rather than to the simultaneous occurrence of several active substances and an exceedance due to mixture toxicity. This was especially observed for invertebrates. In comparison, for photoautotrophs and fish a lower and less single substance-dominated risk was determined. However, this approach does not take into account potential synergistic effects between pesticides in the environment.

4. Results of the 2021 monitoring campaign

In 2021, 14 monitoring sites were investigated for exposure of neonicotinoids, of which several substances have since been banned (Chapter 3.2.1.1). Furthermore, the use of substances that present potential substitutes for the neonicotinoids was to be identified. For this purpose, active ingredients of the strongly hydrophobic pyrethroids were included in the investigated substance spectrum, which were not quantified in the pilot study due to analytical challenges (Chapter 3.2.1.2). It was shown that exposure of neonicotinoids in 2021, despite RAK exceedances, has decreased overall since 2018/2019. Instead, pyrethroids, as potential insecticidal substitutes, accounted for a large share of the toxicity in the event-driven samples in 2021.

Density distribution of neonicotinoid concentrations in 2018, 2019, 2021 (see Abbildung 66)

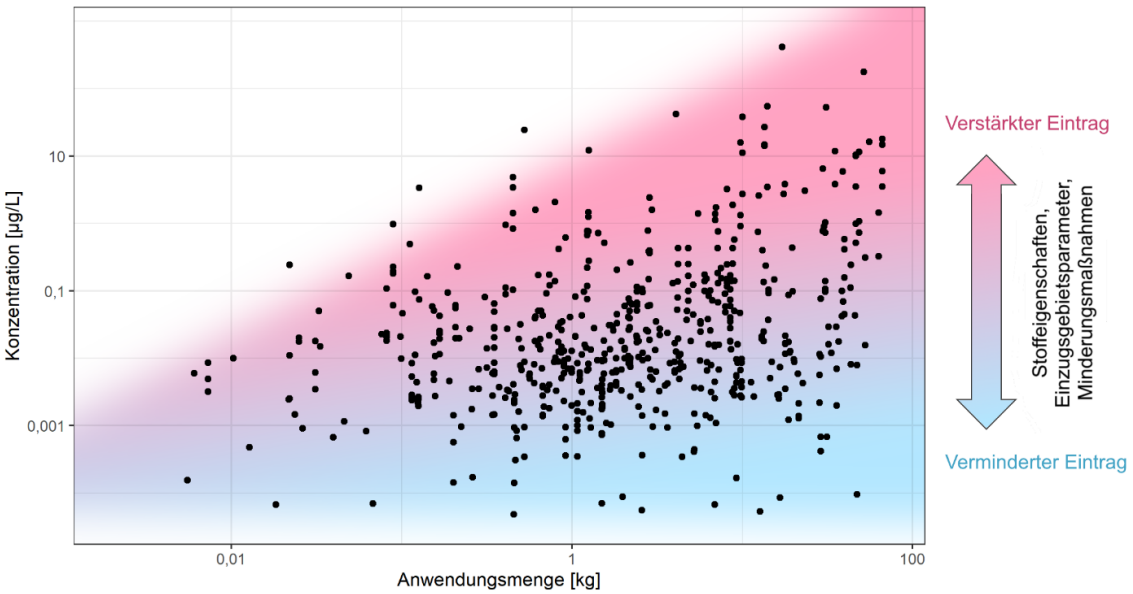


Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ

5. Feasibility study for the analysis of PPP application data

In the scope of a feasibility study, PPP application data from the direct impact corridors of 12 monitoring sites were evaluated (Chapter 4). A significant correlation was found between PPP applications on agricultural areas and measured active ingredient concentrations in adjacent water bodies, strongly influenced by substance-specific chemical properties and various catchment characteristics (R^2 multiple regression = 0.63). The findings indicate that inputs from these agricultural areas are the dominant source of pesticide inputs to the water bodies studied. In addition, using the data on use quantity and time, further parameters that increase the risk of input into water bodies were identified.

Relationship between pesticide amount applied and concentration in event-based monitoring samples (see Abbildung 76)



Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ

6. Conclusions for monitoring, risk assessment and risk management.

Possible reasons for the exceedances of the concentrations predicted in the approval (predicted environmental concentrations, PEC) shown in the small water monitoring as well as possible

conclusions for monitoring and regulation of PPPs were already presented in the final report of the pilot study and classified by the German Environment Agency in the chapter "Einordnung der Ergebnisse der Pilotstudie durch das Umweltbundesamt" (Liess et al. 2022).

Based on the more detailed analyses in this report, further conclusions can be drawn for monitoring, licensing, and risk management (Chapter 5).

Conclusions for monitoring of PPPs:

- Event-based sampling, as used in the Kleingewässermonitoring project, is necessary to record pesticide inputs via surface runoff.
- In official monitoring, small water bodies in the agricultural landscape should be increasingly sampled and specifically evaluated, since they are particularly exposed to diffuse inputs of pesticides from agricultural areas.
- The sampling period should take into account the seasonality of PPP applications.
- Continuous adaptation of the analytical spectrum to the PPP active substances actually used is essential in order to be able to assess the pollution status of surface waters.
- After the reduction of neonicotinoid applications, in 2021 pyrethroids contribute to a substantial part of the total pesticide toxicity in small water bodies. However, due to analytical difficulties, they have hardly been investigated so far. Ways need to be found to include pyrethroids in an uniform routine monitoring.
- Only regular event-based monitoring of small agricultural waters can depict changes in the pollution status, e.g. as a result of changes in PPP use and risk management, and thus function as a trend indicator.
- To assess the influence of PPP exposure on ecological status, sampling of macrozoobenthos communities in June, at the end of the main application period, is recommended.
- The $SPEAR_{pesticides}$ bioindicator is suitable for estimating the ecological effect of pesticide exposure peaks on macrozoobenthos communities. So far, it is the only possibility to validate regulatory limits with respect to insecticidally active substances. Therefore, $SPEAR_{pesticides}$ is necessary for conducting retrospective post-regulatory monitoring. Furthermore, the indicator can be used for a prospective estimation of the aquatic risk of individual substances in conjunction with their respective LC_{50}.
- Only by combining chemical and biological monitoring over space and time the ecological effects of a change in PPP use or in risk management on aquatic organisms can be assessed.

Conclusions for risk assessment and risk management of PPPs.

- Compared to laboratory experiments with representative organisms, under field conditions the sensitivity of aquatic organisms to pesticides is increased.
- Effects in the field already occur in concentration ranges in which they were not expected in most cases according to the risk assessment as part of the authorization. As an example, the AC_{field} (field-based acceptable concentration, see Chapter A.1) is 2000 times lower than the acute LC_{50} of the respective substance. It must be evaluated how this can be better taken into account in future risk assessment.

- The analyses of the PPP application data show that the amount of PPP applied on agricultural areas, the distance of the treated areas to the water body, the time of application as well as the substance properties significantly influence the pesticide contamination of the water bodies.
- Based on the current documentation procedure, the PPP application records do not allow any conclusions to be drawn about PPPs applied with the seeds (dressed seeds) and the risk mitigation measures applied (as there are sometimes various management options, e.g. either vegetated buffer strips or mulch drilling). To be able to assess possible inputs from seed dressings into water bodies or to evaluate the effectiveness of different risk mitigation measures, a record of this further information is needed.
- Vegetated buffer strips are an effective measure for reducing pesticide inputs, especially for low-mobility substances. The analyses indicate a minimum buffer strip width of 18 m which is protective for aquatic organisms.

1 Einleitung

1.1 Ausgangssituation

Kleine Fließgewässer werden durch Pflanzenschutzmittel-Rückstände belastet, die von ackerlandwirtschaftlich genutzten Flächen im Einzugsgebiet eingetragen werden. Dabei machen kleine Fließgewässer in Deutschland den Großteil der Fließstrecke aus (BfN 2021) und stellen als Zuflüsse der mittleren und großen Fließgewässer eine wichtige Rolle für den Wasserhaushalt sowie den Erhalt der Biodiversität dar. Die Hälfte der Gesamtfläche Deutschlands wird landwirtschaftlich genutzt und stellt somit eine potentielle Gefährdung der Gewässer durch landwirtschaftliche Belastungen dar. Ein Eintrag von Pflanzenschutzmitteln (PSM) in Gewässer erfolgt neben einer Abdrift während der Applikation vor allem über Drainagen-Systeme und Oberflächenabfluss (Liess und Schulz 1999; Huber et al. 2000; Münze et al. 2017). Bei Letzteren werden die auf die Kulturen aufgebrachten Pflanzenschutzmitteln während Niederschlägen abgeschwemmt. Die Folgen für die Gewässerökologie sind erheblich. Aquatische Lebewesen oder auch Lebewesen, die nur einen Teil ihrer Entwicklung im Gewässer verbringen, werden beeinträchtigt oder verschwinden vollständig aus den entsprechenden Gewässern. In diversen Studien konnte gezeigt werden, dass besonders agrargeprägte Fließgewässer von einer Belastung mit PSM und damit einhergehend ökologischen Folgen betroffen sind (z. B. Liess und Von der Ohe 2005; Stehle und Schulz 2015, Liess et al. 2021).

Um eine Gefährdung durch PSM prospektiv möglichst auszuschließen, durchlaufen PSM-Wirkstoffe zunächst ein Genehmigungsverfahren auf EU-Ebene, bevor PSM-Produkte mit die diese Wirkstoffe enthalten national zugelassen werden. Für die Umweltrisikobewertung für jede einzelne beantragte Verwendung eines PSM gegen einen bestimmten Schaderreger in einer Kultur ist in Deutschland das Umweltbundamt (UBA) zuständig. Um das Risiko für die Gewässergemeinschaft abzuleiten werden die erwartbaren Konzentrationen in Gewässern abgeschätzt und mit den möglichen Auswirkungen auf die Gewässerorganismen verglichen. Die erwartbaren Umweltkonzentrationen in den Gewässern (predicted environmental concentration, PEC, siehe Glossar) werden mittels Simulationsmodellen abgeschätzt, welche die Eintrittspfade Drift, Drainage oder Oberflächenabfluss berücksichtigen. Zur Abschätzung des Risikos für die Gewässergemeinschaft werden aus Laborstudien bekannte Effektkonzentrationen von Stellvertreterorganismen herangezogen. Diese werden mit EU-weiten Sicherheitsfaktoren verrechnet. Diese Regulatorisch Akzeptable Konzentration (RAK) gibt für jeden PSM-Wirkstoff die Konzentration an, unterhalb welcher mit keinen unakzeptablen ökologischen Auswirkungen gerechnet wird. Für die Zulassung des PSM muss die erwartbare Umweltkonzentration unterhalb der Regulatorisch Akzeptablen Konzentration liegen (PEC < RAK). Ist dies nicht der Fall, müssen mittels geeigneten Risikominderungsmaßnahmen (RMM) die erwartbare Umweltkonzentration reduziert werden. Diese RMM sind mit konkreten Vorgaben bei der Verwendung des PSM verbunden und umfassen z. B. Gewässerrandstreifen (PEC + RMM < RAK). Ist die erwartbare Umweltkonzentration trotz RMM höher als die Regulatorisch Akzeptable Konzentration (PEC + RMM > RAK) wird das PSM nicht zugelassen.

Trotz des umfangreichen Zulassungsverfahrens treten schwerwiegende Auswirkungen auf die Gewässerökologie in vielen Fällen auf. So zeigte das deutschlandweite Projekt ‚Kleingewässermonitoring' (KgM) für die Mehrzahl der im Projekt untersuchten Gewässer eine zu hohe PSM-Belastung und einen, aufgrund der PSM Belastung, unzureichenden biologischen Zustand auf (Liess et al. 2021). Bei Annahme einer sachgerechten Verwendung der PSM können die Gründe für die Überschreitung der RAK-Werte im Zulassungsverfahren selbst liegen, in welchem sowohl neue Erkenntnisse zu schleppend berücksichtigt werden (Trägheit des Verfahrens) als auch lediglich einzelne PSM betrachtet werden. Durch die Verwendung von

unterschiedlichen PSM in einem Einzugsgebiet befindet sich in einem Gewässer jedoch eine Mischung von verschiedenen und gleichen PSM, die eine erhöhte Gefährdung der Gemeinschaft darstellt (Weisner et al. 2021). Weiterhin werden die möglichen ökologischen Effekte offensichtlich nicht oder nur unzureichend vorhergesagt (z. B. Brühl und Zaller 2019; Topping et al. 2020).

1.2 Hintergrund und Gegenstand des Forschungsprojektes

Um die Auswirkungen von Pflanzenschutzmittel-Rückständen auf die Umwelt und den Menschen europaweit zu reduzieren, wurde ein Aktionsrahmen für eine nachhaltige Verwendung von Pflanzenschutzmitteln im Jahr 2009 vom Europäischen Parlament und Rat verabschiedet (Richtlinie 2009/128/EG). Deutschland setzte diese Richtlinie im Jahr 2013 mit dem Nationalen Aktionsplan zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) um, in dem Maßnahmen, und Konzepte für die Umsetzung dargelegt werden (BMEL 2013). Der NAP sieht unter anderem vor, den Belastungszustand von kleinen Gewässern festzustellen.

Im Forschungsvorhaben 2017 (FKZ 3714674041) wurden Daten aus vorhandenen chemischen und biologischen Gewässermonitoringprogrammen der Bundesländer zusammengeführt und analysiert, inwieweit diese geeignet sind, den Belastungszustand kleiner Fließgewässer in der Agrarlandschaft zu beschreiben (Brinke et al. 2017). Die Bestandsaufahme zu Rückständen von PSM-Wirkstoffen in Gewässern und zum biologischen Gewässerzustand aus den Jahren 2005 bis 2015 hat gezeigt, dass Messstellen an (landwirtschaftlich geprägten) Kleingewässern im behördlichen Monitoring gemäß Wasserrahmenrichtlinie (WRRL, Richtlinie 2000/60/EG, Europäische Kommission 2000) unterrepräsentiert sind. Aus diesem Grund wurde in einem zweiten Forschungsvorhabens (Forschungsvorhaben 2019, FKZ 3714674042) im Austausch mit den zuständigen Länderbehörden ein Konzept für ein repräsentatives Monitoring kleiner Gewässer in der Agrarlandschaft erarbeitet (Wick et al. 2019).

Im Kleingewässermonitoring (KgM) (FKZ 3717634030) wurde das Monitoringkonzept vom Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ Leipzig in Kooperation mit dem Umweltbundesamt, der Universität Koblenz-Landau und mehreren Umweltämtern der Bundesländer umgesetzt. Im Projekt „Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen“ wurden in einer zweijährigen Untersuchung deutschlandweit 124 kleine Fließgewässer, mit überwiegend landwirtschaftlich genutzten Flächen im Einzugsgebiet, untersucht. Die repräsentative und detaillierte Beprobung im Frühjahr 2018 und 2019 schaffte eine umfassende Datenbasis zum chemischen und biologischen Belastungszustand der agrargeprägten Kleingewässer. In der Untersuchung zeigte sich, dass sich der Großteil der Gewässer in keinem guten Zustand befand und dass gerade die PSM-sensiblen Makrozoobenthos-Arten weniger häufig vorkamen (Indikatorsystem SPEAR, Liess und von der Ohe 2005). Es konnten zudem Effekte auf die Gemeinschaften der Photoautotrophen gezeigt werden (Liess et al. 2021). Erst die Beprobung des Gewässers während Niederschlägen konnte die tatsächliche PSM-Belastung des Gewässers aufzeigen: In den so genannten Ereignisproben, die während Regenereignissen mithilfe eines automatischen Probenehmers entnommen wurden, konnten im Durchschnitt fast doppelt so viele PSM-Wirkstoffe und eine durchschnittlich 10-fach höhere Konzentration gefunden werden als in den Schöpfproben, die analog zu der WRRL-Beprobung zu vorher festgelegten Terminen genommen wurden (Halbach et al. 2021; Liess et al. 2021, Weisner et al. 2022). Das Kleingewässermonitoring belegte auch die generelle Überschreitung der Regulatorisch Akzeptablen Konzentration (RAK). An etwa 80 % der untersuchten Messstellen wurde für mindestens ein PSM-Wirkstoff der jeweilige RAK-Wert überschritten. Dabei traten in den Ereignisproben deutlich mehr RAK-Überschreitungen auf als in den Schöpfproben. Durch das

Auftreten von mehreren PSM-Wirkstoffen gleichzeitig konnte ein erhöhtes Risiko für die Lebensgemeinschaft abgeleitet werden, welches im Zulassungsverfahren unterschätzt wird (Weisner et al. 2021). Eine ausführliche Aufführung der Projektdurchführung und der Ergebnisse ist in Liess et al. (2022) nachzulesen.

Die Analysen und Auswertungen des Kleingewässermonitorings (KgM) waren bereits sehr umfangreich und eröffneten jedoch weitere Fragestellungen und Auswertungsideen, die nicht im Rahmen des Projektes abgeschlossen werden konnten. Das im Oktober 2020 gestartete Vorhaben ‚Kleingewässermonitoring2' (KgM2) „Belastung von kleinen Gewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen" hat zum Ziel, ein besseres Verständnis zur PSM-Exposition im Freiland zu erhalten und wertvolle Hinweise auf eventuelle Schwachstellen in der Risikobewertung der PSM-Regulatorik zu geben. Es umfasst die tiefergehende Datenanalyse des Kleingewässermonitorings aus den Jahren 2018 und 2019 sowie eine erneute Datenerhebung in Form einer weiteren Monitoringkampagne im Frühjahr 2021. Zusätzlich wurden im Laufe des Vorhabens PSM-Anwendungsdaten für die Einflusskorridore der 2018 und 2019 im KgM untersuchten Messstellen zur Verfügung gestellt, sodass im Rahmen einer kleinen Machbarkeitsstudie auch eine gekoppelte Analyse der Anwendungsdaten und der gemessenen Konzentrationen durchgeführt werden konnte (s. Kapitel 4).

1.3 Ziele des Vorhabens

Das vorliegende Vorhaben „Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln – Analyse der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen" wurde vom Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ im Auftrag des Umweltbundesamtes durchgeführt. Das Monitoring und die Auswertung erfolgte federführend durch die Abteilung System-Ökotoxikologie unter Leitung von Prof. Dr. Matthias Liess in Zusammenarbeit mit den Abteilungen Analytik und Ökologische Chemie des UFZ. Das Vorhaben umfasst zum einen die vertieften Analysen der umfassenden Monitoringdaten des Kleingewässermonitorings in den Jahren 2018/2019 (KgM, Liess et al. 2022) (Kapitel 2). Weiterhin wurde im Rahmen des vorliegenden Vorhabens eine erneute Messkampagne im Frühjahr 2021 durchgeführt und ausgewertet (Kapitel 3). Des Weiteren fand eine erste Auswertung von PSM-Anwendungsdaten der Flächen im Einflusskorridor einiger Messstellen statt (Kapitel 4). Auf Basis aller hier vorgestellten Ergebnisse wurden Rückschlüsse für die Risikobewertung und das Monitoring von Pflanzenschutzmitteln abgeleitet (Kapitel 5).

Für die tiefergehenden Auswertung der Daten aus dem Kleingewässermonitorings 2018 und 2019 wurden nur die agrargeprägten Messstellen berücksichtigt, die im KgM-Bericht als „landwirtschaftliche Messstellen" bezeichnet sind (siehe Kapitel 2.1.1 in Liess et al. 2022). Die „nicht-landwirtschaftlichen Messstellen" wurden nicht in die weiteren Auswertungen einbezogen, da an diesen überwiegend an Wald und Wiesen angrenzenden Gewässern wenig PSM-Einsatz angenommen wird. Die 101 hier präsentierten Messstellen weisen einen Mindestanteil von 20 % landwirtschaftlicher Nutzungsflächen im Einzugsgebiet auf. Die tiefergehende Analysen umfassen die mögliche Expositionstreiber (Kapitel 2.2.1), die Effizienz von Gewässerrandstreifen (Kapitel 2.2.2), eine Expositionsanalyse von fünf ausgewählten PSM-Wirkstoffen (Kapitel 2.2.3) und die Bewertung der Mischungstoxizität der Proben, die aufgrund des gleichzeitiges Auftreten von mehreren PSM-Wirkstoffe in den Proben auftritt (Kapitel 2.2.4). Zur stoffspezifischen Aufbereitung wurden für 19 PSM-Wirkstoffe und Metabolite deren chemischen Charakteristika, die Nachweishäufigkeiten und die Grenzwert-Überschreitungen in einem Substanzkatalog zusammengetragen (Kapitel 2.2.5). Das Kapitel 2.2.6 beantwortet Fragestellungen, die nach dem Bericht der KgM-Pilotstudie noch von Länderbehörden und dem Industrieverband Agrar an das UFZ gerichtet wurden.

Im Rahmen des vorliegenden Vorhabens erfolgte im Frühjahr 2021 eine erneute Messkampagne an 14 Messstellen in Sachsen, Sachsen-Anhalt, Thüringen und Niedersachsen. Diese 14 Messstellen wurden bereits im KgM-Projekt untersucht, so dass nun mehrjährige Daten dieser Gewässerabschnitte vorliegen. Das ermöglicht unter anderem ein Vergleich der Befunde in den Jahren 2018, 2019 und 2021. Mithilfe dieser erneuten Datenerhebungen sollte ermittelt werden, inwiefern eine reduzierte Belastung der Fließgewässer durch die zwischenzeitlich verbotenen Neonicotinoide festgestellt und ob stattdessen andere Insektizide nachgewiesen werden können. Außerdem wurde die Exposition der stark hydrophoben Pyrethroide mit einer speziell dafür angepassten Analytik untersucht, um deren Verteilung und Bioverfügbarkeit zu bestimmen. Die Ergebnisse der Felduntersuchungen ermöglichten einen Vergleich der stofflichen Belastung und des biologischen Zustands der Gewässer (Kapitel 3).

Im Rahmen einer Machbarkeitsstudie fand an einer Auswahl der Messstellen eine erste Auswertung von PSM-Anwendungsdaten statt. Es wurde untersucht, wie die ausgebrachten PSM-Wirkstoffe mit den im KgM gemessenen Wirkstoffkonzentrationen im Gewässer zusammenhängen und inwieweit sich mit Hilfe der Anwendungsdaten Expositionsmodelle validieren lassen Anwendungsdaten (Kapitel 4).

Aus den detaillierten Auswertungen der im Vorhaben vorgestellten Ergebnissen aus den Monitoringkampagnen KgM im Jahr 2018/2019 und der erneuten Untersuchungen in 2021 sollten Handlungsempfehlungen Entscheidungsträger in Monitoring und Zulassung abgeleitet werden (Kapitel 5).

2 Tiefergehende Analysen des Kleingewässermonitorings

2.1 Beschreibung und Vorgehen

Im Projekt Kleingewässermonitoring (KgM) erfolgten in den Jahren 2018 und 2019 umfassende Untersuchungen an 101 kleinen Fließgewässern, deren Einzugsgebiete zu mindestens 20 % landwirtschaftlich genutzt wurden. Die Untersuchungen umfassten chemische, biologische und physikalische Untersuchungen an den repräsentativen Messstellen und zeigten den größtenteils schlechten Belastungszustand der Kleingewässer auf. Die Beschreibung des KgM-Projekts, deren Zielsetzung, detaillierte Durchführung und die Ergebnisse sind dem KgM-Abschlussbericht zu entnehmen (Liess et al. 2022). Die umfangreiche Datenbasis des KgM eröffnete weitere Anregungen zu Analysen und Auswertung. Als übergeordnete Fragestellung soll im vorliegenden Vorhaben untersucht werden, in welchem Umfang sich die Nachweise von PSM-Rückständen in den Kleingewässern anhand von bestimmten Parametern erklären lassen. Es werden sowohl Parameter betrachtet, die im Risikobewertung von PSM-Wirkstoffen bereits berücksichtigt werden, als auch Parameter, die bislang keine Beachtung finden. Anhand der Analysen soll deutlich werden, welche Parameter für eine zukünftige Berücksichtigung im Risikomanagement des Zulassungsverfahren sinnvoll erscheinen.

Für die hier durchgeführten Analysen wurden ausschließlich die sogenannten landwirtschaftlichen Messstellen des KgM-Projekts herangezogen, also solche Messstellen, die im Einzugsgebiet einen landwirtschaftlichen Anteil von mindestens 20 % aufwiesen (siehe Kapitel 2.1.1 des KgM-Abschlussberichts: Liess et al. 2022). Als Datengrundlage dienen hier somit 101 Messstellen in 12 Bundesländern (siehe Glossar).

Hierfür wurden Analysen durchgeführt, die sich mit möglichen Expositionstreibern (Kapitel 2.2.1), der Effizienz von Gewässerrandstreifen (Kapitel 2.2.2) und Mischungstoxizitäten aufgrund des gleichzeitiges Auftreten von mehreren PSM-Wirkstoffe in den Proben (Kapitel 2.2.4) befassen. Die analytische Betrachtung von fünf PSM-Wirkstoffen zeigt eine stoffspezifische Auswertung zwischen der gemessenen Konzentration und dem Anteil der Kulturfrucht im Einzugsgebiet und weiteren Umgebungsparametern (Kapitel 2.2.3).

Erste Analysen sollen aufzeigen, inwiefern sich die Messungen von PSM-Rückständen in den kleinen Agrargewässern anhand von erhobenen Umweltparametern erklären lassen. Überprüft wurden die Beschaffenheit der Gewässerrandstreifen, messstellentypische Parameter (z. B. Anzahl der Seitenarme und Gewässerprofil), Umgebungsparameter (z. B. Bodentyp), Hangneigungen, die Nutzungsart des Einzugsgebiets und die angebauten Kulturen (Kapitel 2.2.1). In den Monitoringkampagnen des KgM wurden die angelegten Gewässerrandstreifen an den Gewässern kartiert und im Weiteren analytisch untersucht. Deren Effizienz zur Eintragsminderung soll nun abgeschätzt werden (Kapitel 2.2.2). Auf Basis der Wirkstofffunde und den im Einzugsgebiet angebauten Kulturen wurde zurückverfolgt, welche PSM-Produkte aller Wahrscheinlichkeit nach angewendet wurden. Für fünf PSM-Wirkstoffe, die lediglich in einer Kulturform angewendet werden dürfen, wurde über eine stoffspezifische Expositionsanalyse eine detaillierte Aufbereitung durchgeführt. Mit dieser soll geklärt werden, ob es möglich ist, für einzelne PSM-Wirkstoffe die gefundenen RAK-Überschreitungen zu erklären (Kapitel 2.2.3). In den Wasserproben wurden Mischungen von bis zu 58 unterschiedlichen PSM-Wirkstoffen gefunden (Liess et al. 2022). Um eine Gefährdung durch diese Mischungen für die Lebensgemeinschaft im Gewässer abzuschätzen, wurde eine Abschätzung der Mischungstoxizität in den über 1000 entnommenen Wasserproben vorgenommen (Kapitel 2.2.4). Eine stoffspezifische Aufbereitung soll die relevanten Charakteristika von ausgewählten PSM-Wirkstoffen aufzeigen. So sollen ohne erneute Hintergrund-/Rohdatenrecherchen Fragen zu den einzelnen PSM beantwortet werden. Dieser

Substanzkatalog umfasst die chemischen Charakteristika, die Nachweishäufigkeiten und die Grenzwertüberschreitungen für 17 ausgewählte PSM-Wirkstoffe und zwei Metabolite (Kapitel 2.2.5). Während der Anfertigung des KgM-Abschlussberichts kam es zu datenbezogenen Anfragen von Vertretern der Bundesländer und des Industrieverbands Agrar, welche in Kapitel 2.2.6 beantwortet werden.

2.2 Ergebnisse und Diskussion

2.2.1 Expositionstreiber

Fragestellung: Welche Faktoren in Bezug auf das Einzugsgebiet und die Anwendung von PSM beeinflussen die PSM-Exposition in kleinen Fließgewässern der Agrarlandschaft und in welchem Ausmaß (qualitative und quantitative Zusammenhänge)?

Hintergrund: Der im Kleingewässermonitoring erhobene Datensatz bietet die Möglichkeit, auch bisher noch nicht berücksichtigte Einflussparameter auf Einzugsgebietsebene und zu Anbaukulturen für die PSM-Exposition in Fließgewässern zu identifizieren, beziehungsweise nach ihrer Bedeutung zu gewichten. Mit dem Screening von relevanten Einflussfaktoren soll die Expositionsmodellierung von PSM allgemein, aber auch im Hinblick auf kleine Fließgewässer verbessert werden.

2.2.1.1 Beschreibung der Datenlage und Analyse

Für die folgenden Analysen und Auswertungen wurden die umfänglich erhobenen Daten der Umgebungsparameter der untersuchten KgM-Kleingewässer herangezogen. Zu diesen Umgebungsparametern zählen die landwirtschaftlichen Nutzflächen, differenziert nach angebauter Kultursorte zum Zeitpunkt der Messung, die mittlere Feldgröße, die Hangneigung in Prozent (ATKIS Digitales Geländehöhenmodell 25; EEA 2013), die Erodierbarkeit der Böden (Bodenabtragsgleichung nach BÜK1000; BGR 1998), die Breite und Beschaffenheit des Gewässerrandstreifens, das Vorhandensein von Erosionsrillen und die Verzweigung des Kleingewässernetzes (Seitenarme). Die Aufnahme und Verwendung dieser Daten werden im Folgenden genauer beschrieben. Die statistischen Analysen (Kapiteln 2.2.1.2 und 2.2.2.2) beinhalten den Abgleich der Umgebungsparameter mit verschiedenen Endpunkten von PSM-Belastungen.

Zusätzlich wurde das zeitliche Auftreten der gemessenen PSM-Daten ausgewertet und mit bereits bestehenden PSM-Anwendungsdaten in Zusammenhang gebracht. Zum einen wurde untersucht, ob ein saisonaler (mehrere Monate) Zusammenhang zwischen PSM-Anwendung und Belastung besteht und zusätzlich ob kurzzeitige Belastungsspitzen durch ein Regenereignis (1-4 Tage) mittels Schöpfproben innerhalb weniger Tage nach dem Regenereignis abgebildet werden können. Die folgenden Ergebnisse werden aus einer Veröffentlichung des KgM-Projekts zitiert (Vormeier et. al. 2023a).

Die Wasserproben aus dem KgM-Projekt wurden auf 76 PSM-Wirkstoffe hin analysiert. Es handelt sich um 12 Insektizide, 40 Herbizide und 24 Fungizide. Bei der Auswertung wurden die PSM-Typen auf unterschiedliche Weise aggregiert. Die gemessenen PSM-Wirkstoffkonzentrationen wurden zum einen in jeder Probe nach PSM-Typ aufsummiert oder gemittelt. Anschließend wurden die aggregierten Proben-Werte für jede Messstelle gemittelt oder aufsummiert. Außerdem wurde die PSM-Konzentration in einen Toxizitätswert (Toxic Unit, TU, siehe Glossar) umgerechnet, um ökologisch relevante Effekte abschätzen zu können (siehe Kapitel 2.6 im KgM-Abschlussbericht: Liess et al. 2022). Die regulatorisch akzeptable Konzentration (RAK, siehe Glossar) wird im Rahmen des Zulassungsverfahrens von PSM abgeleitet. Dieser RAK-Wert wurde ebenso in die Analysen einbezogen.

Landwirtschaftliche Flächen

Die Landnutzung im Einflusskorridor (500 m links und 500 m rechts des Gewässers bis 3 km oberhalb der Messstelle, siehe Glossar) aller Messstellen wurde in beiden Jahren (2018 und 2019) jeweils Anfang Mai bei einer vor-Ort-Kartierung bestimmt. Bei der Feldbestimmung wurde zwischen den Anbaukulturen (Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Zuckerrübe, Mais, Raps, Kartoffel, Triticale, Dinkel, Ackerbohne, Spargel, Erbse, Wein- und Obstanbau) sowie den Landnutzungstypen Grünland, Wald und Siedlung unterschieden. Die Digitalisierung der kartierten Landnutzungen und die Berechnung der jeweiligen Flächenanteile erfolgten im Geoinformationssystem QGIS (Version 3.2.1). Die kartierten Anteile der jeweiligen Kulturen bzw. Landnutzungstypen sind dem KgM-Abschlussbericht Kapitel 2.1.1 (Liess et al. 2022) zu entnehmen. Weiterhin wurde die mittlere Feldgröße der einzelnen landwirtschaftlichen Flächen im Einflusskorridor bestimmt.

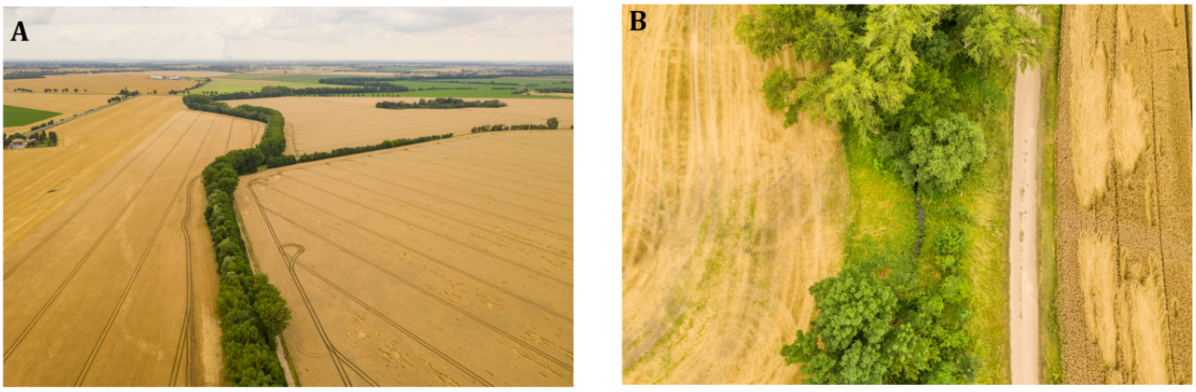
Bodendaten

Inwieweit Einträge von PSM per Oberflächenabfluss in die Gewässer gelangen hängt unter anderem von dem jeweiligen Bodentyp ab (Probst et al. 2005; Ulrich et al. 2012). Aus diesem Grund sollte analysiert werden, ob die Bodentypen in den Einzugsgebieten der Messstellen Einfluss auf die gemessenen PSM-Wirkstoffkonzentrationen haben. Informationen über die vorkommenden Bodentypen in den Einzugsgebieten der Messstellen wurden aus Bodenkarten (BÜK1000, BGR 1998) entnommen. Da in den meisten Einzugsgebieten mehrere Bodentypen vorkommen und somit kein einheitlicher Wert für die statistischen Auswertungen bestimmt werden konnte, wurden die Bodentypen nach Vulnerabilität gegenüber dem Abtrag durch Regenerosion eingeteilt. Dieser Ansatz berücksichtigt, dass der Eintrag von Pflanzenschutzmitteln durch Oberflächenabfluss von Böden, die schneller erodieren, größer ist, als von weniger erodierbaren Böden. Hierfür wurde der Bodenerodierbarkeitsfaktor k der allgemeinen Bodenabtragsgleichung herangezogen (Schwertmann et al. 1990; Wischmeier und Smith 1978), der beschreibt wie leicht Bodenmaterial aus dem Aggregationsgefüge gelöst und abgetragen wird. Der k-Faktor wurde für jedes Feld bestimmt und für jeden Einflusskorridor der Messstellen gemittelt.

Kartierung der Gewässerrandstreifen

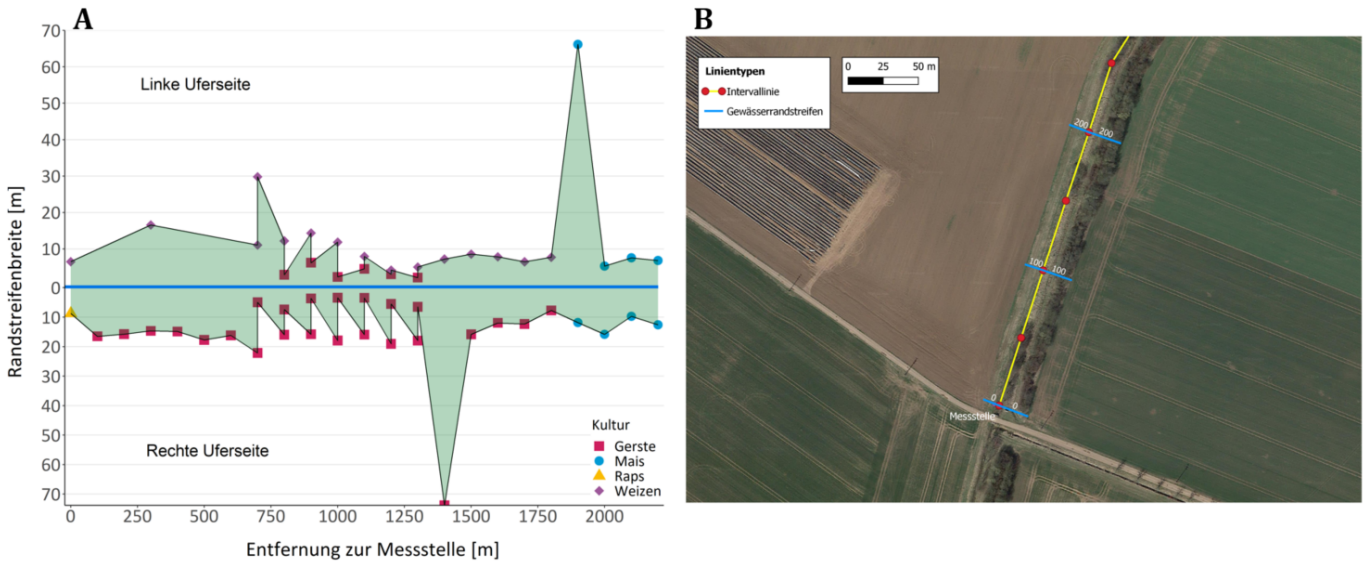
In vielen Studien konnte die Effizienz von Gewässerrandstreifen in Bezug ihrer Rückhaltewirkung von PSM und Oberflächenabfluss aufgezeigt werden (Reichenberger et al. 2007; Zhang et al. 2010). Hierbei zeigte sich, dass die Effektivität der Gewässerrandstreifen am stärksten von deren Breite und der Vegetationsbedeckung abhängt (Cole et al. 2020; Prosser et al. 2020). Die Vermessung der Gewässerrandstreifen wurde vom Gewässer bis zum Beginn der kultivierten Ackerfläche vorgenommen. An allen Gewässern wurde der Randstreifen mithilfe von Geoinformationssystemen (QGIS Version 3.2.1) kartiert. Hierbei wurden aktuelle Satellitendaten (OpenStreetMap 2015) verwendet. Die Kartierung erfolgt von der Messstelle drei Kilometer flussaufwärts und richtete sich nach der Ausdehnung der landwirtschaftlichen Einflusskorridore. Bei den meisten Messstellen war die Distanz von drei Kilometer flussaufwärts ausreichend, um alle landwirtschaftlichen Flächen im Oberlauf in die Auswertung einzubeziehen. Hierbei wurden auch Zuläufe berücksichtigt und bei ausreichender Länge ebenfalls bis drei Kilometer flussaufwärts (ausgehend vom Punkt der Verzweigung) kartiert. Die Flusstrecke wurde in 100 Meter-Transekte untergliedert. Ausgehend von den Schnittpunkten der Transekte wurde die Entfernung zur Ackerfläche vermessen (siehe Abbildung 1 und Abbildung 2).

Abbildung 1: (A) Drohnen-Bildaufnahme des landwirtschaftlichen Einflusskorridors einer landwirtschaftlich geprägten Messstelle von 2019. (B) Drohnen-Bildaufnahme des Fließgewässers der gleichen Messstelle, mit Blick auf das Gewässer.



Quelle: André Künzelmann, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

Abbildung 2: (A) Graphische Darstellung der digitalisierten Randstreifen-Transekte einer Messstelle von 2019 (siehe Bildaufnahmen Abbildung 1). Auf der X-Achse wird die Entfernung der Transekte zur Messstelle dargestellt. Auf der Y-Achse wird die Breite der jeweiligen Randstreifen-Transekte im Verhältnis zum Gewässer dargestellt. Die Punkte entlang der Transekte geben die Entfernung zur entsprechenden Kultur (Gerste, Mais, Raps und Weizen) an. (B) Vorgehensweise bei der digitalen Kartierung der Gewässerrandstreifen. Die gelbe Linie zeigt den Gewässerverlauf, die Roten Punkte markieren 50 Meter-Abschnitte. Die blauen Linien geben die Länge der Transekte an.



Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

Anschließend wurde die Breite der Gewässerrandstreifen für jedes Gewässer aggregiert. Bei der Aggregierung wurde die maximale Breite der Randstreifen auf 150 Meter festgesetzt. In verschiedenen Publikationen konnte gezeigt werden, dass ab einer Entfernung der PSM-Anwendung von über 150 Metern zum Gewässer kein Einfluss durch Runoff mehr besteht (Dabrowski et al. 2002, Prosser et al. 2020). Diese maximale Breite von 150 Metern wurde auch verwendet sobald kein anliegender Acker vorhanden war. Es wurden nur Transekte berücksichtigt, bei denen eine Ackerfläche in einem Abstand von maximal 150m zum Gewässer vorhanden war, dabei konnte Grünland (Weiden) oder Wald dazwischen liegen. angrenzte.

Anschließend wurde für jedes Transekt ein Mittelwert aus der Breite des rechtsseitigen- und linksseitigen Randstreifens berechnet. Die Mittelwerte aller Transekte für ein Gewässer wurden nochmals gemittelt. In einer zweiten Methode der Aggregierung wurde eine Gewichtung der Randstreifenbreite in Abhängigkeit des Abstands zur Messstelle vorgenommen. Transekte die näher an der Messstellen sind wurden stärker gewichtet, indem die maximale Entfernung an einer Messstelle (z.B. 3000 m) durch das jeweilige Transekt dividiert wurde. Bei der Aggregierung wurde anschließend das gewichtete Mittel mit dem Quotienten als Gewichtung berechnet.

Digitalisierung von Hangneigung und Erosionsrillen

Bisherige Studien konnte zeigen, dass eine erhöhte Hangneigung die Wahrscheinlichkeit des Eintrags von PSM durch Oberflächenabfluss begünstigt (Dabrowski et al, 2002; Schriever et al. 2007). Die Hangneigung an den KgM-Messstellen wurde aus dem Digitalen Geländemodell 25 (EEA 2013) abgeleitet. Hierfür wurde mithilfe des Neigungstools in QGIS aus den Geländehöhen die Hangneigung des Einflusskorridors in Prozent berechnet. Für die Analysen wurde die mittlere Handneigung der angrenzenden landwirtschaftlichen Ackerflächen verwendet.

Untersuchungen von Bereswill et al. (2012) und Stehle et al. (2016) haben gezeigt, dass Erosionsrillen im Oberlauf von Kleingewässern maßgeblich zum Eintrag von Pflanzenschutzmitteln beitragen können. Das Vorhandensein von Erosionsrillen kann die Effektivität von Risikominderungsmaßnahmen wie Gewässerrandstreifen deutlich verringern, da der Oberflächenabfluss konzentriert über die Rillen in die Gewässer gelangt. Hierdurch wird das Rückhaltevermögen von Gewässerrandstreifen durch eine verminderte Versickerung minimiert. Die Anzahl der Erosionsrillen wurde mithilfe des „SAGA flow accumulation tool“ in ArcGIS (Version 10.6) bestimmt, in denen der Topographic Wetness Index (TWI) bestimmt wurde. Im Höhenmodell werden die Zellen bestimmt, die von ihren Nachbarzellen bei Niederschlag Wasser empfangen. Wenn genug Zellen mit ausreichender Neigung in eine Zelle Wasser abgeben, steigt der TWI-Wert. Je mehr Wasser sich von einer Zelle zur nächsten Zelle akkumuliert, desto höher wird der TWI-Wert. So können Rasterdatensätze erstellt werden, die Linien entlang von Gewässer darstellen, die das Potential zu Oberflächenabfluss und dessen Fließrichtung anzeigen. Die so bestimmte Anzahl von Erosionsrillen wurde für die durchgeführte Auswertung verwendet.

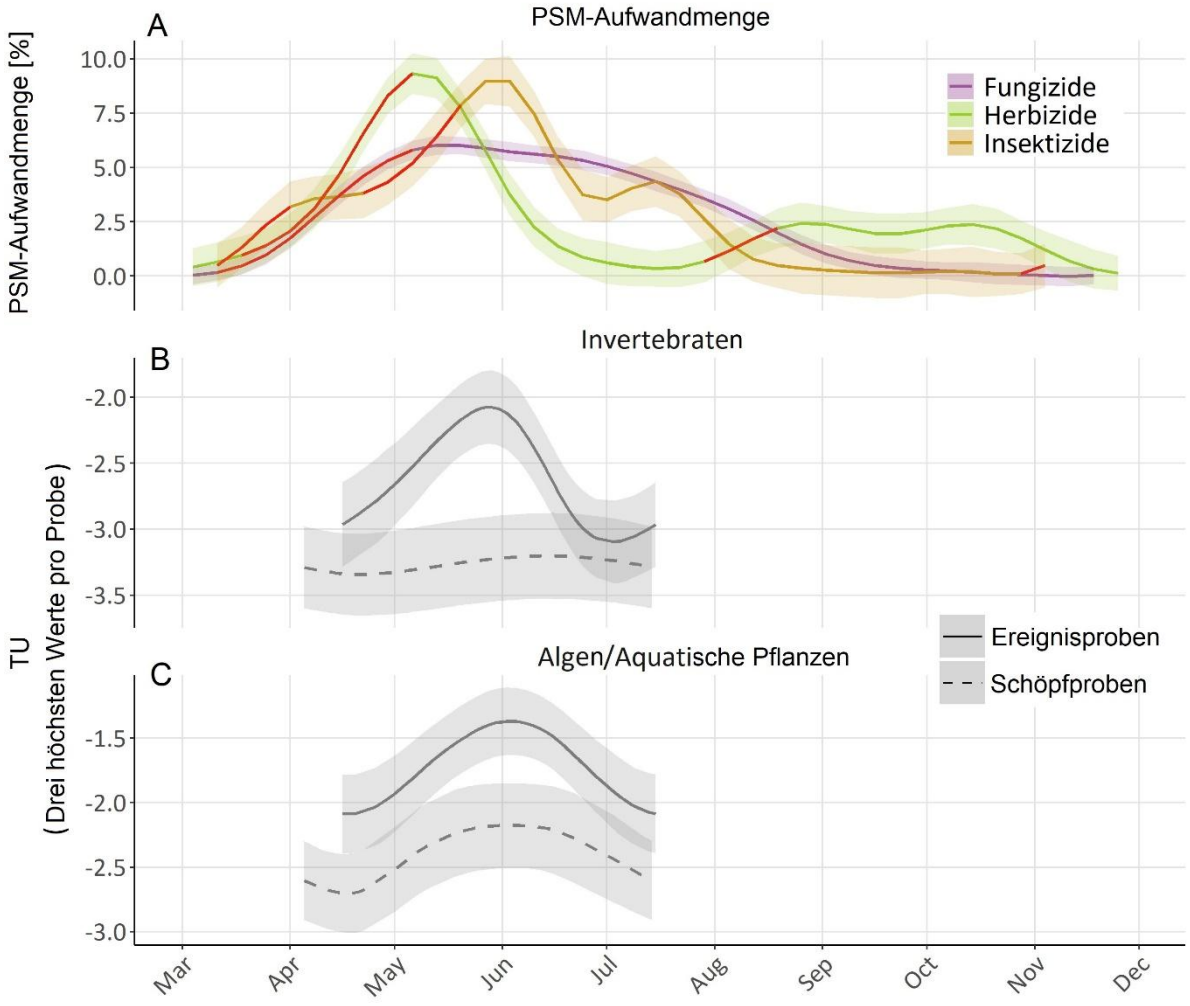
2.2.1.2 Zusammenhänge zwischen lang und kurzzeitigen Trends von PSM-Exposition in Kleingewässern PSM-Anwendungen

Die Durchführung von Ereignisproben ist nicht nur zeit-, sondern auch kostenintensiv. Daher ist es wichtig, die zeitlichen Skalen der PSM-Exposition zu untersuchen und mögliche Zeitfenster für die notwendige Beprobung der Belastungsspitzen der PSM-Wirkstoffe zu identifizieren. Die folgenden Ergebnisse wurden in Vormeier et al. 2023a veröffentlicht. Mittels Generalized Additive Modellen (GAM) wurden die KgM-Daten hinsichtlich eines monatlichen langzeit-Trends untersucht. Hierbei wurden die PSM-Wirkstoffe in die Wirkgruppen Invertebraten und Algen/Aquatische Pflanzen eingeteilt. Diese Einteilung wurde nach dem jeweils sensitivsten LC_{50}-Wert eines PSM-Wirkstoffes vorgenommen. Zusätzlich zu den zeitlichen Trends der KgM-Daten, wurden auch die zeitlichen Verläufe von PSM-Anwendungen mit einem bereits bestehenden PSM-Anwendungsdatensatzes[1] ausgewertet und mit den Zeitverläufen der KgM-Daten verglichen (für eine detailliertere Beschreibung siehe Knillmann et al. 2021 und Weisner et al. 2021). In der Abbildung 3 sind die Zeitverläufe der PSM-Ausbringung (A) und -Exposition für Invertebraten (B) und Algen/Aquatische Pflanzen (C) dargestellt. Hier zeigt sich eine zeitliche Übereinstimmung der PSM-Ausbringung von Insektiziden und Herbiziden und der

[1] Hierbei handelt es sich NICHT um die Anwendungsdaten der KgM Stellen (die in Kapitel 4 ausgewertet wurden) sondern um einen Datensatz aus einem früheren Forschungsvorhaben UBA Texte 82/2021 (Knillmann 2021)

entsprechenden im Monitoring gemessenen Belastung für Invertebraten und Algen/Aquatische Pflanzen. Hierbei sei erwähnt, dass beide Datensätze unabhängig voneinander sind. Die Belastung steigt im Frühjahr an mit höchsten Anwendungsmengen zwischen Mai und Juni und nimmt anschließend wieder ab.

Abbildung 3: Zeitreihen der relativen Ausbringungsrate (%) (A) und der drei höchsten logarithmischen toxischen Einheiten pro Probe (TU) (PSM) für (B) Wirbellose und (C) Algen/Aquatischen Pflanzen (Algen). Das verallgemeinerte additive Modell mit einem Konfidenzintervall von 0,95 für die Ausbringungsrate und die Toxizität gegenüber Wirbellosen und Algen zeigt die zeitlichen Muster für Herbizide, Fungizide und Insektizide im Falle von Ausbringungen (A) und für die Toxizität von Schöpfproben und ereignisgesteuerten Proben (EDS) an 101 Flussabschnitten (B und C). (A): Die relativen Ausbringungsmengen werden als Ausbringungsmenge (kg/ha) pro Woche für jedes Feld geteilt durch die jährliche Gesamtzahl der Ausbringungen pro Feld dargestellt. Die roten Linien zeigen die Jahreszeiten mit einer signifikanten Zunahme der Anwendungen an. (B) und (C): Die Kurven für die Toxizität zeigen aggregierte Werte aus den beiden Kampagnenjahren 2018 und 2019. Die gestrichelten Kurven stellen Stichproben dar, während die durchgezogene Linie die EDS abbilden. Die Grafik wurde angepasst aus Vormeier et al. 2023a übernommen.



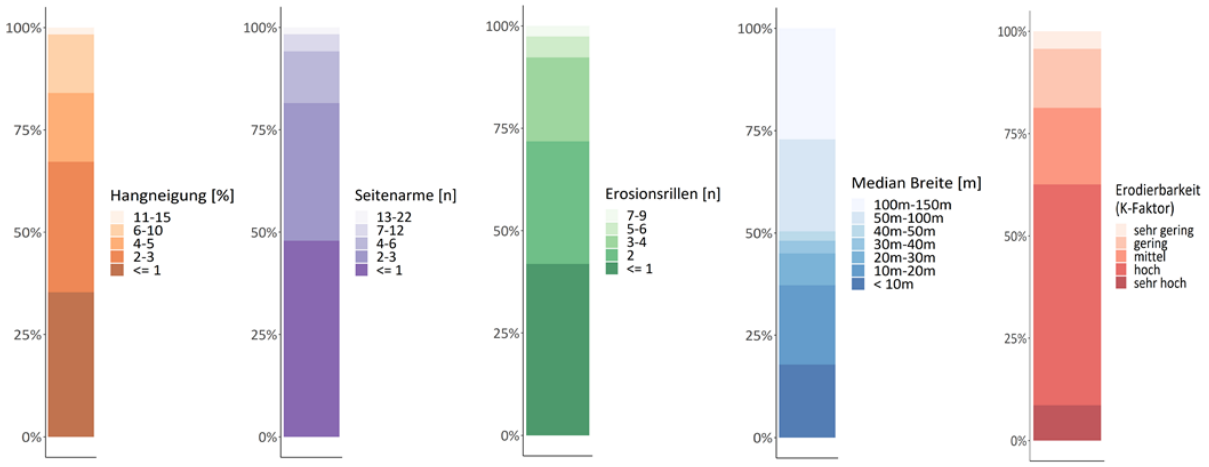
Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

Hinzu kommt, dass während dieser Zeit, ausgelöst durch Regenereignisse, wiederholt Spitzenbelastungen durch Oberflächenabfluss verursacht werden (abgebildet in den Ereignisproben des KgM). Diese Spitzenbelastungen sind im Vergleich zu Schöpfproben des auf dem Regenereignis folgenden Tags bis zu 10-mal so hoch (TU_{max}), wie der Vergleich der Ergeignisproben mit den Schöpfproben 1 Tag danach zeigt. Daher ist eine Schöpfprobenahme zu keinem Zeitpunkt geeignet, um Spitzenbelastungen zu erfassen. Da Schöpfproben sich nicht eignen um kurzzeitige Belastungsspitzen innerhalb von wenigen Tagen abzubilden, sollte eine Beprobung direkt nach dem Regenereignis innerhalb der ersten 3-4 Stunden durchgeführt werden. Die Auswertung zeigt aber auch, dass durch die saisonal unterschiedliche Belastung ein solches aufwendiges Monitoring mit ereignis-gesteuerter Probennahme auf den Zeitraum Mai/Juni begrenzt werden könnte, wenn Information zu PSM-Einträgen über Oberflächenabfluss erfasst werden soll. Somit könnten Ressourcen gezielt eingesetzt werden und trotzdem ein aussagekräftiges Bild der Belastung kleiner Gewässer durch PSM-Anwendung erhalten werden.

2.2.1.3 Zusammenhänge zwischen Umgebungsparametern und PSM-Belastung

Eine zusammenfassende Darstellung der verschiedenen Einzugsgebietscharakteristika der Messstellen ist Abbildung 4 zu entnehmen. Die 101Messstellen zeigen einen großen Gradienten hinsichtlich der untersuchten Parameter.

Abbildung 4: Darstellung der verschiedenen Einzugscharakteristika an den untersuchten KgM-Messstellen (n=101). Den einzelnen Balkendiagramme sind zu entnehmen: Die Hangneigungen der angrenzenden Ackerflächen der Messstellen in prozentuale Abstufungen, die Anzahl der Seitenarme, die in die Gewässer münden, die Anzahl der Erosionsrillen, die Breite der Gewässerrandstreifen (Median) und die Erodierbarkeit der Bodentypen im Einzugsgebiet der Messstellen.



Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

Rund 38 % der Messtellen habe ein mittlere Hangneigung die größer als 2 % ist. Fast 50 % der Gewässerabschnitte haben weniger als 2 Seitenarme und weisen somit kein weit verzweigtes Gewässernetz auf. Eine hohe Anzahl an Erosionsrillen konnte nur an sehr wenigen Messstellen vorgefunden werden. Außerdem wurden nur zeitweise wasserführende Gräben die zum Gewässer ausgerichtet sind, in den oberen Einzugsgebieten erfasst und hinsichtlich ihres Einflusses ausgewertet. An wie vielen Tagen im Jahr diese tatsächlich wasserführend waren wurde nicht erfasst. Eine detaillierte Beschreibung der Aufnahme dieser nur zeitweise wasserführenden Gräben wird in Vormeier et al. 2023b gegeben. Die Breite der Gewässerrandstreifen (Abstand des nächsten Ackers zum Gewässer) (Median) zeigt eine große Spannweite von Messstellen mit einem schmalen Gewässerrandstreifen (< 10 m) bis zu sehr

breiten Gewässerrandstreifen (> 50 m) (weitere Auswertung zu Gewässerrandstreifen siehe Kapitel 2.2.2). Die Bodentypen in den Einzugsgebieten wurden der Bodenabtragsgleichung nach in Erodierbarkeitsklassen eingeteilt. Eine höhere Erodierbarkeitsklasse steht für ein stärkeres Erosionspotential durch Niederschläge. Eine erhöhte Erosion von landwirtschaftlichen Flächen führt zu mehr Einträgen von PSM-Rückständen.

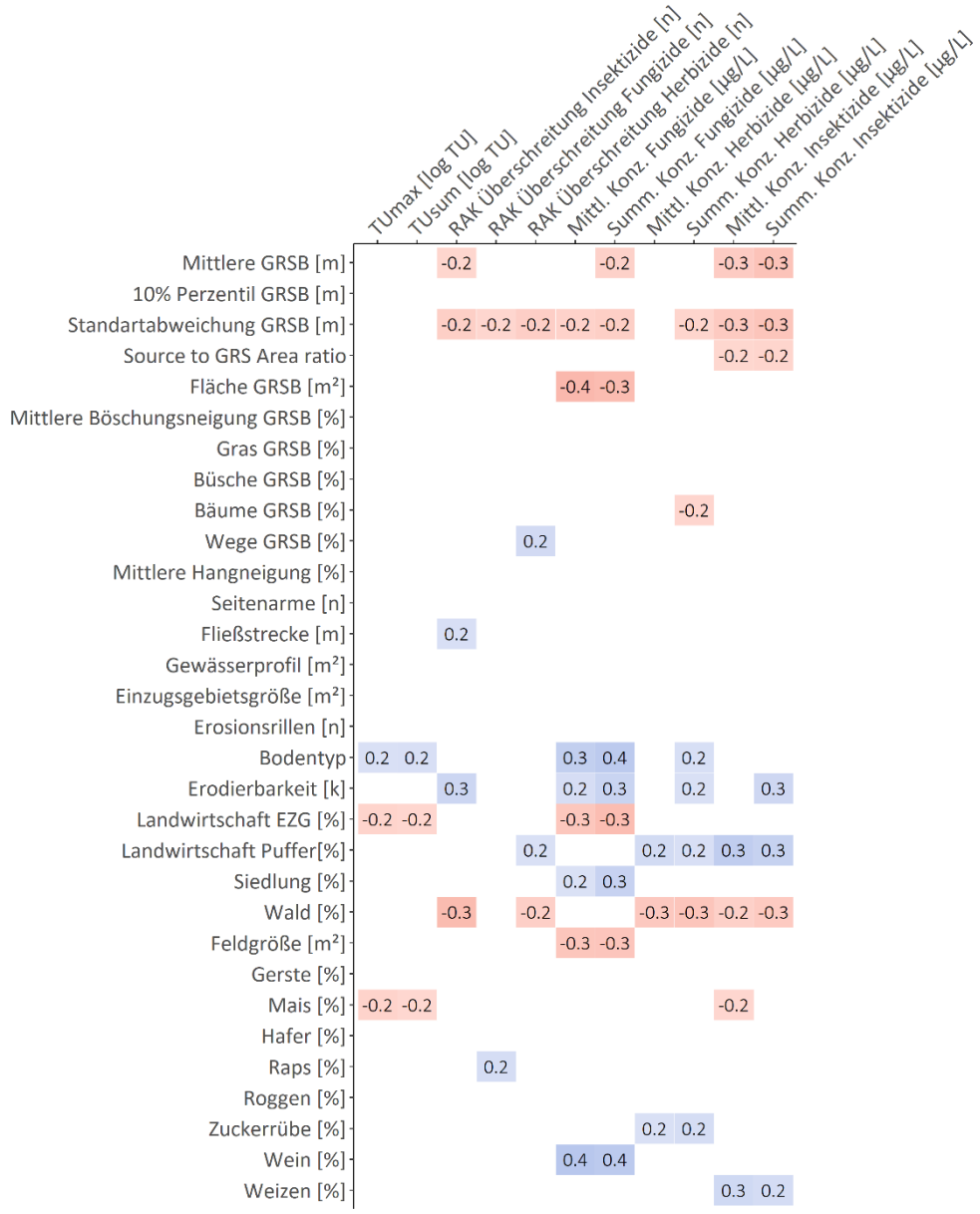
Die univariate Auswertung nur zwischen den verschiedenen Einzugsgebietscharakteristika und der im Monitoring ermittelten Höhe der PSM-Belastung während Regenereignissen (Ereignisbezogene Probenahmen, Erklärung siehe Glossar und Kapitel 2.4.1 in Liess et al. 2022) zeigt nur einen sehr geringen Einfluss einzelner Faktoren (siehe Abbildung 5). Hierbei wurden die Einzugsgebietscharakteristika mit den PSM-Konzentrationen (Summe und Mittelwert pro Messstelle), der PSM-Toxizität (TU_{max} und TU_{sum} pro Messstelle, Definition siehe Glossar und Kapitel 2.6 in Liess et al. 2022) und der Anzahl der RAK-Überschreitungen (Regulatorisch Akzeptable Konzentration, siehe Glossar) pro Messstelle verglichen. In Abbildung 5 liegen alle Korrelationskoeffizienten deutlich geringer als die Grenze 0,7 bzw. -0,7 und zeigen damit statistisch keinen Zusammenhang. Diese Art der Auswertung ohne Berücksichtigung bzw. ohne Verfügbarkeit von tatsächlichen PSM-Anwendungsdaten ist also sehr beschränkt, da Messtellen an denen ein Wirkstoff nicht eingesetzt wurde in der Auswertung verbleiben und evtl. vorhandene Zusammenhänge überlagern bzw. nicht sichtbar werden lassen. Dass Anwendungsdaten verbesserte Auswertungen erlauben ist in Kapitel 4.3 gezeigt.

In einem Einzugsgebiet bestimmen mehrere Faktoren gleichzeitig den Eintrag von Pflanzenschutzmitteln während eines Regenereignisses. Eine multivariate Analyse kann diese Zusammenhänge identifizieren. Es wurde eine Principal component analysis (PCA) durchgeführt (Abbildung 6). Die bei der 2-dimensionalen Darstellung erklärte Varianz ist gering (geringe Prozentanzahl der x- und y-Achse). Außerdem zeigte sich auch hier, dass keine der Einzugsgebietscharakteristika identifiziert werden kann die mit dieser Herangehensweise direkt mit der PSM-Belastung korreliert (die blauen Pfeile stehen weitestgehend orthogonal zu den roten Pfeilen der Antwortvariablen). Auch hier kann durch die gemeinsame Auswertung von Messtellen ohne Anwendung mit Messtellen mit Anwendung ohne Berücksichtigung der realen Anwendungsdaten eine Erklärung für fehlende Zusammenhänge sein. Im PCA-Biplot ist nur zu erkennen, dass die Hangneigung, die Randstreifenbreite und der Anteil Wald im Einflusskorridor negativ mit den Variablen der Landwirtschaft (Anteil Landwirtschaft, Feldgröße, Erodierbarkeit des Bodens) korreliert. Messstellen mit einem hohen landwirtschaftlichen Anteil haben demnach schmalere Randstreifen und eine geringe Hangneigung.

Ergänzend zu der hier durchgeführten PCA-Analyse wurde in der Veröffentlichung Vormeier et al. 2023b eine multiple Regressionsanalyse zusätzlich mit dem Parameter des Vorhandenseins von nur zeitweise wasserführenden Gräben im Einzugsgebiet des Gewässers durchgeführt. Für mehr Information zur Durchführung der multiplen Regressionsanalyse siehe Liess et al. 2021 und Vormeier et al. 2023b. Die Ergebnisse zeigen ebenfalls nur einen geringen Zusammenhang zwischen allen Umgebungsparameter und der PSM-Konzentration, außer eben der Zusammenhang zwischen eben diesen zeitweise wasserführenden Gräben und den Konzentrationen in den Ereignisproben nach Regenereignissen mit einer Niederschlagsmenge >25 mm pro Tag. Das maximale Verhältnis zwischen dem RAK-Wert und der Konzentration einer jeden Ereignisprobe korrelierte mit der Anzahl der zeitweise wasserführenden Gräben im Einzugskorridor eines Gewässers. Hierbei kann noch zwischen PSM-Substanzen unterschieden werden, die wirksam auf Algen/Makrophyten (R^2=0.61), Fische (R^2=0.3) und Invertebraten (R^2=0.35) sind. Bei der Bewertung von Umgebungsparametern bzw. Risikofaktoren für den Oberflächenaustrag von PSM-Rückständen nach Regen sollten daher zeitweise wasserführende Gräben berücksichtigt werden. Sobald ein Graben entlang einer Fläche auf der PSM ausgebracht

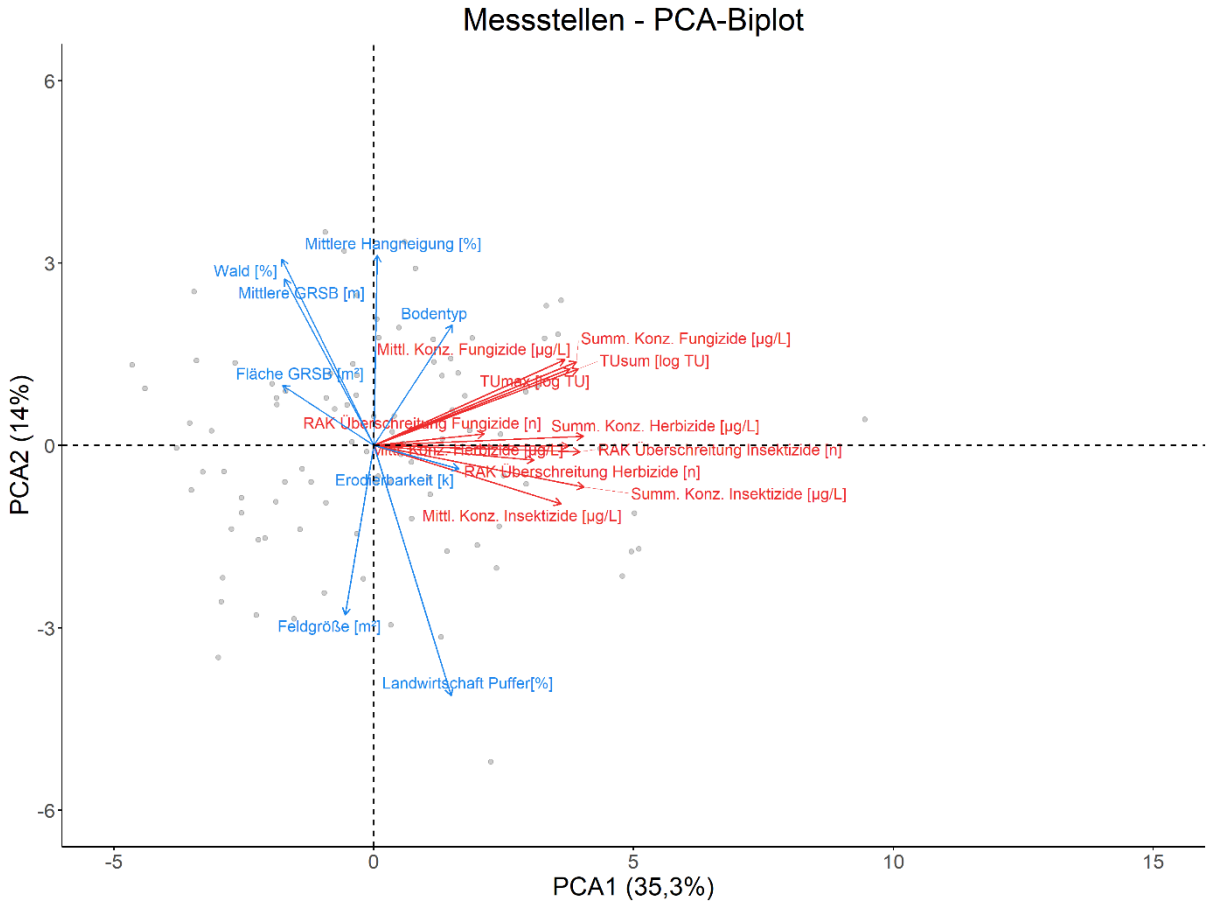
wurden Wasser führt, trägt er zur Belastung des Kleingewässers bei. Management beziehungsweise Maßnahmen wie Randstreifen nicht nur zu Gewässern sondern auch an nur zeitweise wasserführenden Gräben sind essentiell, um den Eintrag von PSM-Rückständen in Gewässer nach einem Regenereignis zu verringern.

Abbildung 5: Korrelationsmatrix zwischen den Einzugsgebietscharakteristika und der PSM-Belastung in ereignisbezogenen Proben. Hierzu zählen die summierte und mittlere PSM-Konzentration, die Toxizität (TU_{max} und TU_{sum}) und die Anzahl der RAK-Überschreitungen. Bei den PSM-Belastungen wird zwischen Insektiziden, Herbiziden und Fungiziden unterschieden.



GRSB=Gewässerrandstreifenbreite, EZG=Einzugsgebiet, Source to GRS Area ratio = Verhältnis Fläche der Randstreifen zur Acker-Fläche, auf der potentiell PSM ausgebracht werden. Damit die notwendige Normalverteilung der Daten gegeben war, wurden folgende Parameter logarithmisch transformiert: Mittlere und summierte Konzentration von Insektiziden, Fungiziden und Herbiziden, 10% Perzentil GRSB [m], Source to GRS Area ratio, Fläche GRSB [m²], Mittlere Böschungsneigung GRSB [%], Büsche GRSB [%], Bäume GRSB [%], Wege GRSB [%], Mittlere Hangneigung [%], Seitenarme [n], Fließstrecke [m], Gewässerprofil [m²], Einzugsgebietsgröße [m²], Siedlung [%], Wald [%] und Feldgröße [m²].
Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

Abbildung 6: PCA-Biplot der ereignisbezogenen Proben aggregiert pro Messstelle. Rot eingefärbt sind die Antwortvariablen der PSM-Belastung (Mittlere und summierte Konzentration der Fungizide, Herbizide und Insektizide und die Anzahl an RAK-Überschreitungen sowie TU_{sum} und TU_{max} bezogen auf die Toxizität für Invertebraten) und blau eingefärbt die verschiedenen erklärenden Einzugsgebietsvariablen.



Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

2.2.2 Effizienz von Risikominderungsmaßnahmen

Fragestellung: Welche Maßnahmen auf Ebene der PSM-Anwendung und auf Landschaftsebene sind wie effektiv für eine Risikominderung des Eintrags und der ökologischen Effekte von PSM?

Hintergrund: Auf Basis der Analyse der Expositionsparameter sollen hier Empfehlungen für die Risikominderung von PSM auf Landschaftsebene generiert werden.

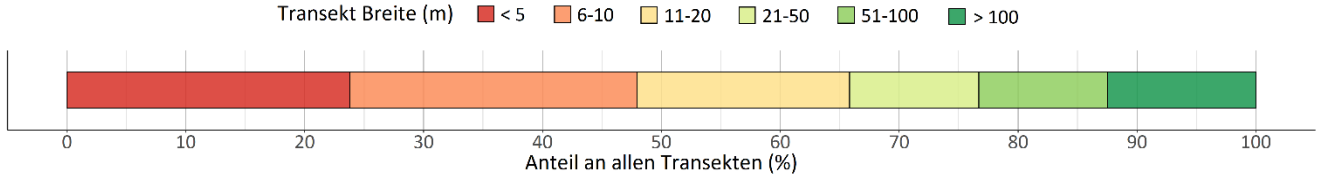
2.2.2.1 Beschaffenheit der Gewässerrandstreifen

Die Effizienz von Gewässerrandstreifen wird durch verschiedene Faktoren bestimmt (Lacas et al. 2005; Reichenberger et al. 2007; Zhang et al. 2010; Carluer et al. 2011). Die Breite der Gewässerrandstreifen ist hierbei besonders wichtig. Die Vegetation der Gewässerrandstreifen beeinflusst, wie gut Stoffe (wassergelöst und partikelgebunden) von landwirtschaftlichen Flächen während eines Oberflächenabflusses (Runoff-Ereignis) zurückgehalten werden können (Carluer et al. 2017).

Die Breiten der digitalisierten Gewässerrandstreifen-Transekte der Messstellen aus dem Forschungsvorhaben 2018-2020 (KgM) sind in Abbildung 7 dargestellt. In der Abbildung sind alle Transekte dargestellt, die an eine landwirtschaftlich genutzte Fläche angrenzen. 24 % der

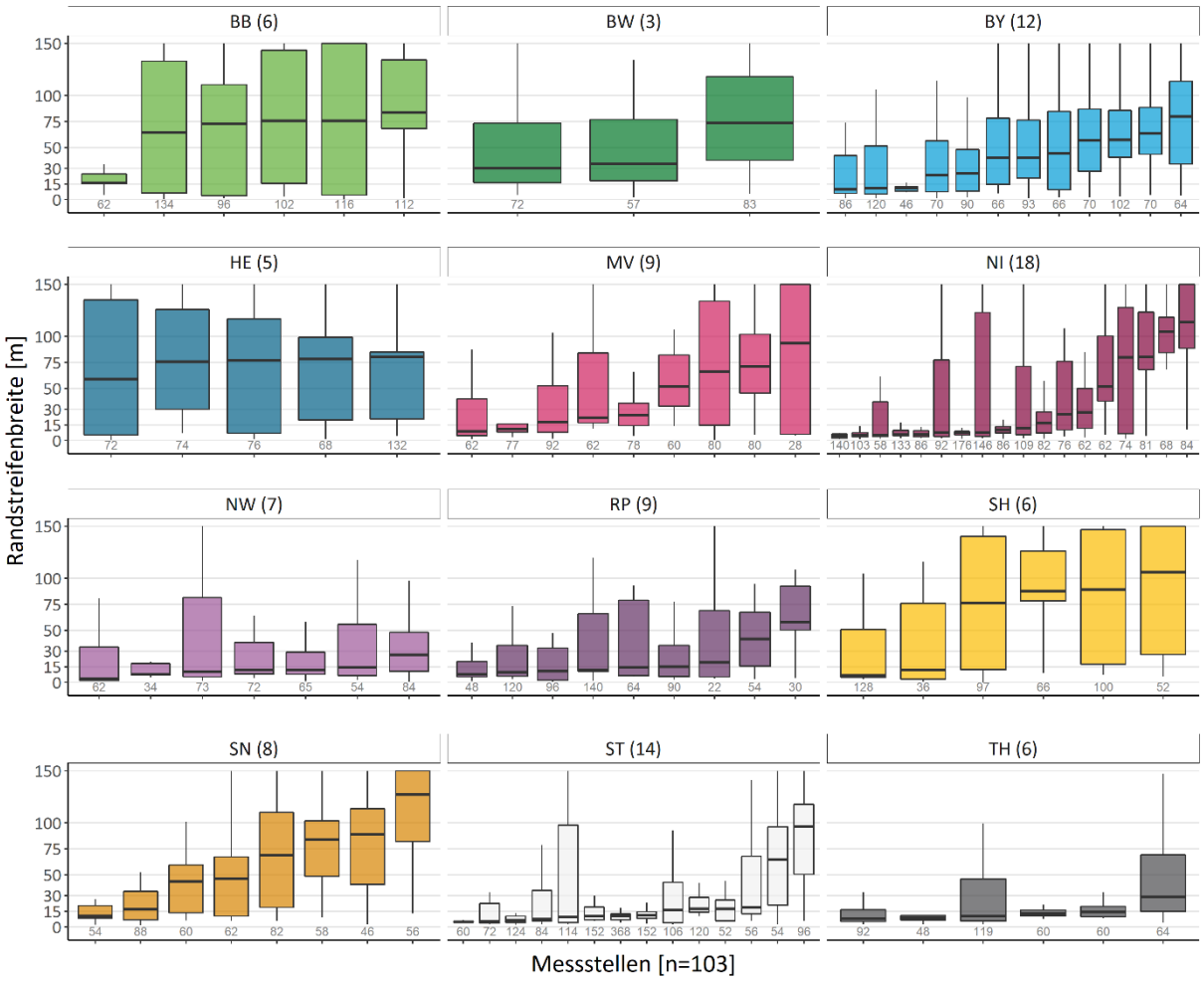
Transekte weisen eine Breite unterhalb der gesetzlich festgeschriebenen Breite von 5 Metern nach WHG §38a (mit einzelnen Ausnahmen) auf. Fast die Hälfte aller Transekte ist schmaler als 10 Metern.

Abbildung 7: Anteile der verschiedenen Transekt-Breiten (n=6997) an allen untersuchten landwirtschaftlichen Messstellen.



Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

Abbildung 8: Breite der Gewässerrandstreifen-Transekte an den Messstellen nach Bundesland. Es sind die Transekte dargestellt, an denen eine landwirtschaftlich genutzte Fläche bis 3 km oberhalb der Messstelle angrenzte. Die Y-Achse ist auf 50 m begrenzt, um die schmaleren Bereiche besser darzustellen. Die Maximallänge der Transekte reicht bis zu 150 Metern. Für jede Messstelle wird der Median (waagerechter Strich in Box), der Interquartilbereich sowie der gesamte Messbereich (Striche außerhalb der Box) angegeben. Die Bundeländer sind mit Abkürzungen angegeben, in Klammern dahinter die Anzahl der Messstellen im jeweiligen Bundesland.



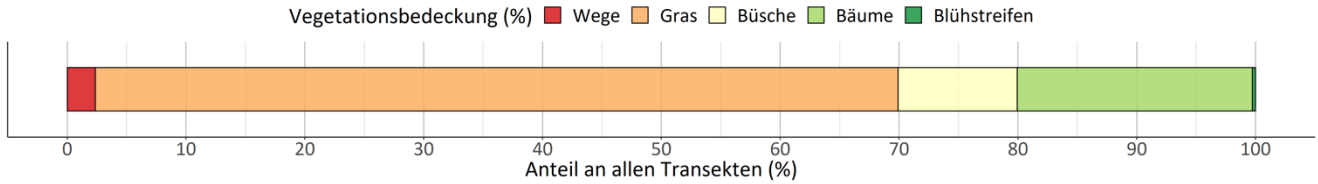
Die grau gefärbte Zahl unterhalb jeder Box gibt die Anzahl der digitalisierten Transekte pro Messstelle an. Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

Ein Vergleich der Gewässerrandstreifenbreite zwischen den Bundesländern ist der Abbildung 8 zu entnehmen. Es ist zu berücksichtigen, dass die digitalisierte Breite aus den Satellitenbildern von der angrenzenden landwirtschaftlichen Fläche bis zum Gewässer vermessen wurde. Die gesetzlichen Vorgaben beziehen beim Gewässerrandstreifen auf die Strecke zwischen landwirtschaftlicher Fläche und Böschungsoberkante nach WHG §38a. Daher können die hier angegebenen Breiten nur bedingt mit den gesetzlichen Vorgaben verglichen werden. Einige Bundesländer (Baden-Württemberg und Sachsen) geben eine verpflichtende Gewässerrandstreifenbreite von 10 Metern anstelle der bundesweit vorgeschriebenen 5 Metern vor.

Die untersuchten Messstellen in den Bundesländern zeigen allgemein einen großen Gradienten in der Gewässerrandstreifenbreite. Dies zeigt sich sowohl bei den Transekt-Breiten der einzelnen Messstellen, als auch über alle Messstellen hinweg.

Die Vegetationsbedeckung der Gewässerrandstreifen-Transekte an den Messstellen ist in Abbildung 9 prozentual abgebildet. Die Oberfläche der Gewässerrandstreifen war zu 67 % mit Gras bedeckt, gefolgt von Bäumen (20 %) und Büschen (10 %). Nur sehr wenige Randstreifen bestanden aus Wegen oder angelegten Blühstreifen (3 %). Wege besitzen nur ein sehr geringes Retentionsvermögen von Oberflächenabfluss, da auf den Wegen keine Vegetation vorhanden ist und Oberflächenabfluss somit ungehindert in die Oberflächengewässer gelangen kann. Die Vegetationsbedeckung eines Gewässerrandstreifens kann das Retentionsvermögen bzw. Infiltrationsvermögen erhöhen und somit den Eintrag von PSM in die Oberflächengewässer beeinflussen (Dosskey et al., 2010, Prosser et al., 2020).

Abbildung 9: Vegetationsbedeckung der Gewässerrandstreifen-Transekte, gemittelt über alle KgM-landwirtschaftlichen Messstellen in Prozent. Es wird in die fünf Vegetationsbedeckungen Gras, Bäume, Büsche, Wege und Blühstreifen unterschieden.



Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

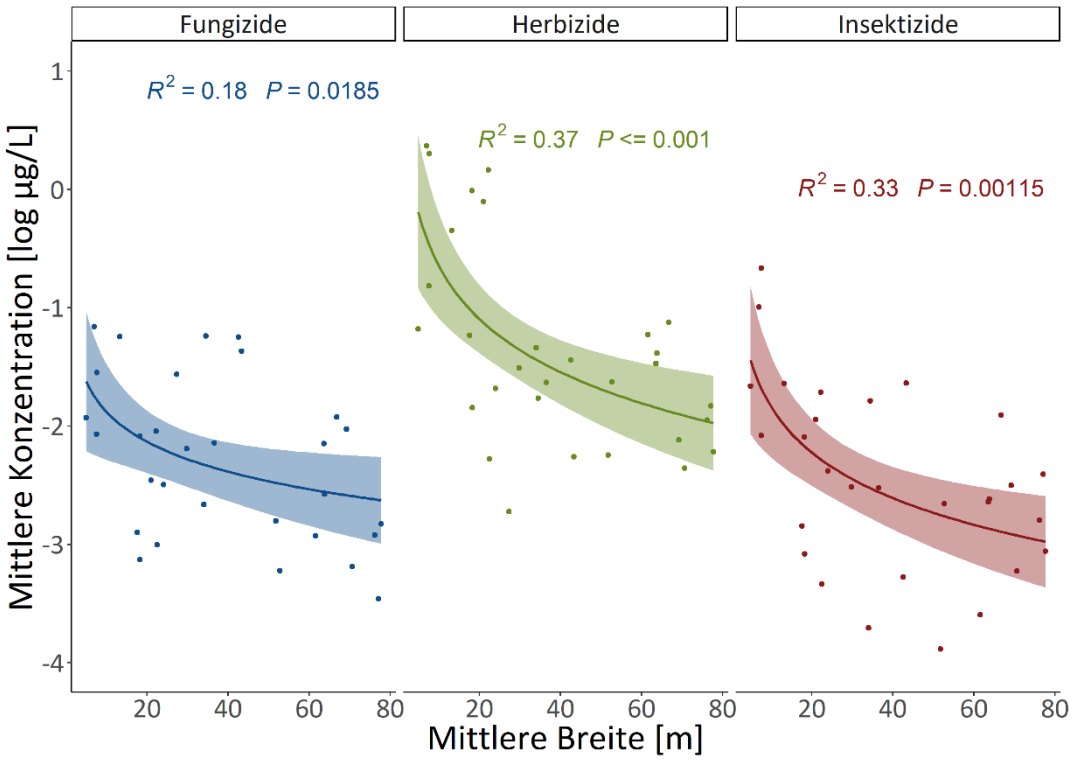
2.2.2.2 Zusammenhänge Gewässerrandstreifen-Parameter und PSM-Belastung

Da Gewässerrandstreifen vor allem einen Eintrag während Regenereignissen vermindern sollen, wurden in den folgenden Auswertungen nur Ereignisproben berücksichtigt. Bei Berücksichtigung aller Ereignisproben und aller landwirtschaftlich geprägten Messstellen zeigte sich kein statistisch signifikanter Zusammenhang (R^2<0,1) zwischen der Gewässerrandstreifenbreite und der vorgefundenen PSM-Konzentration (Mittelwert und Summe). Auch andere Faktoren des Gewässerrandstreifens, wie die Neigung der Böschung oder die Vegetationsform, zeigten keinen Einfluss auf die PSM-Konzentration.

Lediglich bei einer Einschränkung der Probenauswahl auf Ereignisproben ab einer Niederschlagsmenge von mindestens 25 mm/Tag zeigten sich größere Zusammenhänge (R^2=0,37 bei Herbiziden und R^2=0,33 bei Insektiziden) zwischen der mittleren Transekt-Breite und der mittleren PSM-Konzentration (siehe Abbildung 10). Der Zusammenhang nimmt zu, wenn nicht nur die PSM-Konzentration als zu erklärende Variable verwendet wird, sondern auch mit der Aufwandmenge der entsprechenden Substanzen (Auszug BVL-Datenbank PSM-Produkte 1998-2018) verrechnet wird. Hierfür wird die Konzentration eines PSM-Wirkstoffs

einer Probe durch die Aufwandmenge des PSM-Wirkstoffs geteilt (PIR) (für mehr Informationen zur Berechnung siehe Vormeier et al. 2023b, Kapitel 2.2). Mit dieser Methodik konnten stärkere Zusammenhänge zwischen dem Pesticide Input Ratio (PIR) und der mittleren Gewässerrandstreifenbreite beobachtet werden (R^2=0,37 bei Herbiziden, R^2=0.27 bei Fungiziden und R^2=0,45 bei Insektiziden) (Vormeier et al. 2023b).

Abbildung 10: Korrelation der mittleren Transekt-Breite und der mittleren PSM-Konzentration in Ereignisproben mit mehr als 25 mm Niederschlag (Tagesmittelwerte). Es wird zwischen Fungiziden, Herbiziden und Insektiziden unterschieden. Es sind alle Transekte der Messstellen enthalten, bei denen eine landwirtschaftlich genutzte Fläche angrenzte.



Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

In anderen Studien waren andere Aggregationsformen der Randstreifenbreite geeigneter, um einen Zusammenhang mit den PSM-Befunden darzustellen. So zeigten Rasmussen et al. (2011), dass die minimale Gewässerrandstreifenbreite am geeignetsten ist, um einen Zusammenhang (R^2=0,72, TU_{max} R^2=0,66) zwischen der Breite des Randstreifens und der PSM-Belastung aufzuzeigen. Bei Arora et al. (2010) wurde das Verhältnis zwischen Randstreifenfläche und der Fläche mit potentiellen PSM-Einträgen ausgewertet und dadurch die Retentionswirkung (45 %) von Randstreifen gut abgebildet. Weiterhin wurde in der Studie die Standardabweichung vom Mittelwert der Randstreifenbreite ausgewertet, um die Durchgängigkeit der Randstreifenbreite mit einzubeziehen.

Im vorliegenden Bericht wurden diese verschiedenen Aggregationsformen ebenfalls getestet, es konnte kein Einfluss mit dem Datensatz des KgM gefunden werden. Im Vergleich zu anderen Aggregationsformen der Gewässerrandstreifenbreite, wie die gewichtete Breite (Transekte näher an der Messstelle werden mehr gewichtet als weiter flussaufwärts liegende), Medianbreite, Standardabweichung, minimale Breite, 10 %-Perzentil der Breite und 25 %-Perzentil, zeigte die mittlere Breite die stärksten Zusammenhänge mit den gemessenen PSM-Konzentrationen (gemittelte Konzentration)).

Als Empfehlung aus den Analysen kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass für Gewässerrandstreifen mindestens eine Breite von 18 Meter erforderlich ist, um 95 % der Gewässer vor RAC und AC_{field}-Überschreitungen (s.a. Kapitel 5) zu schützen (Vormeier et al., 2023). Ein Gewässerrandstreifen mit einer Breite von 18 Metern ist allerdings nur protektiv, wenn der Eintrag von nur zeitweise wasserführenden Gräben verhindert wird oder diese ebenfalls mit einem Gewässerrandstreifen ausgestattet werden. Ein solcher durchgehender und bewachsener 18 m Gewässerrandstreifen wäre eine produktunabhängige Maßnahme zum Schutz der Gewässer und würde zur Zielerreichung (<99 % der Proben unterhalb RAK, NAP) maßgeblich beitragen können. Eine Erweiterung der Gewässerrandstreifenbreite von 5 (WHG §38a) auf 18 Metern auf jeder Seite des Gewässers würde 3,8 % Verlust landwirtschaftlicher Fläche im Einzugsgebiet zusätzlich zu den bereits bestehenden Flächen bedeuten (Vormeier et al., 2023).

2.2.2.3 Einfluss der physiko-chemischen Eigenschaften das Eintragsverhalten der PSM-Wirkstoffe

Neben den Umgebungsparametern und der Gewässerrandstreifenbreite haben auch die physiko-chemischen Eigenschaften von PSM-Wirkstoffen einen Einfluss auf deren Eintrag durch Oberflächenabfluss in Kleingewässer (Dunn et al. 2011; Habibiandehkordi et al. 2017; Prosser et al. 2020). Um den Einfluss der physiko-chemischen Eigenschaften der PSM-Wirkstoffe zu untersuchen, wurde in der Veröffentlichung Vormeier et al. 2023b der Einfluss der Mobilität (log Kf_{OC}), Löslichkeit und Persistenz (water-sediment and water-phase DT_{50} Soil) auf die PSM-Belastung ausgewertet. Die Werte der physiko-chemischen Eigenschaften für die einzelnen PSM-Wirkstoffe wurden der Pesticide Property Datenbank (PPDB) entnommen (Lewis et al. 2016). Bei den Auswertungen zeigte sich, dass weniger mobile PSM-Wirkstoffe besser von Gewässerrandstreifen zurückgehalten werden können, da deren gemessene Konzentration im Verhältnis zur eingesetzten Aufwandmenge (PIR) pro Ereignisprobe an Messstellen mit breiten Gewässerrandstreifenbreite geringer war als bei mobileren PSM-Wirkstoffen. Die Eigenschaften Löslichkeit und Persistenz zeigten keinen Einfluss auf das Eintragsverhalten bei dieser Untersuchung.

2.2.3 Einordnung der gemessenen Exposition von Einzelstoffen

Um einen zusätzlichen Erkenntnisgewinn hinsichtlich der Wirksamkeit von Gewässerrandstreifen zu erhalten, wurden bestimmte PSM-Wirkstoffe einzeln analysiert: Diflufenican, Foramsulfuron, Lenacil, Nicosulfuron und Pirimicarb. Diese Wirkstoffe wurden ausgewählt, da sie nur auf jeweils einer Kultur angewendet werden. Somit kann deren Ursprung im Einzugsgebiet eingegrenzt werden. Bei jedem Wirkstoff wurden die anzuwendenden Risikominderungsmaßnahmen von der PEC-Berechnung (Predicted Environmental Concentration, siehe Glossar) beim PSM-Zulassungsprozess abgeleitet. Bei den folgenden Analysen konnte lediglich die Entfernung des Feldes zum Gewässer berücksichtigt werden. Diese Auswertungen wurden vor dem Erhalt der tatsächlichen Anwendungsdaten (siehe hierfür Kapitel 4.3) aus den Einzugsgebieten vorgenommen.

Informationen zu den stoffspezifischen Eigenschaften der hier betrachteten Stoffe sind dem Kapitel 2.2.5 zu entnehmen.

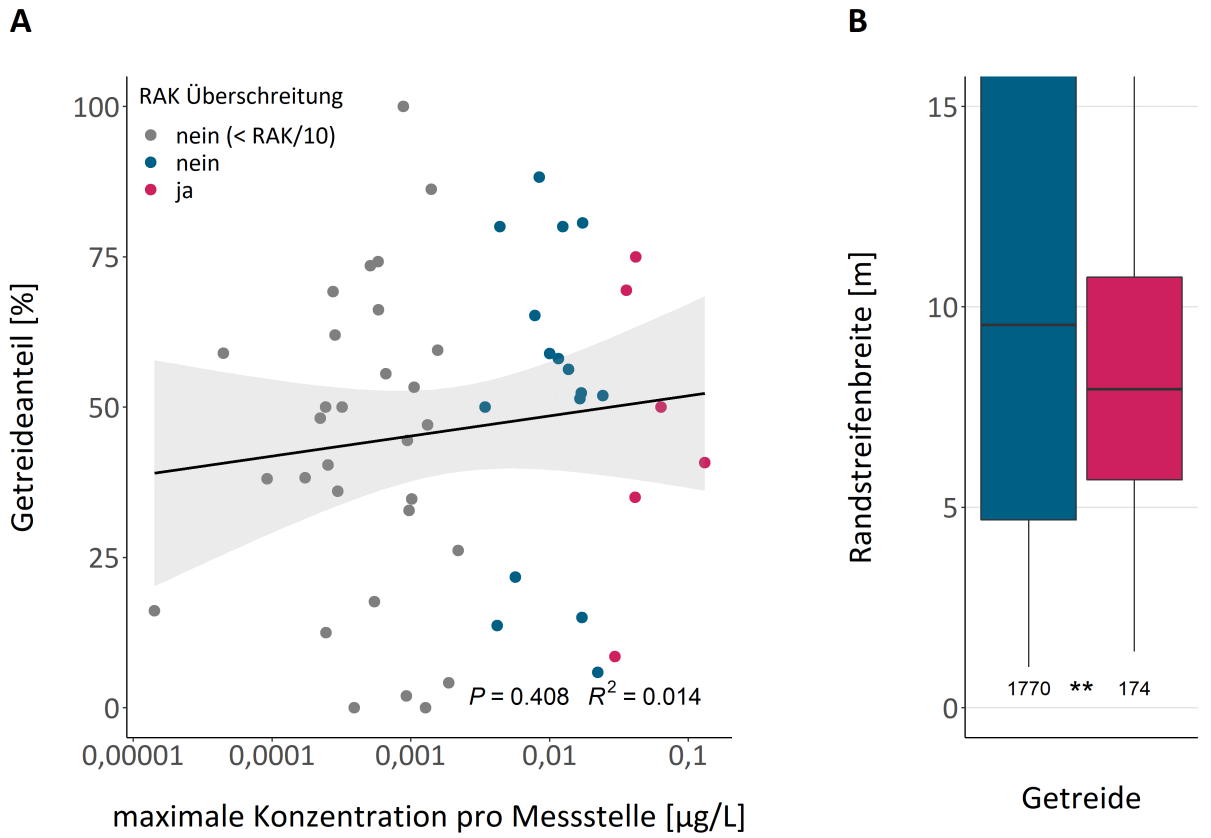
2.2.3.1 Diflufenican

Diflufenican ist ein Herbizid, welches in Getreide eingesetzt wird. Im KgM-Projekt gab es in den Ereignisproben bei Diflufenican 14 RAK-Wert Überschreitungen in an fünf unterschiedlichen Messstellen (RAK-Wert 0,025 µg/L).

In Abbildung 11A wird der Zusammenhang zwischen der maximal gemessenen Diflufenican-Konzentration mit dem Anteil an Getreide im Einflusskorridor der Messstellen dargestellt.

Zwischen den beiden Variablen gibt es mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,01 keinen Zusammenhang. Auch in Einzugskorridoren, in denen kein Getreide angebaut wurde, konnte Diflufenican nachgewiesen werden. Ein Eintrag aus weiter entfernt (außerhalb des Einzugskorridores) liegenden Flächen sowie ein Eintrag aus Flächen, die im Vorjahr behandelt wurden (DT_{50}~150 Tage, EFSA List of Enpoints 2008), sowie Punktquellen (Hofablauf) könnte eine Erklärung sein. Diflufenican ist nicht als Biozid zugelassen, vorgefundene Belastungen kommen aus der landwirtschaftlichen Nutzung dieses Wirkstoffes In der Abbildung sind die Ereignisproben mit RAK-Überschreitungen von Diflufenican rot eingefärbt.

Abbildung 11: Die Abbildung ist in zwei Einzelgrafiken geteilt. A) Korrelation der maximal gemessenen Diflufenican-Konzentration an einer Messstelle mit dem Anteil der Getreidefelder (Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Dinkel und Triticale) im Einflusskorridor der Messstellen. Die roten Punkte zeigen Messstellen mit einer RAK-Überschreitung („ja“), blaue Punkte Messstellen ohne eine RAK-Überschreitung („nein“) und die grauen Punkte Messstellen, ohne RAK-Überschreitung („nein“), bei denen allerdings die Konzentration nur 1/10 des RAK-Wertes entspricht. B) Im Boxplot werden die Gewässerrandstreifenbreiten der Messstellen angegeben, die eine Überschreitung des RAK-Wertes für Diflufenican aufwiesen (roter Boxplot) und die keine RAK-Überschreitung hatten (blauer Boxplot, es sind nur die blauen Messstellenpunkte enthalten). Der Graph wurde bei einer Gewässerrandstreifenbreite von 15 m abgeschnitten. Die Zahlen unterhalb der Boxplots geben die Anzahl der Gewässerrandstreifentransekte an, bei denen Getreide angrenzend war. Bei einem Vergleich zwischen den Messstellen mit und ohne RAK-Überschreitung wurden signifikante Unterschiede gefunden (Welch-Test, **: p<0,01).



Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

Für einen Vergleich der Gewässerrandstreifen an den Messstellen, können diese in Messstellen mit und ohne RAK-Überschreitung eingeteilt werden (Abbildung 11B). In der Analyse sind alle Transekte beinhaltet, die entlang einer angrenzenden Getreidefläche kartiert wurden. Es sind ebenfalls Transekte von Nebenarmen enthalten. Daher kann es bei einer Messstelle zu Doppelungen bei der Gewässerrandstreifenbreite kommen. Bei PSM mit Diflufenican war während des Messzeitraums ein mindestens 20 Meter breiter Randstreifen zur Minderung von Oberflächenabfluss (Anwendungsbestimmung zum Risikomanagement, NW706, um die gleiche Rückhaltefunktion wie ein Randstreifen zu erreichen, kann mit dem vorliegenden Datensatz nicht überprüft werden. Dies liegt daran, dass zum Mulchsaat-Verfahren keine Daten vorliegen (werden auch von den Landwirten nicht in PSM-Aufzeichnungen vermerkt). Durch die bisherige Auswertung wird jedoch schon deutlich, dass bereits einzelne Felder zu einem erhöhten Eintrag von Diflufenican beitragen können.

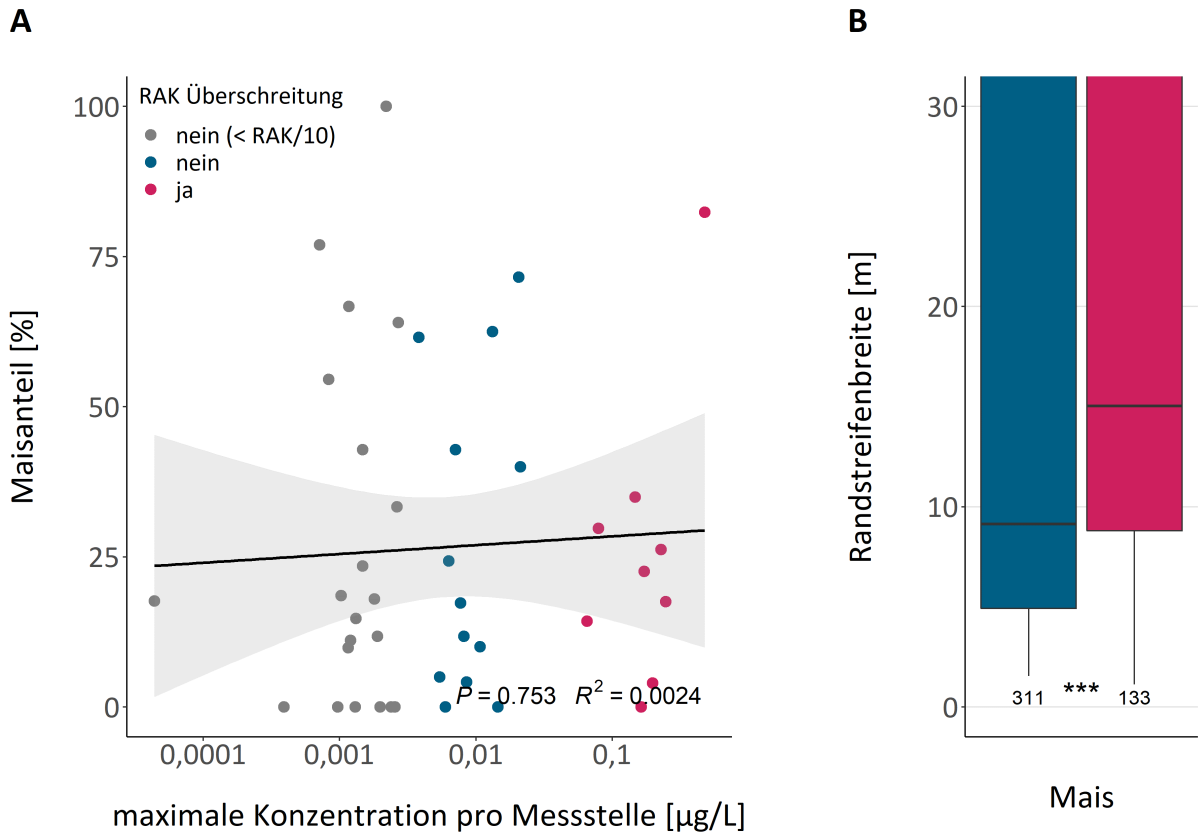
2.2.3.2 Foramsulfuron

Foramsulfuron ist ebenfalls ein Herbizid und wird ausschließlich im Maisanbau angewandt. Bei der Verwendung von Foramsulfuron wird ein 20 Meter breiter Randstreifen (NW706, siehe Fußnote oben für den Wortlaut) vorgeschrieben. Der PEC-Wert für Oberflächenabfluss (runoff) der damals zugelassenen foramsulfuronhaltigen Produkten unter Berücksichtigung des Randstreifens (NW706) liegt zwischen 0,04 bis 0,06. µg/L. Im KgM-Projekt wurden 11 PEC-Überschreitungen in Ereignisproben an neun unterschiedlichen Messstellen festgestellt. Während der zweijährigen Untersuchung kam es an den Messstellen weiterhin zu 12 RAK-Überschreitungen in Ereignisproben des Wirkstoffs Foramsulfuron (RAK-Wert liegt bei 0,033 µg/L).

In Abbildung 12A wird der Zusammenhang zwischen der maximal gemessenen Foramsulfuron-Konzentration mit dem Anteil an Mais im Einflusskorridor der Messstellen dargestellt. Es zeigt sich kein signifikanter Zusammenhang (R^2=0,002, p>0,05). In der Abbildung wird deutlich, dass die Messstellen mit einer RAK-Überschreitung (rote Punkte) teilweise einen geringen Maisanteil im Einflusskorridor besitzen. Aus den Analysen der Anwendungsdaten (Kapitel 4.3.2) wird deutlich, dass beispielhaft an einer Messstelle 9 verschiedene Wirkstoffe mit herbizider Wirkung zur Anwendung kamen, also durchaus bestimmend für die Gewässerkonzentrationen ist ob ein Wirkstoff überhaupt ausgebracht wurde bzw. wie viele behandelte Maisfelder im Einzugsgebiet liegen und eben nicht die Anzahl an Maisfeldern.

Ein Unterschied zwischen den Messstellen mit und ohne RAK-Überschreitung kann hingegen in Abbildung 12B gezeigt werden. Hier werden die Gewässerrandstreifenbreiten der Maisfeld-Transekte an den Messstellen dargestellt, an denen es zu RAK-Überschreitungen (roter Boxplot) und zu keiner RAK-Überschreitung (blauer Boxplot) kam. Die Medianbreite der Gewässerrandstreifen an den Messstellen mit RAK-Überschreitungen bei 15 Metern und ist signifikant (p<0,01) breiter als an Messstellen ohne eine RAK-Überschreitung (Abbildung 12B). Hier zeigt sich, dass die unterschiedlichen Breiten der Gewässerrandstreifen an den Maisfeldern alleine keine Erklärung für die RAK-Überschreitungen von Foramsulfuron liefern kann. Solange kein Wissen darüber vorliegt, ob auf einem Maisfeld PSM mit Foramsulfuron zum Einsatz kamen, können die Einflüsse von Feldern, die einen geringen Gewässerrandstreifen vorweisen aber mit einem anderen Wirkstoff behandelt wurden, von denen also kein Foramsulfuron-Beitrag erfolgt diese Auswertung verzerren. Darüber hinaus könnten andere Faktoren wie Anwendungen außerhalb des Einflusskorridors oder frühere Anwendungen aus dem Vorjahr ebenfalls einen Einfluss auf die Gewässerkonzentration von Foramsulfuron haben. Dieses Beispiel zeigt wie begrenzt die Auswertungen ohne das Wissen um die tatsächlichen Anwendungen bleiben. Beispielhaft ist in Kapitel 4.3.2 gezeigt, wie Anwendungsdaten hier zu einer besseren Analyse beitragen können.

Abbildung 12: A) Korrelation der maximal gemessenen Foramsulfuron-Konzentration an einer Messstelle mit dem Anteil der Maisfelder im Einflusskorridor der Messstelle. Die roten Punkte zeigen Messstellen mit einer RAK-Überschreitung („ja"), blaue Punkte Messstellen ohne eine RAK-Überschreitung („nein") und die grauen Punkte Messstellen, ohne RAK-Überschreitung („nein"), bei denen allerdings die Konzentration nur 1/10 des RAK-Wertes entspricht. B) Im Boxplot werden die Gewässerrandstreifenbreiten der Messstellen angegeben, die eine Überschreitung des RAK-Wertes für Foramsulfuron aufwiesen (roter Boxplot) und die keine RAK-Überschreitung hatten (blauer Boxplot, es sind nur die blauen Messstellenpunkte enthalten). Der Graph wurde bei einer Gewässerrandstreifenbreite von 15 m abgeschnitten. Die Zahlen unterhalb der Boxplots geben die Anzahl der Gewässerrandstreifentransekte an, bei denen Mais angrenzend war. Bei einem Vergleich zwischen den Messstellen mit und ohne RAK -Überschreitung wurden signifikante Unterschiede gefunden (Welch-Test, ***: p<0,001).



Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

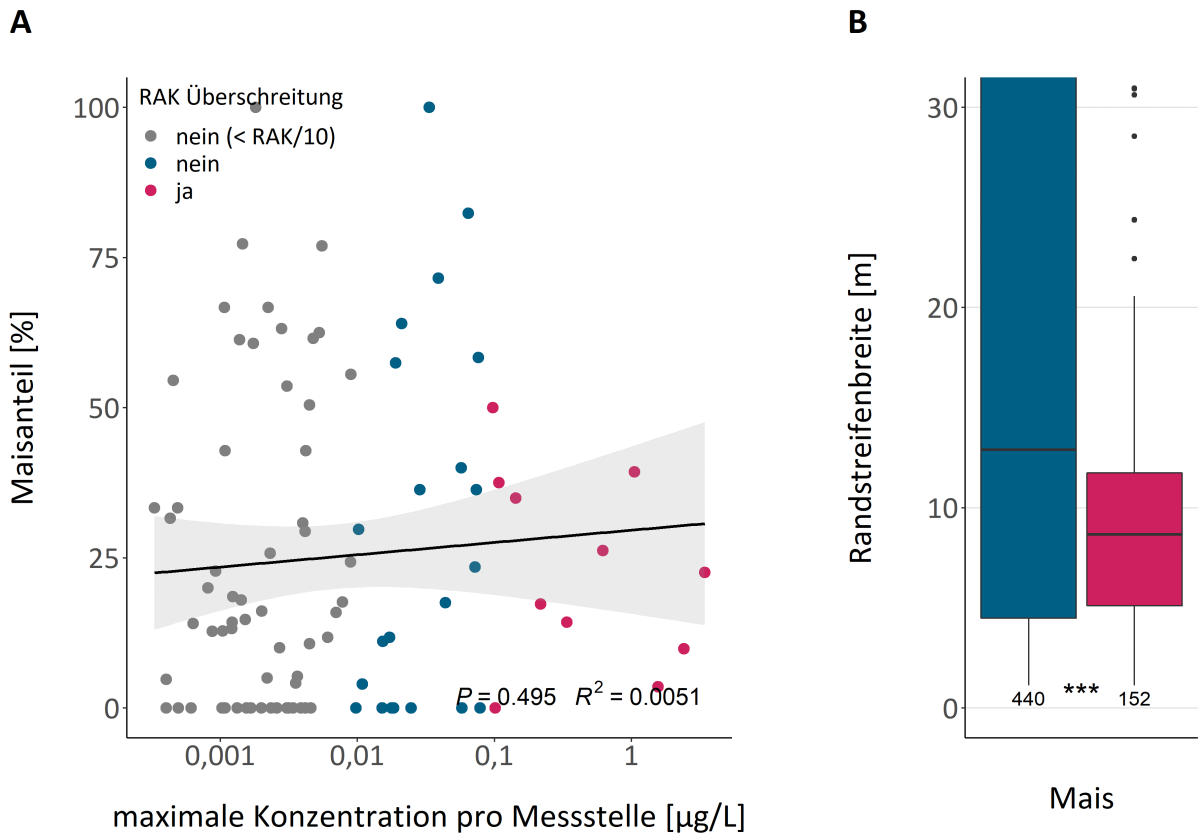
2.2.3.3 Nicosulfuron

Das Herbizid Nicosulfuron wird ausschließlich im Mais angewendet. Die für Oberflächenabfluss (runoff) berechneten PEC-Werte von damals zugelassenen nicosulfuronhaltigen PSM-Produkten unter Einbeziehung der Auflagen NW706 (20m Randstreifen, s. Wortlaut oben) war 0,05 bis 0,09 µg/L, der im KgM verwendete RAK-Wert ist 0,09 µg/L. In Bezug zum RAK-Wert kam es bei Nicosulfuron zu 18 Überschreitungen. Die gemessenen RAK-Überschreitungen in Ereignisproben traten an elf unterschiedlichen Messstellen auf (sechs in 2018 und fünf in 2019)

Ähnlich wie bei Foramsulfuron konnte für Nicosulfuron kein signifikanter Trend zwischen dem Anteil an Anbaufläche mit Mais und der maximalen Konzentration an den Messstellen gefunden werden (p>0,05; Abbildung 13A). An einer Messstellen mit RAK-Überschreitung in der Ereignisprobe wurde kein Mais im Einflusskorridor angebaut (siehe Abbildung 13A), dass

außerhalb des Korridors aber innerhalb des Einzugsgebietes des Gewässers noch Nicosulfuron angewendet wurde kann nicht ausgeschlossen werden Bei 26 Messstellen konnte Nicosulfuron ebenfalls nachgewiesen werden, obwohl kein Maisfeld im Einflusskorridor entlang des Gewässers kartiert wurde. Die Halbwertszeit von Nicosulfuron liegt bei 26 Tagen (DT_{50} Soil, Lewis et al., 2016). Eine Ursache könnte hierfür die hohe Wasserlöslichkeit des Herbizids sein, wodurch es während eines Regenereignisses auch über weite Strecken deutlich oberhalb von 3 km Entfernung zur Messtelle transportiert werden kann (siehe hierzu auch Kapitel 2.2.5.12).

Abbildung 13: A) Korrelation der maximal gemessenen Nicosulfuron-Konzentration an einer Messstelle mit dem Anteil der Maisfelder im Einflusskorridor der Messstellen. Die roten Punkte zeigen Messstellen mit einer RAK-Überschreitung („ja“), blaue Punkte Messstellen ohne eine RAK-Überschreitung („nein“) und die grauen Punkte Messstellen, ohne RAK-Überschreitung („nein“), bei denen allerdings die Konzentration nur 1/10 des RAK-Wertes entspricht. B) Im Boxplot werden die Gewässerrandstreifenbreiten der Messstellen angegeben, die eine Überschreitung des RAK-Wertes für Nicosulfuron aufwiesen (roter Boxplot) und die keine RAK-Überschreitung hatten (blauer Boxplot, es sind nur blaue Messstellenpunkte enthalten). Der Graph wurde bei einer Gewässerrandstreifenbreite von 15 m abgeschnitten. Die Zahlen unterhalb der Boxplots geben die Anzahl der Gewässerrandstreifentransekte an, bei denen Mais angrenzend war. Bei einem Vergleich zwischen den Messstellen mit und ohne RAK-Überschreitung wurden ein signifikanter Unterschied gefunden (t-Test, ***: p<0,001).



Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

Es wurden signifikante Unterschiede bei den Randstreifenbreiten zwischen Messstellen mit und ohne RAK-Überschreitung gefunden (Abbildung 13B). Die Medianbreite der Gewässerrandstreifen an Messstellen mit RAK-Überschreitung lag unterhalb von 10 Metern. Im

Zulassungsprozess bei Nicosulfuron wird bei der Anwendung eine Randstreifenbreite von 20 Metern als Auflage (NW706 s.o.) festgelegt. Im Beispiel in Kapitel 4.3.2 kann für eine Messstelle gezeigt werden, dass nicht der gesamte Anteil der Maisfelder im Einflusskorridor der Messstellen der Grund für die hohen Nicosulfuron-Konzentrationen und RAK-Überschreitungen sind, sondern die tatsächliche Entfernung der Felder zum Gewässer und ob ein Wirkstoff auf einem Feld tatsächlich angewendet. Auch in diesem Fall zeigt sich wieder, dass die Verfügbarkeit von Anwendungsdaten zum Verständnis der Ursachen und Quellen für Belastungen beitragen kann. Das hier gezeigte Ergebnis ist ein Hinweis darauf, dass für Nicosulfuron ein Randstreifen (in diesen Untersuchungen ein Gewässerrandstreifen) durchaus zu einer Reduktion der Einträge führt. Fehlt dieser Randstreifen scheinen etwaige andere Maßnahmen (bodenkonservierende Bearbeitung wie Mulchsaat), die in der Anwendungsbestimmung als ebenso effizient wie Randstreifen angesehen werden, allerdings keine vergleichbare Reduktion zu bewirken. Im Falle von Nicosulfuron sollten also weitere Untersuchungen klären, inwieweit der Ersatz eines Randstreifens wirklich geeignet ist um den Eintrag von Nicosulfuron, ähnlich dem Effekt von Randstreifen, zu verringern. Bis diese Frage beantwortet ist, sollte zum Schutz der Gewässer die Anlage eines Randstreifens auf Maisflächen ohne die Möglichkeit der Ausnahme mit Mulchsaat vorgeschrieben werden.

2.2.3.4 Pirimicarb

Pirimicarb ist ein Insektizid und wird auf Getreidefeldern angewendet. Während der KgM-Messkampagnen wurden für Pirimicarb an vier Messstellen (alle in Niedersachsen) sieben RAK-Überschreitungen gemessen. Der RAK-Wert von Pirimicarb ist 0,17 µg/L. Bei der Verwendung von pirimicarbhaltigen PSM sind Anwendungsbestimmungen. mit 15 Metern Randstreifenbreite zum angrenzenden Gewässer (NW705[2]) einzuhalten

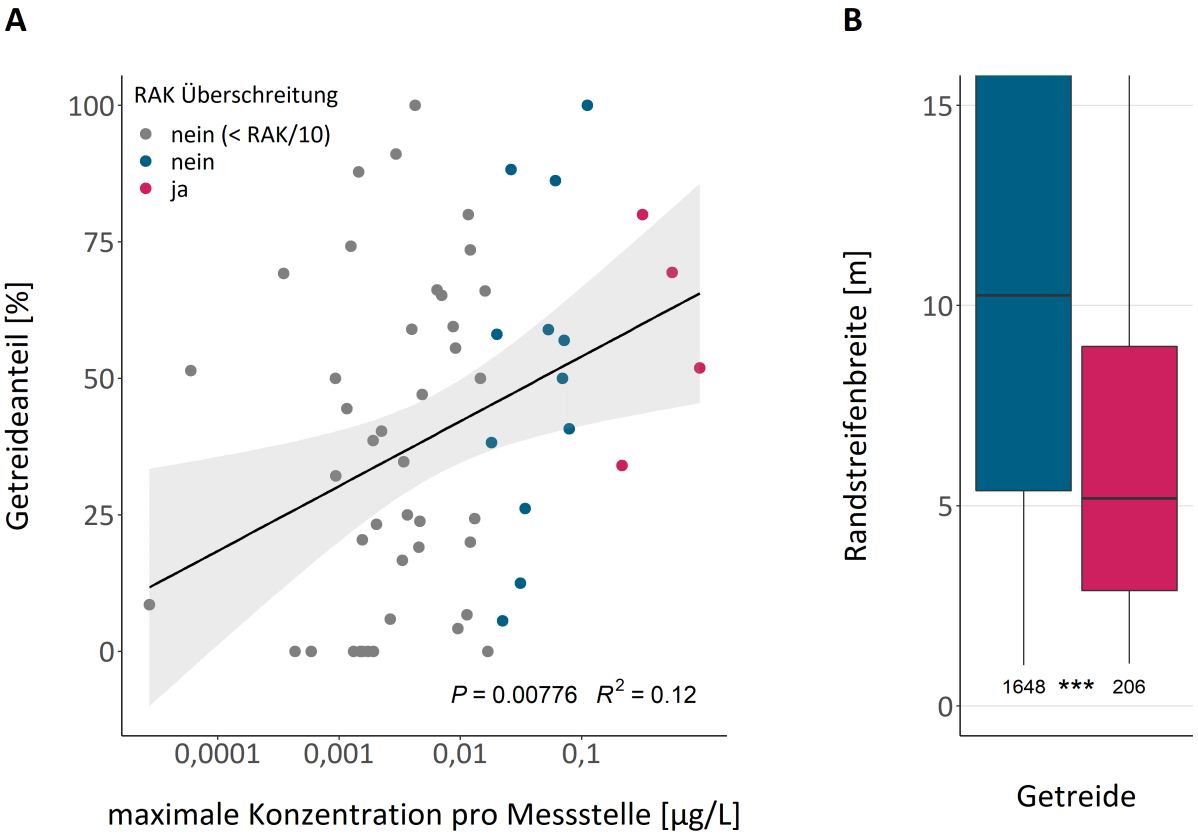
Es zeigt sich für Pirimicarb ein signifikanter Zusammenhang zwischen dem Flächenanteil an Getreide im Einzugskorridor einer Messstelle und der maximalen Konzentration von Pirimicarb in Ereignisproben im Monitoring (R^2=0,12, p< 0,01; Abbildung 14A).

Die Messstellen mit einer RAK-Überschreitung (roter Boxplot in Abbildung 14B) wiesen eine signifikant geringere Gewässerrandstreifenbreite auf als die Messstellen ohne eine RAK-Überschreitung (blauer Boxplot in Abbildung 14B). Bei vielen Getreidefeldern an den Messstellen mit einer RAK-Überschreitung lagen die Ackerflächen deutlich weniger al 5 Meter vom Gewässer entfernt. Bei Pirimicarb beeinflussen also sowohl der Anteil der Getreidefelder im Einflusskorridor als auch der Abstand der Getreidefelder zum Gewässer die Pirimicarb-Konzentration im Gewässer und das Ausmaß der RAK-Überschreitungen.

Abbildung 14: A) Korrelation der maximal gemessenen Pirimicarb-Konzentration an einer Messstelle mit dem Anteil der Getreidefelder (Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Dinkel und Triticale) im Einflusskorridor der Messstellen. Die roten Punkte zeigen Messstellen mit einer RAK-Überschreitung („ja“), blaue Punkte Messstellen ohne eine RAK-Überschreitung („nein“) und die grauen Punkte Messstellen, ohne RAK-Überschreitung („nein“), bei denen allerdings die Konzentration nur 1/10 des RAK-Wertes entspricht. B) Im Boxplot werden die Gewässerrandstreifenbreiten der Messstellen angegeben, die eine Überschreitung des RAK-Wertes für Pirimicarb aufwiesen (roter Boxplot) und die keine RAK-Überschreitung hatte (blauer Boxplot, es sind nur blaue Messstellenpunkte enthalten). Der Graph wurde bei einer

[2] NW705: Zwischen behandelten Flächen mit einer Hangneigung von über 2 % und Oberflächengewässern - ausgenommen nur gelegentlich wasserführender, aber einschließlich periodisch wasserführender - muss ein mit einer geschlossenen Pflanzendecke bewachsener Randstreifen vorhanden sein. Dessen Schutzfunktion darf durch den Einsatz von Arbeitsgeräten nicht beeinträchtigt werden. Er muss eine Mindestbreite von 5 m haben. Dieser Randstreifen ist nicht erforderlich, wenn: - ausreichende Auffangsysteme für das abgeschwemmte Wasser bzw. den abgeschwemmten Boden vorhanden sind, die nicht in ein Oberflächengewässer münden, bzw. mit der Kanalisation verbunden sind oder - die Anwendung im Mulch- oder Direktsaatverfahren erfolgt.

Gewässerrandstreifenbreite von 15 m abgeschnitten. Die Zahlen unterhalb der Boxplots geben die Anzahl der Gewässerrandstreifentransekte an, bei denen Getreide angrenzend war. Bei einem Vergleich zwischen den Messstellen mit und ohne RAK-Überschreitung wurde ein signifikanter Unterschied gefunden (Welch-Test, ***: p<0,001).



Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

2.2.4 Mischungstoxizität der Wasserproben

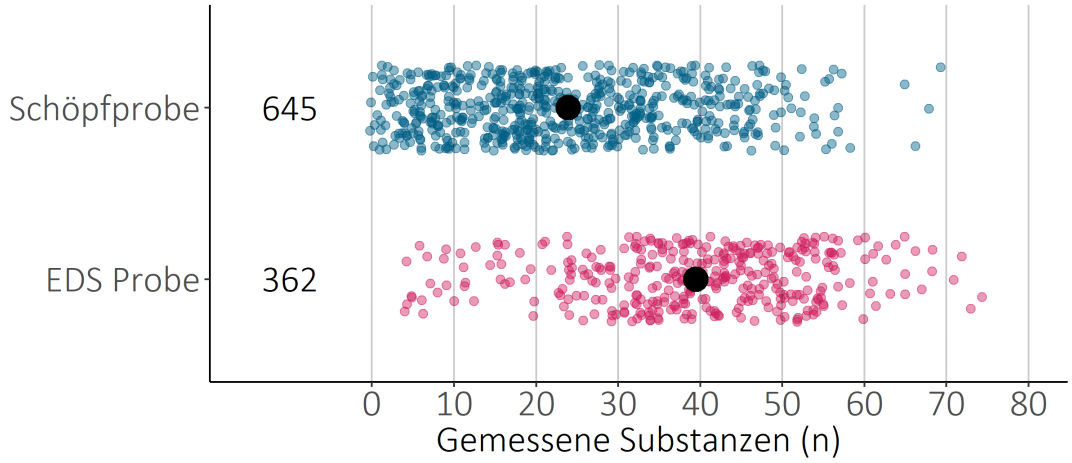
Fragestellung: Sind quantitative Aussagen des KgM zum zusätzlichen ökologischen Risiko der PSM-Mischungen in den Wasserproben möglich?

Hintergrund: Eine experimentelle Bearbeitung dieser Frage nach dem Einfluss der toxischsten Substanzen vs. dem Rest der Mischung in den Proben ist im Rahmen dieses Projektes nicht zu leisten. Daher liegt der Fokus auf wenige zentrale Fragen zur Rolle von Synergismen und Additivität bei Vorhandensein herausstechender Einzelbelastungen (Neonicotinoide) als theoretische Datenauswertung.

2.2.4.1 Komplexität der Wasserproben

In den 2018 und 2019 wurden an den landwirtschaftlichen KgM-Messstellen insgesamt 861 Wasserproben entnommen (Liess et al. 2022). Von den 75 PSM-Wirkstoffe und 33 PSM-Metabolite, auf die die Proben untersucht wurden, wurde jede Substanz mindestens einmal detektiert. Die Anzahl der in den einzelnen Wasserproben durchschnittlich gemessenen Analyten hing stark von der Art der Probenahme ab (Abbildung 15). Bezüglich der PSM-Wirkstoffe wurden in den Schöpfproben (n = 534) im Durchschnitt 17,2 PSM-Wirkstoffe (Min = 0, Max = 52) gefunden. In den ereignisbezogenen Proben (n = 327) ließen sich im Durchschnitt von 30,7 beinahe doppelt so viele PSM-Wirkstoffe nachweisen (min = 1, Max = 58).

Abbildung 15: Anzahl der gemessenen PSM-Wirkstoffe in den Schöpfproben (blau, n = 534) und den ereignisbezogenen Proben (rot, n = 327). Der schwarze Punkt markiert den Median.



Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

2.2.4.2 Zusammensetzung des Mischungsrisikos

Um den Beitrag einzelner Mischungskomponenten zum Mischungsrisiko der jeweiligen Wasserproben abzuschätzen, wurden die gemessenen Konzentrationen c der Einzelsubstanzen i in „Risk Quotients“ (RQs) durch Normierung mit den RAK-Werten errechnet:

$$Risk\ Quotient\ RQ_i = \frac{c_i}{RAK_i}$$

Diese substanzspezifischen RQs wurden dann unter Annahme einer additiven Kombinationswirkung (gemäß dem Ansatz der „Concentration Addition“ (Loewe und Muischnek 1926)) zu einem RQ_{sum} der gesamten Mischung aufsummiert:

$$RQ_{sum} = \sum_{i=1}^{n} RQ_i$$

Der Anteil der substanzspezifischen RQs am RQ_{sum} der Wasserprobe wird im Folgenden verwendet, um den Beitrag einzelner Mischungskomponenten zum Mischungsrisiko abzuschätzen. Es gilt zu beachten, dass das Aufsummieren aller substanzspezifischen RQs das tatsächliche Mischungsrisiko möglicherweise überschätzt: Der RAK eines PSM-Wirkstoffs kann auf Basis von Toxizitätsdaten zu Fischen, Invertebraten oder Algen abgeleitet werden, je nachdem für welche Organismengruppe ein PSM-Wirkstoff primär toxisch ist. In der Regel wirken nicht alle Mischungskomponenten einer Wasserprobe primär auf dieselbe Organismengruppe, was allerdings beim Aufaddieren aller substanzspezifischen RQs angenommen wird. Andererseits können sich Mischungskomponenten in Kombination in ihrer Wirkung verstärken und zu unerwartet hohen Effekten führen – sogenannten synergistischen Effekten (Liess et al. 2016) – und Effekte auf eine Organismengruppe können sich zusätzlich indirekt auf weitere Organismengruppen auswirken (z. B. Fernández et al. 2015). Diese beiden Aspekte werden im RQ_{sum}-Ansatz nicht berücksichtigt und können wiederum zu einer Unterschätzung des tatsächlichen Mischungsrisikos führen.

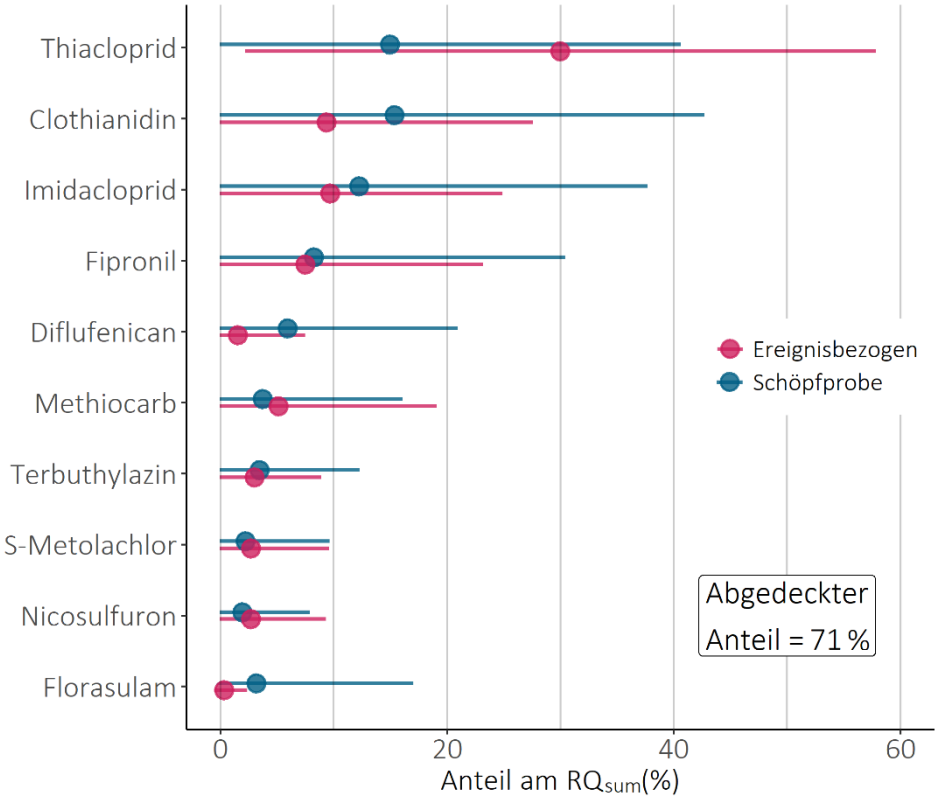
Die Beiträge einzelner Mischungskomponenten zum Mischungsrisiko in den Wasserproben waren unterschiedlich groß. Das Mischungsrisiko wurde stark durch eine bis wenige Substanzen dominiert, während die Mehrzahl der detektierten Mischungskomponenten nur unwesentlich beitrug. Das Set der dominierenden Mischungskomponenten variierte jedoch innerhalb der

untersuchten Fließgewässerabschnitte und auch innerhalb der dort entnommenen Wasserproben. Dies entspricht den Beobachtungen vergleichbarer Untersuchungen in Schweden (Gustavsson et al. 2017) oder den USA (Vallotton und Price 2016).

Basierend auf den über alle Proben gemittelten Beiträgen zum Mischungsrisiko konnten die drei Neonicotinoide Thiacloprid (21 % des RQ_{sum}), Clothianidin (13 % des RQ_{sum}) und Imidacloprid (11 % des RQ_{sum}) als häufigste Risikotreiber identifiziert werden. Darauf folgen die weiteren Insektizide Fipronil und Methiocarb, sowie die Herbizide Diflufenican, Terbuthylazin, S-Metolachlor, Nicosulfuron und Florasulam (siehe Abbildung 16).

Außerdem spielt das mehr oder weniger ereignisbezogene Auftreten einzelner PSM-Wirkstoffe während Regenereignissen und somit die Art der Probenahme eine Rolle bei der Abschätzung der Beiträge zum Mischungsrisiko (Schöpfprobe vs. Ereignisprobe). So zeigte zum Beispiel Thiacloprid einen durchschnittlichen Anteil am Mischungsrisiko von 30 % in den ereignisbezogenen Proben (siehe Abbildung 16). In den Schöpfproben sank dieser Anteil von Thiacloprid auf 15 %. Fipronil hingegen trat relativ unabhängig von der Art der Probenahme mit einem mittleren Beitrag zum Mischungsrisiko von 8 bis 9 % auf. Weitere Informationen zum wetterabhängigen Auftreten einzelner PSM-Wirkstoffe sind in Halbach et al. (2021) präsentiert.

Abbildung 16: Die zehn Mischungskomponenten mit den höchsten Beiträgen zum Mischungsrisiko RQ_{sum}, dargestellt mit deren gemittelten Beiträgen inkl. Standardabweichung in den Schöpfproben (blau, n = 534) und den ereignisbezogenen Proben (rot, n = 327).



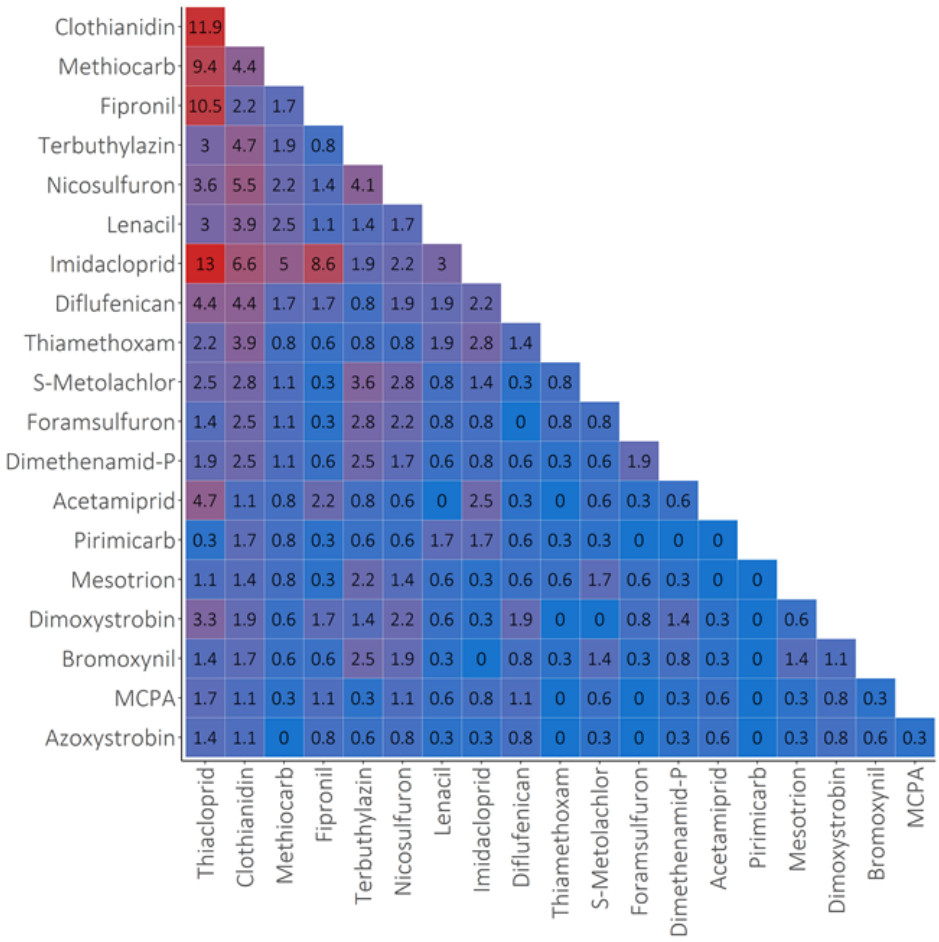
Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

2.2.4.3 Typische, relevante Mischungen

Um zu untersuchen, welche PSM-Wirkstoffe häufig parallel auftraten, wurde die Auswahl an PSM-Wirkstoffen auf die 20 Stoffe mit den meisten RAK-Überschreitungen begrenzt und alle Zweierkombinationen hinsichtlich deren Nachweishäufigkeit ausgewertet (Abbildung 17). Auch hier treten die drei Neonicotinoide Thiacloprid, Clothianidin und Imidacloprid als häufige

Mischungskomponenten hervor: In etwa 13 % der ereignisbezogenen Wasserproben konnten sowohl Thiacloprid als auch Imidacloprid in Konzentrationen gemessen werden, die jeweils den halben RAK-Wert überschritten und so gemeinsam eine RAK-Überschreitung bedingen (siehe Abbildung 17). Analog konnten in etwa 12 % der ereignisbezogenen Wasserproben sowohl Thiacloprid als auch Clothianidin in Konzentrationen gemessen werden, die jeweils den halben RAK-Wert überschritten. Insbesondere bei Stoffkombinationen, deren Komponenten primär dieselbe Organismengruppe beeinträchtigen (z. B. Insektizid + Insektizid) oder gar gleiche Wirkweisen besitzen (z. B. Neonicotinoid + Neonicotinoid), kann in solchen Wasserproben von einem vergleichbaren Risiko ausgegangen werden, wie wenn eine Einzelsubstanz alleine ihren RAK-Wert überschreitet. Auch wenn Insektizide innerhalb der untersuchten Stoffauswahl das parallele Auftreten in relevanten Konzentrationen dominieren, wurden auch ökologisch relevante Herbizid-Kombinationen in den Wasserproben gemessen. Dies betrifft z. B. die Kombination Nicosulfuron + Terbuthylazin, welche in 4,1 % der ereignisbezogenen Proben in Konzentrationen gemessen wurden, die jeweils den halben RAK-Wert überschritten.

Abbildung 17: Relative Häufigkeit (%) des gemeinsamen Vorkommens von jeweils 2 PSM-Wirkstoffen in Konzentrationen, die jeweils mindestens den halben RAK überschritten. Die Darstellung umfasst die 20 PSM-Wirkstoffe mit den meisten RAK-Überschreitungen und deren Vorkommen in den ereignisbezogenen Proben (n = 327).



Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

2.2.4.4 Grenzwertüberschreitungen durch Mischungen

Um abzuschätzen, inwieweit PSM-Wirkstoffmischungen in den Wasserproben das Risiko in Bezug auf eine RAK-Überschreitung erhöhen und wie hoch das Risiko für die Organismengruppen Invertebraten, Photoautotrophe (Algen und Makrophyten) sowie Fische ist, wurden pro Wasserprobe jeweils drei RQ_{sum}-Werte errechnet: Ein RQ_{sum} für Invertebraten, für welchen alle substanzspezifischen RQs aufsummiert wurden, die auf primär Invertebraten-toxische PSM-Wirkstoffen basieren. Für diese stellten Invertebraten die Empfindlichste der in der Risikobewertung betrachteten Organismengruppen dar, weshalb auch deren RAK-Werte auf Basis von Toxizitätsdaten zu Invertebraten abgeleitet wurde. Analog wurden RQ_{sum}-Werte für Photoautotrophe und Fische errechnet. Es wurden somit nur die geschätzten Risiken jener Mischungskomponenten zu einem Mischungsrisiko aufsummiert, bei welchen mit großer Sicherheit von einer gemeinsamen Wirkung auf die jeweilige Organismengruppe ausgegangen werden kann. Dieser Ansatz vernachlässigt demnach (neben potentiell synergistischen und indirekten Effekten) auch potentielle Effekte jener PSM-Wirkstoffe, die primär für eine andere Organismengruppe toxisch sind (z. B. Wirkung eines Herbizids auf Invertebraten). RQ_{sum}-Werte > 1 stellen eine Überschreitung des RAKs dar.

Das mit Abstand größte Risiko wurde auf Basis dieser Risikoabschätzung für Invertebraten festgestellt. Für sie wurde in 69 % der ereignisbezogenen Proben eine Überschreitung des RAKs festgestellt (siehe Tabelle 1). Bei den Schöpfproben wiesen 30 % eine RAK-Überschreitung für Invertebraten auf. In 26 % der ereignisbezogenen Proben und 6 % der Schöpfproben wurden Überschreitungen des RAK-Wertes für Photoautotrophe gemessen. Insbesondere für die Fische fiel das Risiko in Bezug auf RAK-Überschreitungen durch PSM-Wirkstoffe oder deren Mischungen vergleichsweise gering aus (Anteil Proben mit RAK-Überschreitung < 7 %).

Die große Mehrheit der RAK-Überschreitungen wurde durch einzelne PSM-Wirkstoffe verursacht. Die gemessene Konzentration jener Einzelsubstanzen alleine bedingte bereits die Überschreitung des RAKs ohne, dass hierbei weitere Mischungskomponenten mitwirkten (siehe Tabelle 1). Auch dies bestätigt, dass das Mischungsrisiko in den Wasserproben größtenteils auf einzelne PSM-Wirkstoffe zurückzuführen ist und die kombinierte Wirkung aller Mischungskomponenten unter Annahme der Additivität eine vergleichsweise untergeordnete Rolle spielt.

Tabelle 1: Anteil der Wasserproben die keine ($RQ_{sum} \leq 1$), bzw. eine Überschreitung des RAKs ($RQ_{sum} > 1$) durch das Zusammenwirken mehrerer PSM-Wirkstoffe oder bereits durch eine Einzelsubstanz je nach Probenart (534 Schöpfproben, 327 ereignisbezogene Proben) aufwiesen.

Organismengruppe	Probenart	$RQ_{sum} \leq 1$ RAK nicht überschritten	$RQ_{sum} \geq 1$ RAK nur durch Mischung überschritten	$RQ_{sum} \geq 1$ RAK bereits durch Einzelsubstanz überschritten
Invertebraten	Ereignisprobe	31 %	13 %	56 %
	Schöpfprobe	70 %	9 %	21 %
Photoautotrophe	Ereignisprobe	74 %	8 %	18 %
	Schöpfprobe	94 %	3 %	3 %
Fische	Ereignisprobe	93 %	3 %	4 %
	Schöpfprobe	99 %	0 %	1 %

Eine Ursache für die beobachteten Grenzwertüberschreitungen ist der Fokus auf jeweils einzelne PSM in der Risikobewertung, wodurch das Vorhandensein weiterer PSM-Wirkstoffe in der Umwelt außer Acht gelassen wird. Eine tiefergehende Analyse der im KgM gemessenen PSM-Mischungen sowie Rückschlüsse für die Risikobewertung können bei Weisner et al. (2021) eingesehen werden. Laut dieser Veröffentlichung wird das Risiko durch das Vorhandensein weiterer PSM-Wirkstoffe in der Umwelt im Mittel um den Faktor 2 unterschätzt; unter realistischen worst-case Bedingungen (95%-Perzentil) um den Faktor 3,2. Ebenso wird gezeigt, dass sich das pulsartige Auftreten von Belastungsspitzen in den Gewässern in kurzen Abständen von wenigen Wochen wiederholt – eine Tatsache die in der aktuellen Risikobewertung nicht berücksichtigt wird und zusätzlich dazu führt, dass das tatsächliche ökologische Risiko unterschätzt wird.

2.2.4.5 Annahme der additiven Kombinationswirkung – Eine Einordnung

Diverse Untersuchungen beobachteten basierend auf Toxizitätsexperimenten mit PSM-Mischungen eine Additivität der Wirkungen und die generelle Anwendbarkeit des RQ_{sum}-Ansatzes (z. B. Deneer 2000; Altenburger et al. 2000; Backhaus et al. 2000). Allerdings sind auch einige spezielle PSM-Wirkstoffkombinationen bekannt, die zu synergistischen Kombinationswirkungen führen können (Cedergreen 2014; Siviter et al. 2021). Ein mehrfach nachgewiesener Synergismus wurde in Mischungen aus Pyrethroid-Insektiziden mit Azol-Fungiziden beobachtet. Bedingt durch die ausgeprägte Hydrophobie der Pyrethroide ist eine Messung dieser in der Wasserphase mit der hier angewandten analytischen Methode nicht durchführbar. Es fehlt daher eine entsprechende Datengrundlage um an dieser Stelle das Vorkommen dieser PSM-Wirkstoffkombination abzuschätzen. Knillmann et al. (2021) wiesen allerdings darauf hin, dass bereits die Tankmischungen bei der PSM-Anwendung häufig synergistisch wirkende Mischungskomponenten enthalten, weshalb ein gemeinsames Auftreten in Oberflächengewässern wahrscheinlich ist.

Ob synergistische Effekte relevant sind, hängt nicht nur von der Anwesenheit, sondern scheint auch von der Konzentration der Mischungskomponenten abzuhängen: Cedergreen (2014) kommt zu dem Schluss, dass synergistische Effekte erst bei PSM-Konzentrationen oberhalb der typischerweise beobachteten Umweltkonzentrationen zutage treten und Synergismen in der Umwelt aus diesem Grund selten zu erwarten seien. Unter bestimmten Umweltbedingungen, z. B. bei zusätzlichem Stress durch Nahrungsmangel, wurden synergistische Effekte hingegen auch in niedrigeren Konzentrationsbereichen experimentell bestätigt (Shahid et al. 2019). Die Beurteilung der Relevanz von synergistischen Kombinationswirkungen in der Umwelt sowie der Eignung von Ansätzen, die eine Konzentrations-Additivität der Wirkungen zugrunde legen, bedarf daher weiterer Forschung.

2.2.5 Substanzkatalog: Detailbetrachtung auffälliger PSM-Wirkstoffe und Metabolite

Fragestellung: Welche Erkenntnisse lassen sich aus einer stoffspezifischen Analyse der Daten und der detaillierten Aufbereitung für ausgewählte Stoffe ziehen? Inwieweit führen die im KgM ermittelten stofflichen Belastungen der unterschiedlichen Analysemethoden (Analytik Wasserprobe; Non-target Screening; Passivsammler; SPM) zu vergleichbaren Ergebnissen, wo unterscheiden sie sich und aus welchen Gründen?

Hintergrund: Da die Genehmigung der Wirkstoffe auf EU-Ebene und in der Zulassung von PSM auf einer Betrachtung der Einzelstoffe und deren Daten beruhen, können in diesen Prozessen vor allem stoffspezifische Hinweise zu potentiellen Quellen, Auffälligkeiten und Effektivität des Managements aus dem Monitoring genutzt werden, um Eingang in Risikoprognose und Risikomanagement zu finden.

Im KgM-Projekt waren insgesamt 17 PSM-Wirkstoffe und zwei Metabolite besonders interessant. Diese waren entweder in ihren Befunden besonders auffällig, werden zukünftig mehr Bedeutung bekommen oder sollen im Fall der bereits verbotenen Neonicotinoide im Hinblick auf die Entwicklung der Rückstände betrachtet werden. In den folgenden Kapiteln werden diese Substanzen detaillierter aufgeführt. Dabei werden für jede Substanz eine Tabelle mit ihren Eigenschaften und Analysewerten sowie die Ergebnisse der Messungen in der zweijährigen Untersuchung dargestellt. Letzteres wurden mithilfe des Tools „Expositions-Klassifizierung“ des UFZ erstellt (https://www.ufz.de/KgM/index.php?de=48130). Eine allgemeine Substanzbeschreibung mit dem Zulassungs- und Genehmigungsstatus wird neben der Ansatzmenge in Deutschland ebenfalls aufgeführt. Neben den aufgeführten Quellen wurden auch CAS (2021), EFSA (2021), EU (2021) und Europäische Kommission (2021) verwendet.

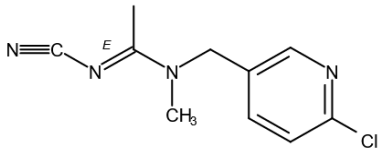
Tabelle 2: Abkürzungsverzeichnis für den Wirkstoffkatalog

Abkürzung	Bedeutung
AC_{field}	Invertebraten-basierter Grenzwert, siehe Anhang A.1
LoEP	List of Endpoints, engl. für Liste für Endpunkte
n	Wert nicht verfügbar
RAK	Wert wie im KgM verwendet (siehe A.2.3)
UQN	Wenn nicht anders angezeigt, die in den Anhängen zur OGewV in Deutschland gültige Umweltqualitätsnorm
UQN [a] [a] UQN auf EU-Ebene (Prioritäre Substanz ab 2023)	UQN-Entwürfe für neue prioritäre Substanzen wie vorgestellt in: ANNEXES to the Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council amending Directive 2000/60/EC establishing a framework for Community action in the field of water policy, Directive 2006/118/EC on the protection of groundwater against pollution and deterioration and Directive 2008/105/EC on environmental quality standards in the field of water policy [COM(2022)540 final]
UQN [b - Vorschlag UBA]	UQN-Vorschlag UBA (2021) (s. A.2.3) Für die auffälligen Stoffe des KgM wurden UQN-Vorschläge erarbeitet

2.2.5.1 Acetamiprid

Tabelle 3: Kenn- und Analysewerte des PSM-Wirkstoffs Acetamiprid

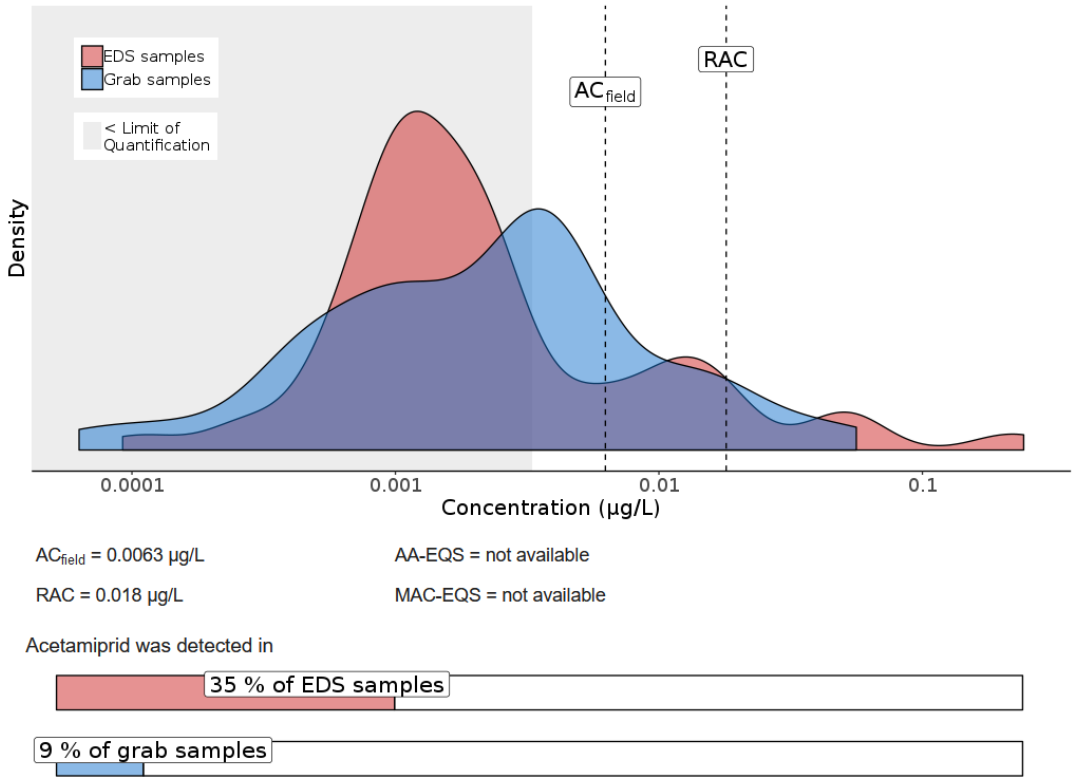
Parameter	Acetamiprid
LAWA-Code	4200
CAS-Nr.	135410-20-7
Stoffgruppe	Neonicotinoide
Wirkbereich	Insektizid
(Haupt-)Kulturen	Gemüse, Obst, Kartoffel, Raps
Physiko-chemische Eigenschaften	
Molekül- und Strukturformel	$C_{10}H_{11}ClN_4$

Parameter	Acetamiprid	
		
Sorptionskapazität K_{foc} [L/kg]	106,5	
Halbwertszeit DT_{50} Boden [d]	3	
Wasserlöslichkeit [mg/L]	2950	
Untersuchungen im Kleingewässermonitoring (KgM)		
Art der Beprobung	Schöpfproben	Ereignisproben
Probenanzahl	551	335
Nachweishäufigkeit in Proben [%]	9	35
Nachweishäufigkeit an Messstellen [%]	26	53
Perzentile Konzentration [µg/L]		
0,05	0,0000	0,0000
0,25	0,0000	0,0000
0,5	0,0000	0,0000
0,75	0,0000	0,0010
0,95	0,0015	0,0125
RAK: 0,018 µg/L		
Überschreitungen in Proben [Anzahl]	2	10
Überschreitungen in Proben [%]	0,3	2,8
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	2	8
Überschreitungen an Messstellen [%]	1,6	7,8
JD-UQN: 0,037 µg/L [a]		
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	0	
Überschreitungen an Messstellen [%]	0,0	
ZHK-UQN: 0,16 µg/L [a]		
Überschreitungen in Proben [Anzahl]	0	2
Überschreitungen in Proben [%]	0,0	0,6
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	0	2
Überschreitungen an Messstellen [%]	0,0	2,0

[a] UQN auf EU-Ebene (Prioritäre Substanz ab 2023)

Die nachfolgende Visualisierung (Abbildung 18) enthält die 2018 und 2019 gemessenen Konzentrationen von Acetamiprid in den untersuchten Kleingewässern mit den zum Zeitpunkt des Monitorings geltenden Grenzwerten.

Abbildung 18: Gemessene Konzentration des PSM-Wirkstoffs Acetamiprid.



Quelle: Expositions-Klassifizierung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ. Abrufbar unter https://www.ufz.de/KgM/index.php?de=48130.

Der Wirkstoff Acetamiprid gehört wie Clothianidin, Imidacloprid, Thiacloprid sowie Thiamethoxam zu den Neonicotinoiden, welche als systemische Insektizide wirken. Die Anwendungsform dieser Stoffgruppe war sowohl die Spritzanwendung als auch die Saatgutbeizung. Acetamiprid ist der Einzige der genannten Wirkstoffe, der noch im Freiland zugelassen ist.

Acetamiprid verweilt nur kurz im Boden (Tabelle 3) und birgt ein geringes Risiko für Bodenorganismen. In der Wasserphase ist es biologisch schlecht abbaubar und gegenüber hydrolytischem Abbau bei pH 7 als stabil anzusehen (Lewis et al. 2016). Wie alle Neonicotinoide weist der Wirkstoff eine hohe Wasserlöslichkeit auf und aufgrund der Stabilität und der Mobilität in Oberflächengewässern besteht auch ein potentielles Eintragsrisiko für das Grundwasser.

Der Wirkstoff Acetamiprid ist in der Europäischen Union mit der Durchführungsverordnung (EU) 2018/113 der Kommission vom 24. Januar 2018 erneut genehmigt worden. Die Anwendungsbedingungen müssen gegebenenfalls Maßnahmen zur Risikobegrenzung umfassen und bei der Gesamtbewertung des Wirkstoffs achten die Mitgliedstaaten insbesondere auf das Risiko für Wasserorganismen, Bienen und andere Nichtzielarthropoden, Vögel und Säugetiere sowie für die Verbraucher und Anwender[3].

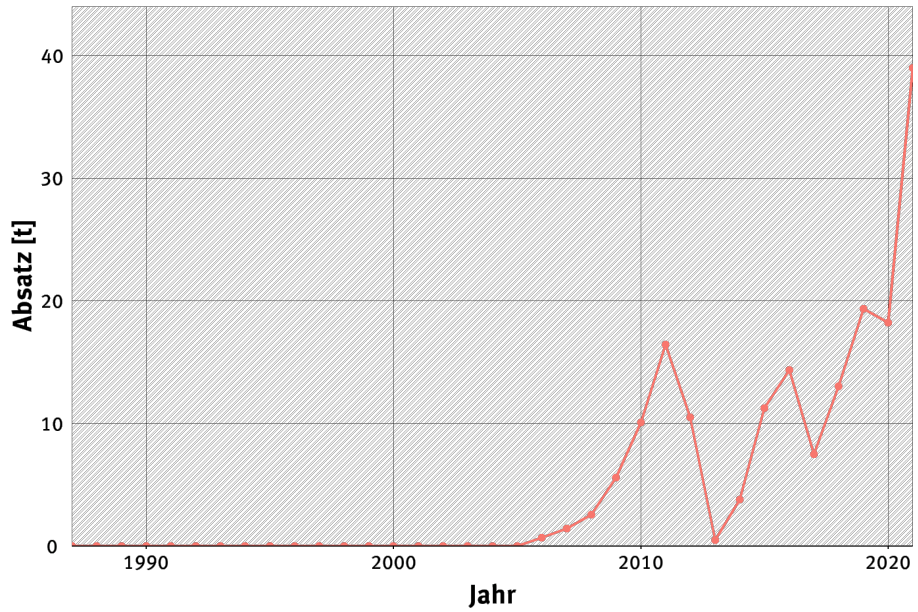
Acetamiprid wird als schädigend für Populationen von Bestäuberinsekten eingestuft, ist giftig für Fischnährtiere und sehr giftig für Wasserorganismen. In Gewässern können längerfristig schädliche Wirkungen auftreten (BVL 2021).

Zulassungsstatus: 2021 in 13 Präparaten enthalten, die bis maximal Februar 2034 zugelassen sind (BVL 2021).

Genehmigungsstatus: Der Wirkstoff Acetamiprid ist bis zum 28. Februar 2033 in Pflanzenschutzmitteln genehmigt[3] sowie in Bioziden der Produktart 18 (Insektizide) bis zum 31.01.2027 (BAuA 2021). Letzte Veröffentlichung der wissenschaftlichen Datengrundlage (List of endpoints, LoEP) der EFSA im November 2016.

Die nachfolgende Grafik (Abbildung 19) stellt die jährlichen Absatzmengen des Insektizids Acetamiprid (BVL 2022) seit 1987 in Deutschland dar. Deutlich wird, dass mit dem Verbot der anderen Neonicotinoide der Absatz von Acetamiprid in Deutschland deutlich zugenommen hat.Detailliertere Auswertungen und Monitoringergebnisse aus 2021 zu den Neonicotinoiden finden sich auch in Kapitel 3.2.1.1.

Abbildung 19: Absatzmenge des PSM-Wirkstoffs Acetamiprid von 1987 bis 2021 in Deutschland.



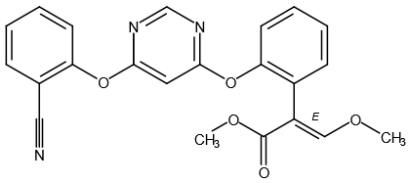
Quelle: Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit – BVL.

2.2.5.2 Azoxystrobin

Tabelle 4: Kenn- und Analysewerte des PSM-Wirkstoffs Azoxystrobin.

Parameter	Azoxystrobin
LAWA-Code	2062
CAS-Nr.	131860-33-8
Stoffgruppe	Strobilurine
Wirkbereich	Fungizide
(Haupt-)Kulturen	Getreide, Gemüse, Hopfen, Mais, Weinbau

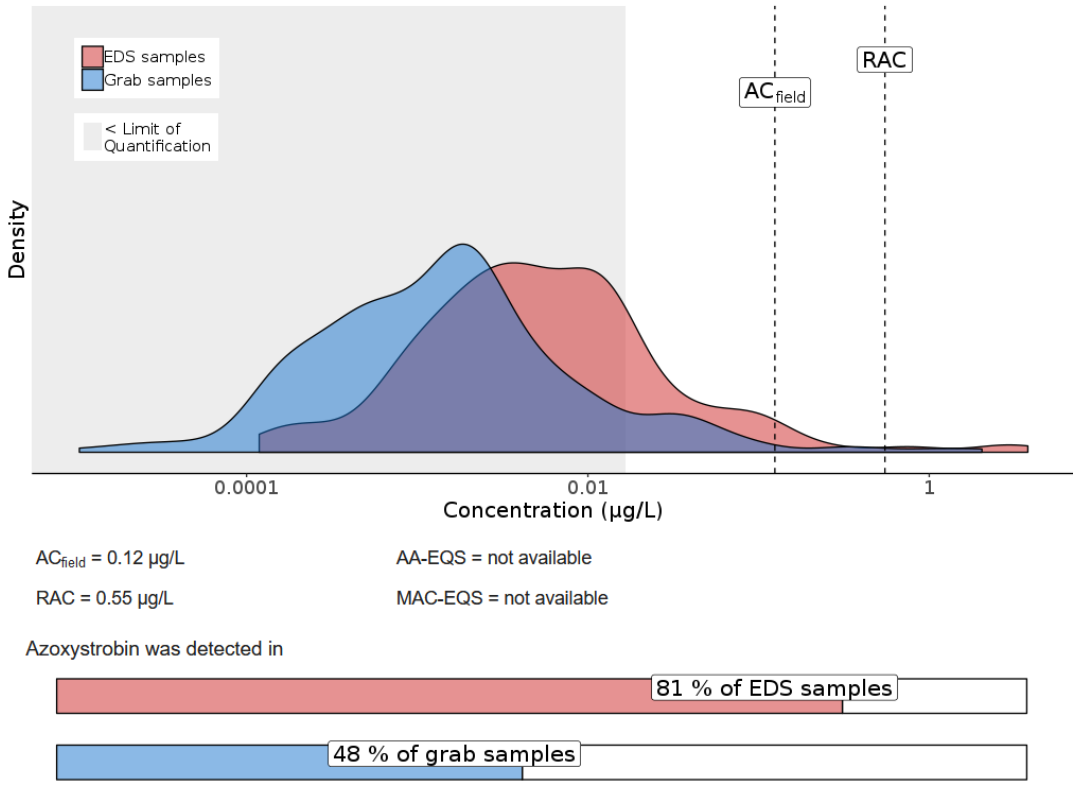
[3] Amtsblatt der Europäischen Union 2018: DURCHFÜHRUNGSVERORDNUNG (EU) 2018/113 DER KOMMISSION vom 24. Januar 2018, EUR-Lex Dokument 32018R0113, 4 pp

Parameter	Azoxystrobin	
Physiko-chemische Eigenschaften		
Molekül- und Strukturformel	$C_{22}H_{17}N_3O_5$ 	
Sorptionskapazität K_{foc} [L/kg]	423	
Halbwertszeit DT_{50} Boden [d]	180,7	
Wasserlöslichkeit [mg/L]	6,7	
Untersuchungen im Kleingewässermonitoring (KgM)		
Art der Beprobung	Schöpfproben	Ereignisproben
Probenanzahl	551	335
Nachweishäufigkeit in Proben [%]	48	81
Nachweishäufigkeit an Messstellen [%]	94	93
Perzentile Konzentration [µg/L]		
0,05	0,0000	0,0000
0,25	0,0000	0,0006
0,5	0,0000	0,0030
0,75	0,0014	0,0103
0,95	0,0116	0,0834
RAK: 0,55 µg/L		
Überschreitungen in Proben [Anzahl]	2	5
Überschreitungen in Proben [%]	0,3	1,4
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	2	3
Überschreitungen an Messstellen [%]	1,6	2,9
JD-UQN: 0,2 µg/L [b] **- Vorschlag UBA**		
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	2	
Überschreitungen an Messstellen [%]	1,6	
ZHK-UQN: 0,16 µg/L [b] **- Vorschlag UBA**		
Überschreitungen in Proben [Anzahl]	2	5
Überschreitungen in Proben [%]	0,3	1,4
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	2	3
Überschreitungen an Messstellen [%]	1,6	2,9

[b] UQN-Vorschlag UBA (2021) (s. A.2.3)

Die nachfolgende Visualisierung (Abbildung 20) enthält die 2018 und 2019 gemessenen Konzentrationen von Azoxystrobin in den untersuchten Kleingewässern mit den zum Zeitpunkt des Monitorings geltenden Grenzwerten.

Abbildung 20: Gemessene Konzentrationen des PSM-Wirkstoffs Azoxystrobin.



Quelle: Expositions-Klassifizierung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ. Abrufbar unter https://www.ufz.de/KgM/index.php?de=48130.

Azoxystrobin ist ein systemisch wirkendes Fungizid und zählt mit weiteren Vertretern wie Dimoxystrobin, Fluoxastrobin und Picoxystrobin zur Stoffgruppe der synthetisch hergestellten Strobilurine. Aufgrund von Resistenzentwicklungen gegen Strobilurine wird regelmäßig eine Liste resistenter Pilze erstellt.

Dieser Wirkstoff ist gekennzeichnet durch eine geringe Wasserlöslichkeit, moderate Mobilität und lange Verweildauer (persistent) im Boden (Tabelle 4, Lewis et al. 2016). Die Metaboliten des Wirkstoffs werden als nicht humantoxikologisch und biologisch (keine fungizide Aktivität) relevant eingestuft[4].

Laut Durchführungsverordnung (EU) Nr. 703/2011 der Kommission vom 20. Juli 2011 ist bei der Bewertung von Azoxystrobin auf folgende Inhalte zu achten: zum einen auf den Umstand, dass die Spezifikation des technischen, gewerbsmäßig hergestellten Materials bestätigt und durch geeignete Analysedaten belegt werden muss. Das für das Toxizitätsdossier verwendete Versuchsmaterial sollte mit dieser Spezifikation des technischen Materials verglichen und entsprechend überprüft werden. Zum anderen auf eine mögliche Grundwasserkontamination, wenn der Wirkstoff in Gebieten mit empfindlichen Böden und/oder unter schwierigen

[4] European Food Safety Authority 2010: Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance azoxystrobin, EFSA Journal 2010; 8(4):1542, 110 pp.

klimatischen Bedingungen ausgebracht wird sowie schließlich auf den Schutz von Wasserorganismen[5].

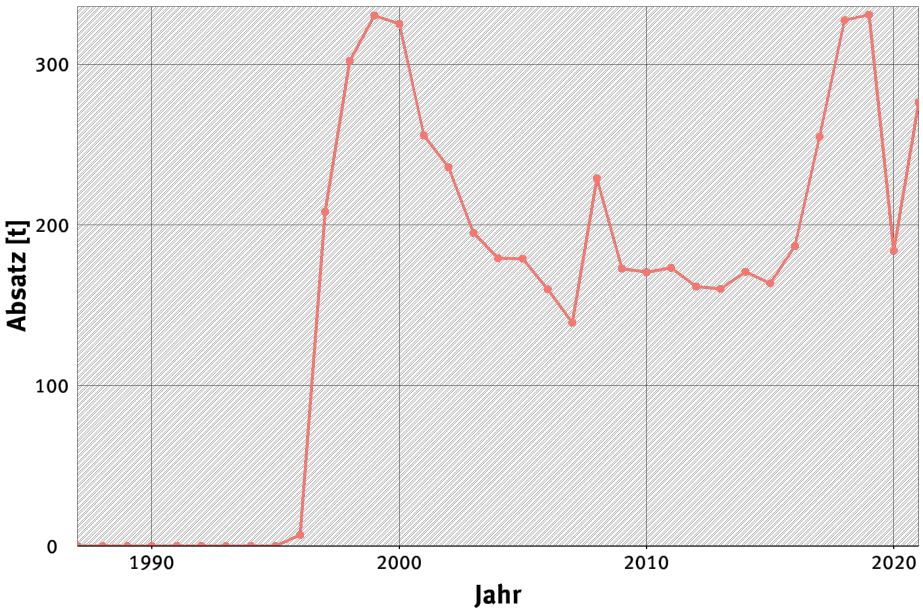
Azoxystrobin wirkt sehr toxisch auf Wasserorganismen wie Algen, Fische und Fischnährtiere sowie höhere Wasserpflanzen. Für Populationen relevanter Nutzinsekten gilt der Wirkstoff als schwach schädigend, Bienen und Populationen relevanter Raubmilben und Spinnen werden bei sachgemäßer Anwendung nicht geschädigt (BVL 2021).

Zulassungsstatus: Der Wirkstoff ist 2021 in 63 Präparaten bis maximal Ende 2025 zugelassen (BVL 2021).

Genehmigungsstatus: Azoxystrobin ist in Pflanzenschutzmitteln bis zum 31.12.2024 genehmigt[6] sowie in Bioziden der Produktarten 7 (Beschichtungsschutzmittel), 9 (Schutzmittel für Fasern, Leder, Gummi und polymerisierte Materialien) und 10 (Schutzmittel für Baumaterialien) bis zum 31.10.2025 (BAuA 2021). Letzte Veröffentlichung der wissenschaftlichen Datengrundlage (LoEP) der EFSA im April 2010[4].

Nachfolgend (Abbildung 21) sind die jährlichen Absatzmengen für den Wirkstoff Azoxystrobin (BVL 2022) in Deutschland seit 1987 abgebildet.

Abbildung 21: Absatzmenge des PSM-Wirkstoffs Azoxystrobin von 1987 bis 2021 in Deutschland.



Quelle: Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit – BVL.

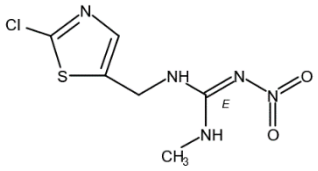
2.2.5.3 Clothianidin

Tabelle 5: Kenn- und Analysewerte des PSM-Wirkstoffs Clothianidin.

Parameter	Clothianidin
LAWA-Code	4201
CAS-Nr.	210880-92-5

[5] Amtsblatt der Europäischen Union 2011: DURCHFÜHRUNGSVERORDNUNG (EU) Nr. 703/2011 DER KOMMISSION vom 20. Juli 2011, EUR-Lex Dokument 32011R0703, 5 pp.

[6] Amtsblatt der Europäischen Union 2019: DURCHFÜHRUNGSVERORDNUNG (EU) 2019/291 DER KOMMISSION vom 19. Februar 2019, EUR-Lex Dokument 32019R0291, 3 pp.

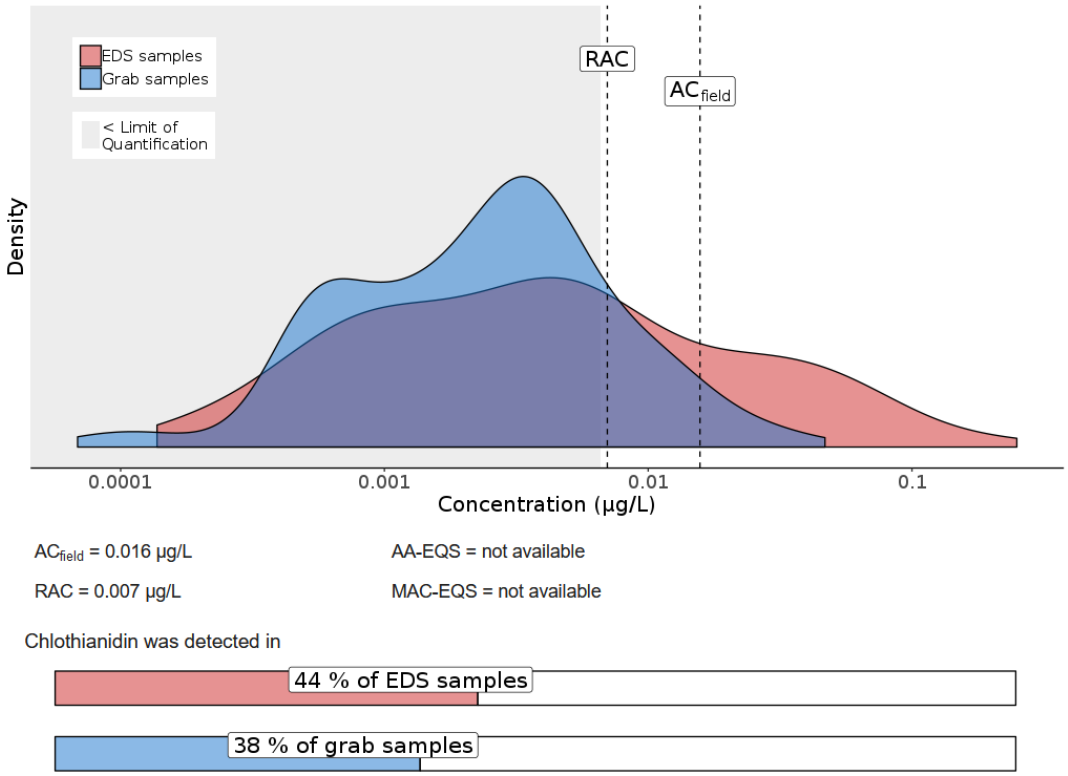
Parameter	Clothianidin	
Stoffgruppe	Neonicotinoide	
Wirkbereich	Insektizide	
(Haupt-)Kulturen	Gemüse, Kartoffel, Rübe	
Physiko-chemische Eigenschaften		
Molekül- und Strukturformel	$C_6H_8ClN_5O_2S$ 	
Sorptionskapazität K_{foc} [L/kg]	160	
Halbwertszeit DT_{50} Boden [d]	121,2	
Wasserlöslichkeit [mg/L]	340	
Untersuchungen im Kleingewässermonitoring (KgM)		
Art der Beprobung	Schöpfproben	Ereignisproben
Probenanzahl	551	335
Nachweishäufigkeit in Proben [%]	38	44
Nachweishäufigkeit an Messstellen [%]	92	69
Perzentile Konzentration [µg/L]		
0,05	0,0000	0,0000
0,25	0,0000	0,0000
0,5	0,0000	0,0000
0,75	0,0014	0,0024
0,95	0,0078	0,0341
RAK: 0,007µg/L		
Überschreitungen in Proben [Anzahl]	30	50
Überschreitungen in Proben [%]	4,7	13,8
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	19	31
Überschreitungen an Messstellen [%]	15,3	30,4
JD-UQN: 0,01 µg/L [a]		
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	2	
Überschreitungen an Messstellen [%]	1,6	
ZHK-UQN: 0,34 µg/L [a]		
Überschreitungen in Proben [Anzahl]	0	0
Überschreitungen in Proben [%]	0,0	0,0

Parameter	Clothianidin	
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	0	0
Überschreitungen an Messstellen [%]	0,0	0,0

[a] UQN auf EU-Ebene (Prioritäre Substanz ab 2023)

Die nachfolgende Visualisierung (Abbildung 22) enthält die 2018 und 2019 gemessenen Konzentrationen von Clothianidin in den untersuchten Kleingewässern mit den zum Zeitpunkt des Monitorings geltenden Grenzwerten.

Abbildung 22: Gemessene Konzentrationen des PSM-Wirkstoffs Clothianidin.



Quelle: Expositions-Klassifizierung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ. Abrufbar unter https://www.ufz.de/KgM/index.php?de=48130.

Clothianidin ist ein systemisch wirkender Pflanzenschutzmittel-Wirkstoff aus der Gruppe der Neonicotinoide gleichsam mit Acetamiprid, Imidacloprid, Thiacloprid sowie Thiamethoxam. Von letzterem ist Clothianidin ein Metabolit (EZ-Gemisch).

Der Wirkstoff ist moderat mobil in Boden und Wasser und schwer abbaubar (Tabelle 5, Lewis et al. 2016). Die Metaboliten des Wirkstoffs weisen keine insektizide Aktivität gegenüber ausgewählten Schadorganismen auf und werden somit als biologisch nicht relevant eingeschätzt[7].

Gemäß der Durchführungsverordnung (EU) 2018/784 der Kommission vom 29. Mai 2018 muss bei der Gesamtbewertung insbesondere auf das Risiko für das Grundwasser; für zur Bestäubung in dauerhaft errichteten Gewächshäusern eingesetzte Bienen und Hummeln sowie die Exposition von Bienen durch die Aufnahme von kontaminiertem Wasser aus dauerhaft

[7] European Food Safety Authority 2016: Peer review of the pesticide risk assessment for the active substance clothianidin in light of confirmatory data submitted, EFSA Journal 2016;14(11):4606, 34 pp.

errichteten Gewächshäusern geachtet werden. Die Gefahr einer Verschmutzung des Grundwassers ist bei der Ausbringung in Gebieten mit empfindlichen Böden und/oder Klimabedingungen besonders zu beachten[8]. Clothianidin ist toxisch für Wild- und Honigbienen und Hummeln, sowie giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung[7].

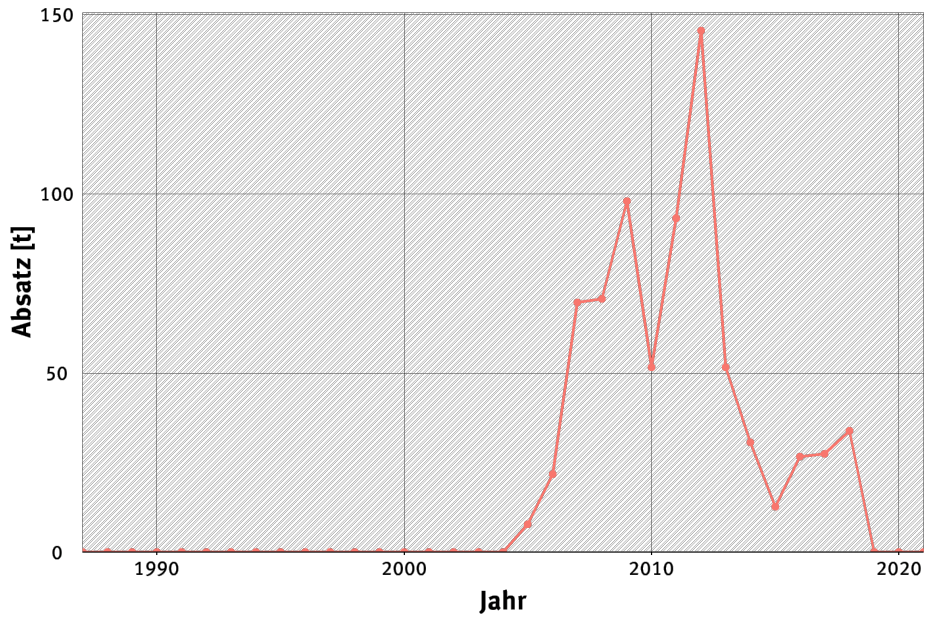
Zulassungsstatus: Die Zulassungen der Präparate liefen Anfang 2019 aus, eine Ausbringung des Wirkstoffs darf nur noch per regionaler Notfallzulassung erfolgen[8].

Genehmigungsstatus: Clothianidin war als Pflanzenschutzmittel bis Dezember 2018 genehmigt[8] sowie in Bioziden der Produktart 8 (Holzschutzmittel) vom 01.02.2010 bis zum 31.01.2020 (BAuA 2021). Der Europäische Gerichtshof hat am 06. Mai 2021 in letzter Instanz entschieden, die EU-Teilverbote für den Wirkstoff Clothianidin (Bayer) aufrechtzuerhalten, weil ernsthafte Zweifel an dessen Unschädlichkeit festgestellt wurden (CURIA 2021). Letzte Veröffentlichung der wissenschaftlichen Datengrundlage (LoEP) der EFSA im November 2016[7].

Die folgende Grafik (Abbildung 23) zeigt den jährlichen Absatz von Clothianidin (BVL 2022) von 1987 bis 2021.

Detailliertere Auswertungen und Monitoringergebnisse aus 2021 zu den Neonicotinoiden finden sich auch in Kapitel 3.2.1.1.

Abbildung 23: Absatzmenge des PSM-Wirkstoffs Clothianidin von 1987 - 2021 in Deutschland.



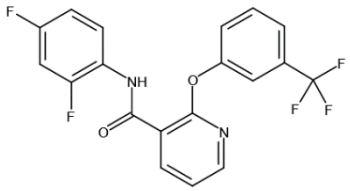
Quelle: Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit – BVL.

2.2.5.4 Diflufenican

Tabelle 6: Kenn- und Analysewerte des PSM-Wirkstoffs Diflufenican.

Parameter	Diflufenican
LAWA-Code	2626
CAS-Nr.	83164-33-4
Stoffgruppe	Carboxamide

[8] Amtsblatt der Europäischen Union 2018: DURCHFÜHRUNGSVERORDNUNG (EU) 2018/784 DER KOMMISSION vom 29. Mai 2018, EUR-Lex Dokument 32018R0784, 5 pp.

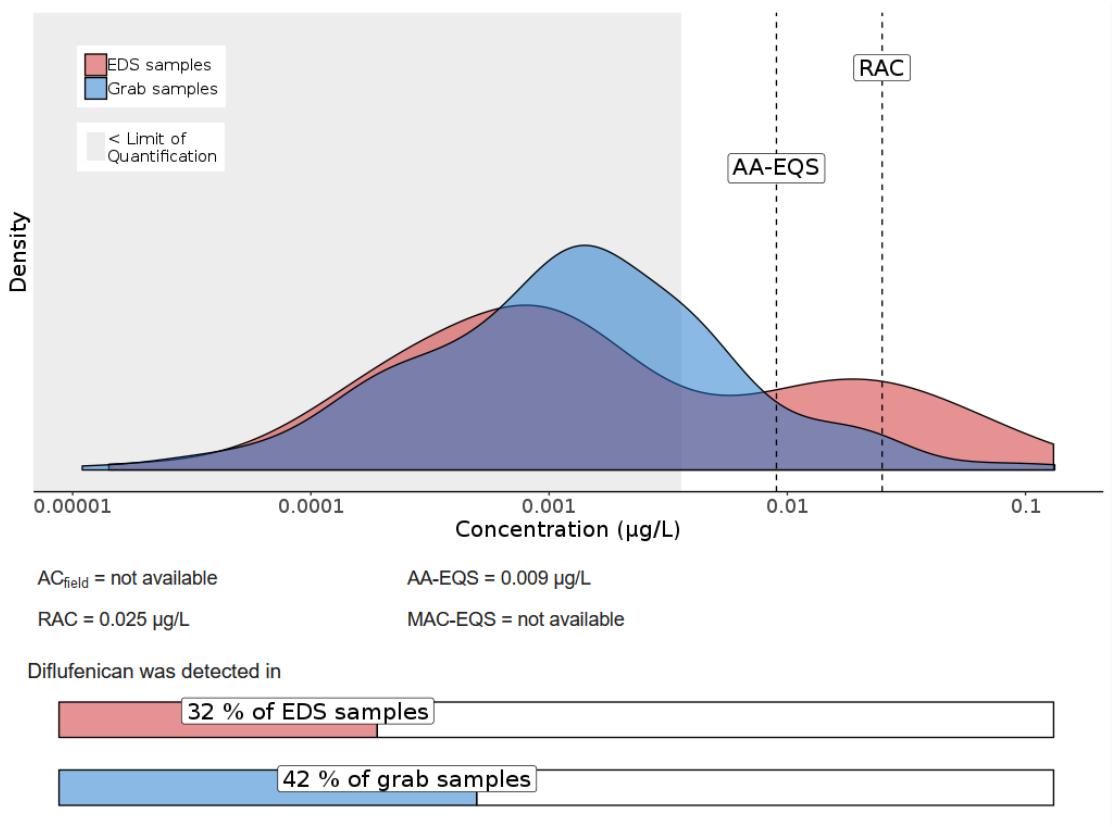
Parameter	Diflufenican	
Wirkbereich	Herbizide	
(Haupt-)Kulturen	Getreide, Gräser	
Physiko-chemische Eigenschaften		
Molekül- und Strukturformel	$C_{19}H_{11}F_5N_2O_2$ 	
Sorptionskapazität K_{foc} [L/kg]	2215	
Halbwertszeit DT_{50} Boden [d]	64,6	
Wasserlöslichkeit [mg/L]	0,05	
Untersuchungen im Kleingewässermonitoring (KgM)		
Art der Beprobung	Schöpfproben	Ereignisproben
Probenanzahl	551	335
Nachweishäufigkeit in Proben [%]	42	32
Nachweishäufigkeit an Messstellen [%]	74	54
Perzentile Konzentration [µg/L]		
0,05	0,0000	0,0000
0,25	0,0000	0,0000
0,5	0,0000	0,0000
0,75	0,0009	0,0003
0,95	0,0058	0,0212
RAK: 0,025 µg/L		
Überschreitungen in Proben [Anzahl]	3	14
Überschreitungen in Proben [%]	0,5	3,9
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	3	5
Überschreitungen an Messstellen [%]	2,4	4,9
JD-UQN: 0,009 µg/L		
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	5	
Überschreitungen an Messstellen [%]	4,0	
ZHK-UQN: 0,06 µg/L [b - Vorschlag UBA]		
Überschreitungen in Proben [Anzahl]	2	5
Überschreitungen in Proben [%]	0,3	1,4

Parameter	Diflufenican	
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	2	2
Überschreitungen an Messstellen [%]	1,6	2,0

[b] UQN-Vorschlag UBA (2021) (s. A.2.3)

Die nachfolgende Visualisierung (Abbildung 24) enthält die 2018 und 2019 gemessenen Konzentrationen von Diflufenican in den untersuchten Kleingewässern mit den zum Zeitpunkt des Monitorings geltenden Grenzwerten.

Abbildung 24: Gemessene Konzentrationen des PSM-Wirkstoffs Diflufencian.



Quelle: Expositions-Klassifizierung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ. Abrufbar unter https://www.ufz.de/KgM/index.php?de=48130.

Diflufenican ist ein systemisch wirkendes Herbizid, welches ausschließlich in der Landwirtschaft im Getreidebau Anwendung im Vorlauf und frühen Nachlauf findet. Ähnliche Vertreter der Carboxamide sind die beiden Fungizide Bixafen und Isopyrazam. Es sind häufiger UQN-Überschreitungen zu verzeichnen (Tabelle 6).

Der Wirkstoff hat eine sehr geringe Wasserlöslichkeit (nahezu unlöslich) und besitzt eine sehr hohe Adsorptionsfähigkeit an Huminstoffe im Boden und somit geringe Mobilität (Tabelle 6, Lewis et al. 2016). Er überweilt moderat persistent im Boden bei mäßiger Akkumulation und bleibt über eine gewisse Zeit wirksam. In Wasser und Boden ist Diflufenican hydrolytisch stabil. Zwischenabfluss und Eintrag in das Grundwasser spielen aufgrund der beschriebenen Stoffeigenschaften nur eine geringe Rolle[9]. Jedoch kann davon ausgegangen werden, dass als

[9] European Food Safety Authority 2008: Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance diflufenican, EFSA Scientific Report (2007) 122, 84 pp.

terminales Abbauprodukt auch das sehr mobile, sehr persistente TFA (Trifluoracetat) gebildet wird, dass die Qualität des Grundwassers gefährdet (Adlunger et al. 2021).

Gemäß der Richtlinie 2008/66/EG der Kommission (EU) vom 30. Juni 2008 müssen die Mitgliedstaaten insbesondere auf den Schutz von aquatischen Organismen und von terrestrischen Nichtzielpflanzen achten. Gegebenenfalls sollten Maßnahmen zur Risikobegrenzung getroffen werden, wie etwa Abstandsauflagen, die eine ungespritzte Zone innerhalb von Nutzflächen vorsehen. Bei bestimmungsgemäßer Anwendung können unvertretbare Auswirkungen auf wildlebende Vögel und Säuger, Arthropoden und die Bodenfauna ausgeschlossen werden[10]. Diflufenican ist hoch fischgiftig und algentoxisch, aber mäßig toxisch für Wirbellose, Wasserpflanzen und Regenwürmer sowie gilt es nicht als bienengefährlich[9].

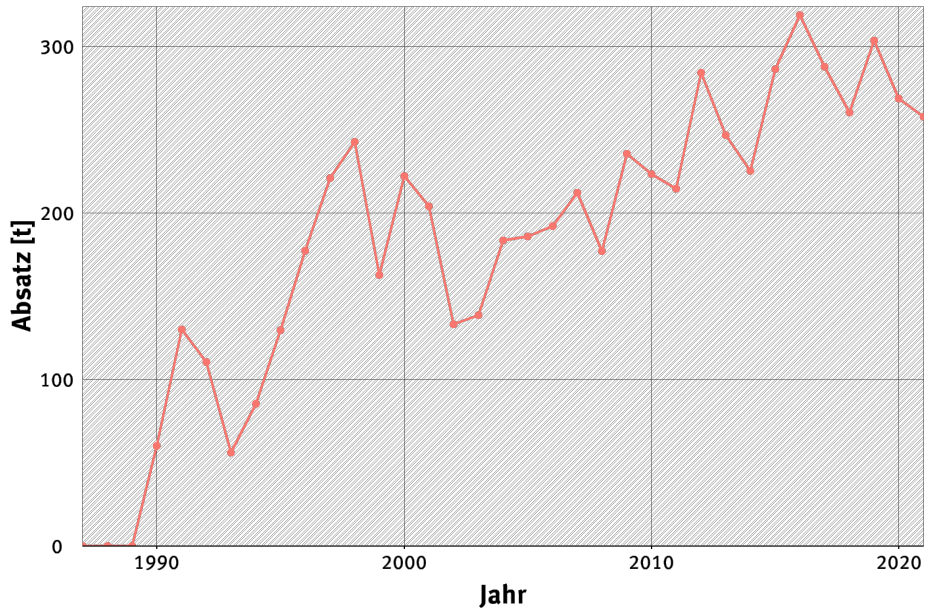
Zulassungsstatus: 2021 ist der Wirkstoff in 35 Präparaten enthalten, die maximal bis Ende 2027 zugelassen sind (BVL 2021).

Genehmigungsstatus: Diflufenican befindet sich auch 2022 noch in der Wiedergenehmigung, heißt die Prüfung auf EU-Eben ist noch nicht abgeschlossen und die bestehende Genehmigung wird jährlich verlängert[11]. Letzte Veröffentlichung der wissenschaftlichen Datengrundlage (LoEP) der EFSA im Februar 2008[9]. Der Wirkstoff ist als Candidate for Substitution (CfS) nach Verordnung 1107/2009 gelistet.

In der folgenden Darstellung (Abbildung 25) ist der jährliche Absatz von Diflufenican (BVL 2022) seit 1987 in Deutschland abgebildet.

Detailliertere Auswertungen zu Diflufenican finden sich auch in Kapitel 2.2.3.

Abbildung 25: Absatzmengen des PSM-Wirkstoffs Diflufenican von 1987 - 2021 in Deutschland.



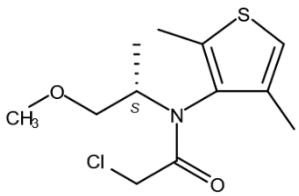
Quelle: Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit – BVL.

[10] Amtsblatt der Europäischen Union 2008: RICHTLINIE 2008/66/EG DER KOMMISSION vom 30. Juni 2008, EUR-Lex Dokument 32008L0066, 7 pp.

[11] EU Pesticides Database - Active substances (https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/start/screen/active-substances)

2.2.5.5 Dimethenamid-P

Tabelle 7: Kenn- und Analysewerte des PSM-Wirkstoffs Dimethenamid-P.

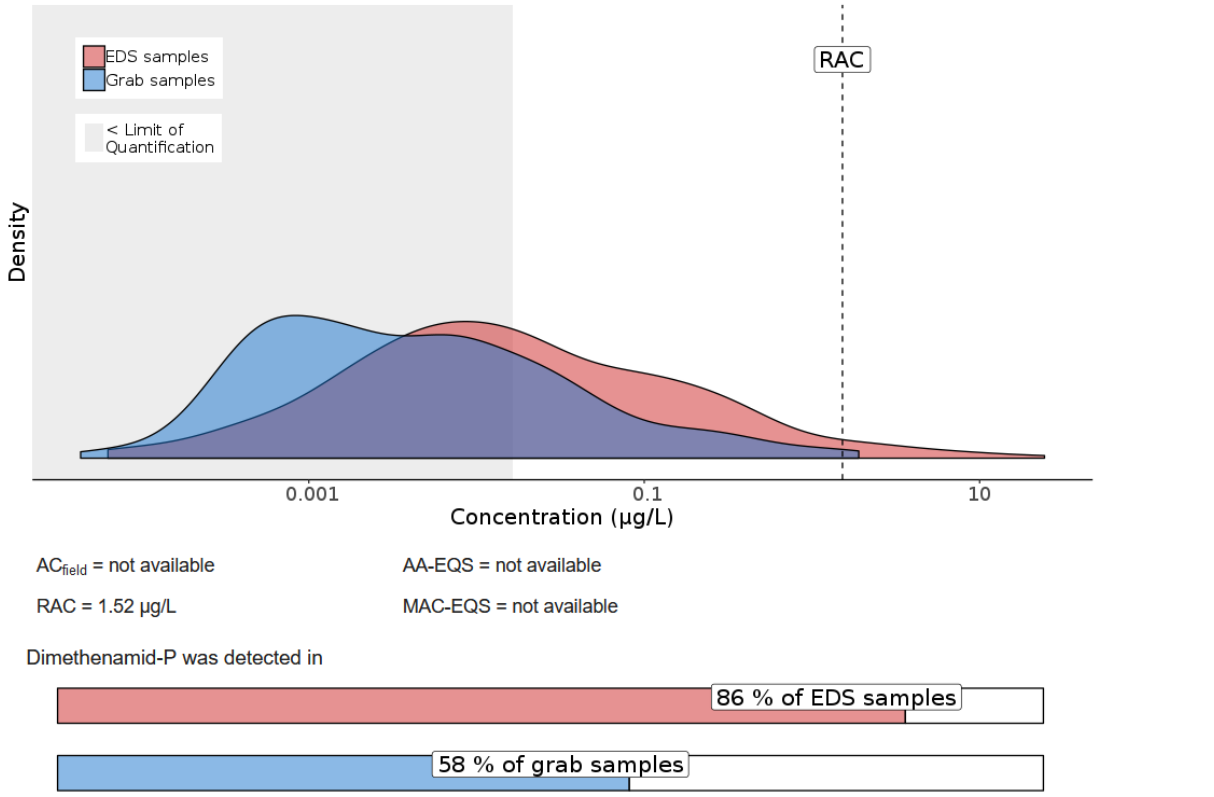
Parameter	Dimethenamid-P	
LAWA-Code	4266	
CAS-Nr.	163515-14-8	
Stoffgruppe	Chloracetamide	
Wirkbereich	Herbizide	
(Haupt-)Kulturen	Gemüse, Mais, Raps, Rüben, Obst	
Physiko-chemische Eigenschaften		
Molekül- und Strukturformel	$C_{12}H_{18}ClNO_2$ 	
Sorptionskapazität K_{foc} [L/kg]	227	
Halbwertszeit DT_{50} Boden [d]	15,8	
Wasserlöslichkeit [mg/L]	1499	
Untersuchungen im Kleingewässermonitoring (KgM)		
Art der Beprobung	Schöpfproben	Ereignisproben
Probenanzahl	551	335
Nachweishäufigkeit in Proben [%]	58	86
Nachweishäufigkeit an Messstellen [%]	89	96
Perzentile Konzentration [µg/L]		
0,05	0,0000	0,0000
0,25	0,0000	0,0013
0,5	0,0004	0,0075
0,75	0,0052	0,0455
0,95	0,0744	0,5146
RAK: 1,52 µg/L		
Überschreitungen in Proben [Anzahl]	2	10
Überschreitungen in Proben [%]	0,3	2,8
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	2	9
Überschreitungen an Messstellen [%]	1,6	8,8
JD-UQN: 0,26 µg/L [b - Vorschlag UBA]		

Parameter	Dimethenamid-P	
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	3	
Überschreitungen an Messstellen [%]	2,4	
ZHK-UQN: 2,5 µg/L [b] - Vorschlag UBA		
Überschreitungen in Proben [Anzahl]	0	6
Überschreitungen in Proben [%]	0,0	1,7
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	0	6
Überschreitungen an Messstellen [%]	0,0	5,9

[b] UQN-Vorschlag UBA (2021) (s. A.2.3)

Die nachfolgende Visualisierung (Abbildung 26) enthält die 2018 und 2019 gemessenen Konzentrationen von Dimethenamid-P in den untersuchten Kleingewässern mit den zum Zeitpunkt des Monitorings geltenden Grenzwerten.

Abbildung 26: Gemessene Konzentrationen des PSM-Wirkstoffs Dimethenamid-P.



Quelle: Expositions-Klassifizierung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ. Abrufbar unter https://www.ufz.de/KgM/index.php?de=48130.

Dimethenamid-P ist ein Bodenherbizid mit langanhaltender Wirkung. Der Wirkstoff gehört zur Gruppe der Chloracetamide mit S-Metolachlor, Metazachlor und Pethoxamid. Dimethenamid-P besteht aus den beiden wirksameren Stereoisomeren (S-Isomere) von Dimethenamid, das als Gemisch von vier Isomeren eingesetzt wird.

Dank der physiko-chemischen Eigenschaften wie u.a. der hohen Wasserlöslichkeit weist Dimethenamid-P eine hohe bis mittlere Mobilität sowie eine geringe bis moderate Persistenz in

Boden und Wasser auf (Tabelle 7, Lewis et al. 2016). Um das Risiko für Abschwemmung und Drainage, für Gewässerorganismen und für terrestrische Pflanzen auf ein vertretbares Maß zu reduzieren, sind Anwendungsbestimmungen erforderlich. Die Metaboliten werden als biologisch (keine herbizide Aktivität) und humantoxikologisch nicht relevant bewertet[12].

Gemäß der Durchführungsverordnung (EU) 2019/1137 der Kommission vom 3. Juli 2019 ist insbesondere angezeigt, weitere bestätigende Informationen in Bezug auf die Auswirkungen von Wasseraufbereitungsverfahren auf die Art der Rückstände im Trinkwasser anzufordern. Bei der Gesamtbewertung wird besonders auf den Schutz der Anwender und Arbeiter samt der Verwendung einer angemessenen persönlichen Schutzausrüstung, den Schutz des Grundwassers, insbesondere hinsichtlich der Metaboliten von Dimethenamid-P sowie auf den Schutz von Wasserorganismen und kleinen pflanzenfressenden Säugetieren geachtet. Die Anwendungsbedingungen müssen gegebenenfalls Maßnahmen zur Risikobegrenzung umfassen.

Speziell auf die Möglichkeit der Grundwasserverschmutzung durch die Metaboliten von Dimethenamid-P ist zu achten, wenn der Wirkstoff in Regionen mit empfindlichen Böden und/oder extremen Klimabedingungen ausgebracht wird[13].

Dimethenamid-P wird als nicht bienengefährlich und nicht schädigend für Populationen relevanter Nützlinge eingestuft sowie besteht ein geringes Risiko für Bodenorganismen wie Regenwürmer, so dass negative Auswirkungen auf die Bodenfruchtbarkeit nicht zu erwarten sind. Auf aquatische Organismen wie Algen, Fische und Fischnährtiere und höhere Wasserpflanzen wirkt das Mittel giftig (BVL 2021).

Zulassungsstatus: Der Wirkstoff ist 2021 in acht Präparaten verfügbar, welche bis maximal Ende 2027 zugelassen sind (BVL 2021).

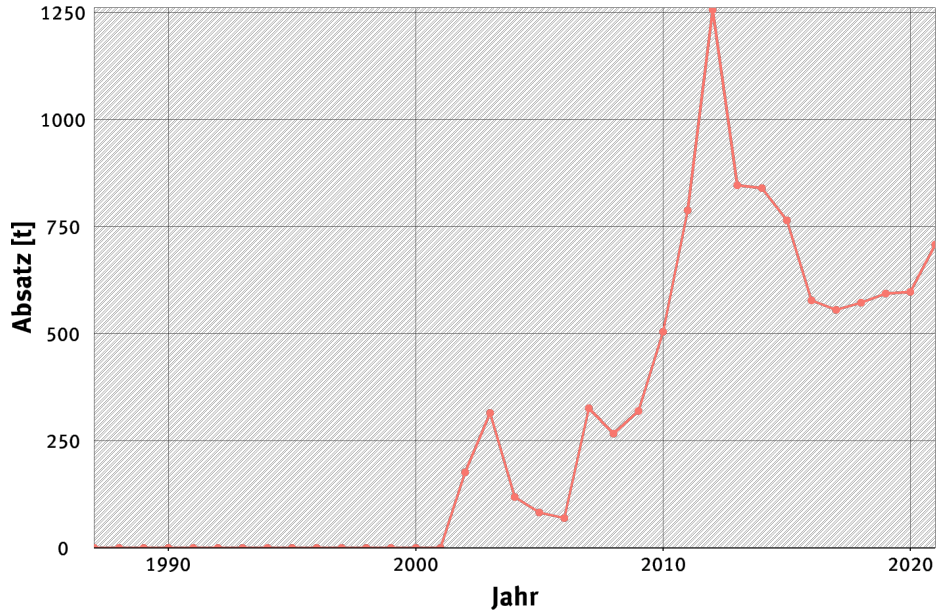
Genehmigungsstatus: Dimethenamid-P ist bis zum 31.08.2034 in Pflanzenschutzmitteln genehmigt[13]. Letzte Veröffentlichung der wissenschaftlichen Datengrundlage (LoEP) der EFSA im April 2018[12].

In Abbildung 27 sind die jährlichen Absatzmengen von Dimethenamid-P (BVL 2022) seit 1987 in Deutschland wiedergegeben.

[12] European Food Safety Authority 2018: Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance dimethenamid-P, EFSA Journal 2018;16(4):5211, 40 pp.

[13] Amtsblatt der Europäischen Union 2019: DURCHFÜHRUNGSVERORDNUNG (EU) 2019/1137 DER KOMMISSION vom 3. Juli 2019, EUR-Lex Dokument 32019R1137, 5 pp.

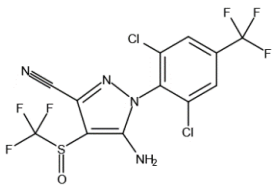
Abbildung 27: Ansatzmengen des PSM-Wirkstoffs Dimethenamid-P von 1987 - 2021 in Deutschland.



Quelle: Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit – BVL.

2.2.5.6 Fipronil

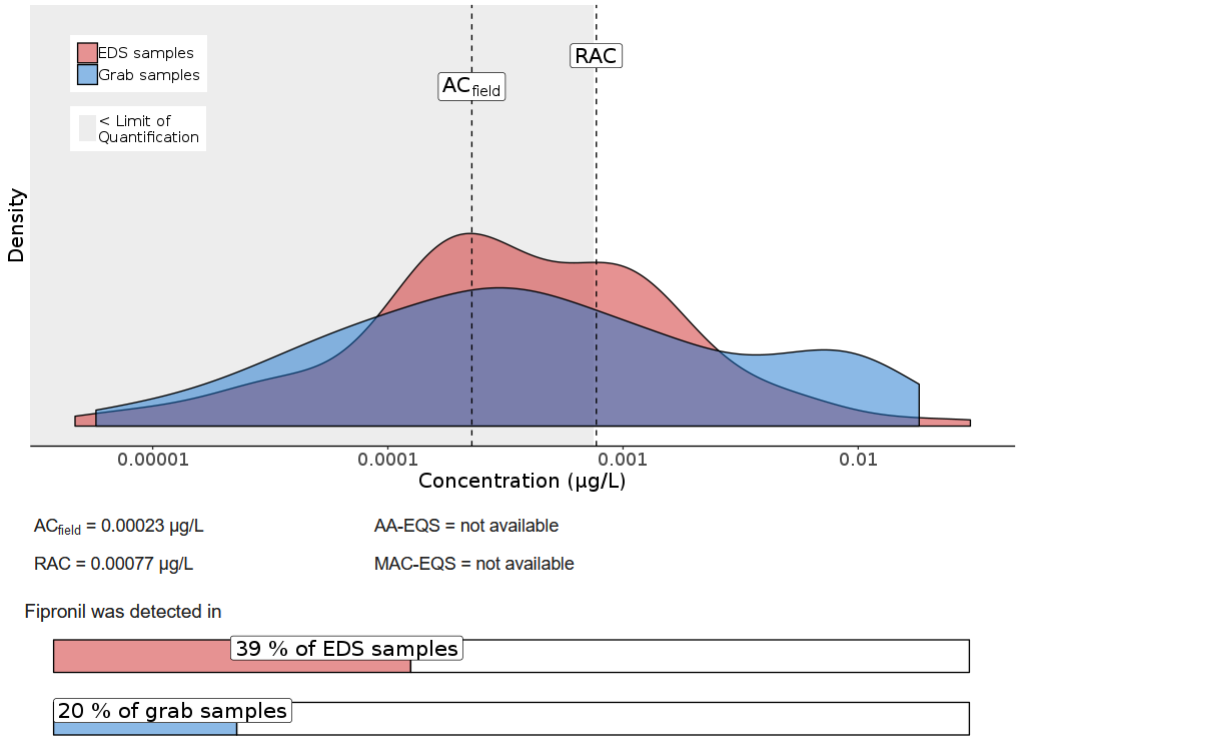
Tabelle 8: Kenn- und Analysewerte des PSM-Wirkstoffs Fipronil.

Parameter	Fipronil	
LAWA-Code	4323	
CAS-Nr.	120068-37-3	
Stoffgruppe	Phenylpyrazole	
Wirkbereich	Insektizide	
(Haupt-)Kulturen	Saatgutbehandlung, Kartoffeln	
Physiko-chemische Eigenschaften		
Molekül- und Strukturformel	$C_{12}H_4Cl_2F_6N_4OS$ 	
Sorptionskapazität K_{foc} [L/kg]	727	
Halbwertszeit DT_{50} Boden [d]	65	
Wasserlöslichkeit [mg/L]	3,78	
Untersuchungen im Kleingewässermonitoring (KgM)		
Art der Beprobung	Schöpfproben	Ereignisproben
Probenanzahl	551	335

Parameter	Fipronil	
Nachweishäufigkeit in Proben [%]	20	39
Nachweishäufigkeit an Messstellen [%]	44	54
Perzentile Konzentration [µg/L]		
0,05	0,00000	0,00000
0,25	0,00000	0,00000
0,5	0,00000	0,00000
0,75	0,00000	0,00020
0,95	0,00211	0,00145
RAK: 0,00077 µg/L		
Überschreitungen in Proben [Anzahl]	47	43
Überschreitungen in Proben [%]	7,3	11,9
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	19	17
Überschreitungen an Messstellen [%]	15,3	16,7

Die nachfolgende Visualisierung (Abbildung 28) enthält die 2018 und 2019 gemessenen Konzentrationen von Fipronil in den untersuchten Kleingewässern mit den zum Zeitpunkt des Monitorings geltenden Grenzwerten.

Abbildung 28: Gemessene Konzentrationen des PSM-Wirkstoffs Fipronil.



Quelle: Expositions-Klassifizierung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ. Abrufbar unter https://www.ufz.de/KgM/index.php?de=48130.

Fipronil ist ein systemisches Insektizid mit Breitenspektrum aus der Gruppe der Phenylpyrazole. In Deutschland ist dieser Wirkstoff seit 2014 nicht mehr als Pflanzenschutzmittel im Freiland zugelassen, wird aber als Biozid und Tierarzneimittel eingesetzt. Ein weiterer Vertreter dieser Stoffgruppe ist Pyriprol, welcher ebenfalls in der Tiermedizin verwendet wird.

Der Wirkstoff weist eine sehr geringe Wasserlöslichkeit auf und verbleibt moderat persistent und mobil im Boden (Tabelle 8, Lewis et al. 2016)

Laut Durchführungsverordnung (EU) Nr. 781/2013 der Kommission vom 14. August 2013 ist mit Fipronil behandeltes Saatgut von Kulturpflanzen nur zur Aussaat im Gewächshaus bestimmt, sowie darf unter Auflagen Saatgut von Lauch-, Zwiebel-, Schalotten- und Kohlpflanzen behandelt werden. Bei der Gesamtbewertung der Mitgliedstaaten wird insbesondere geachtet auf a) die Verpackung der im Handel befindlichen Produkte. Diese muss so gestaltet sein, dass die Entstehung von bedenklichen Produkten durch photochemischen Abbau vermieden wird; b) die Gefahr einer Verschmutzung des Grundwassers, vor allem durch Metaboliten, die persistenter sind als die Ausgangsverbindung, wenn der Wirkstoff in Gebieten mit empfindlichen Böden und/oder Klimabedingungen ausgebracht wird; c) den Schutz Körner fressender Vögel und von Säugetieren, Wasserorganismen, Nichtziel-Arthropoden und Honigbienen.

Die Mitgliedstaaten stellen ferner sicher, dass a) das Beizen von Saatgut nur in professionellen Saatgutbehandlungseinrichtungen vorgenommen wird zur Reduzierung der Freisetzung von Staub auf ein Mindestmaß; b) für die Drillsaat eine angemessene Ausrüstung verwendet wird; c) auf dem Etikett von behandeltem Saatgut angegeben wird, wenn das Saatgut mit Fipronil behandelt wurde sowie welche Maßnahmen zur Risikobegrenzung erfolgten; d) erforderlichenfalls Überwachungsprogramme zur Überprüfung der tatsächlichen Exposition von Bienen gegenüber Fipronil in Gebieten eingeleitet werden, die von Bienen für die Futtersuche oder von Imkern in hohem Maße frequentiert werden[14].

Auf Wirbellose und Wasserorganismen wirkt Fipronil sehr giftig[15].

Zulassungsstatus: In der Europäischen Union galt seit 2007 eine Zulassung von Pflanzenschutzmitteln mit Fipronil ausschließlich zur Saatgutbehandlung. 2013 folgte das Verbot von behandeltem Saatgut, bis Februar 2014 waren Präparate aufzubrauchen. Die Ausbringung darf nur noch per regionaler Notfallzulassung erfolgen[14].

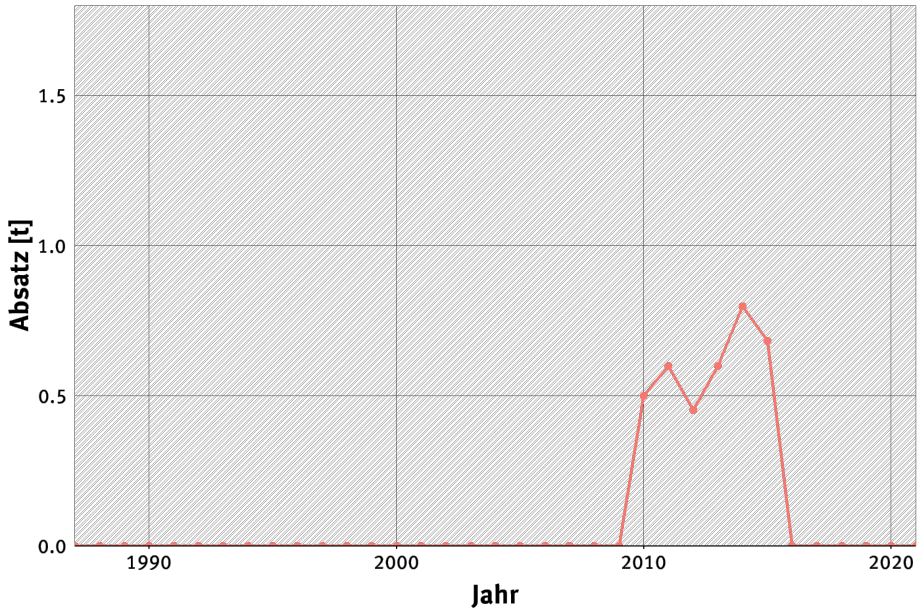
Genehmigungsstatus: In Bioziden der Produktart 18 (Insektizide, momentan bis 2026) und Tierarzneimitteln gegen Schädlinge im Fell (BAuA 2021). Letzte Veröffentlichung der wissenschaftlichen Datengrundlage (LoEP) der EFSA im Mai 2013[15].

In der folgenden Grafik (Abbildung 29) sind die Absatzmengen des Wirkstoffs Fipronil (BVL 2022) seit 1987 abgebildet.

[14] Amtsblatt der Europäischen Union 2013: DURCHFÜHRUNGSVERORDNUNG (EU) Nr. 781/2013 DER KOMMISSION vom 14. August 2013, EUR-Lex Dokument 32013R0781, 4 pp.

[15] European Food Safety Authority 2013: Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment for bees for the active substance fipronil, EFSA Journal 2013;11(5):3158, 51 pp.

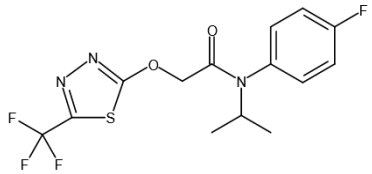
Abbildung 29: Absatzmengen des PSM-Wirkstoffs Fipronil von 1987 - 2021 in Deutschland.



Quelle: Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit – BVL.

2.2.5.7 Flufenacet

Tabelle 9: Kenn- und Analysewerte des PSM-Wirkstoffs Flufenacet.

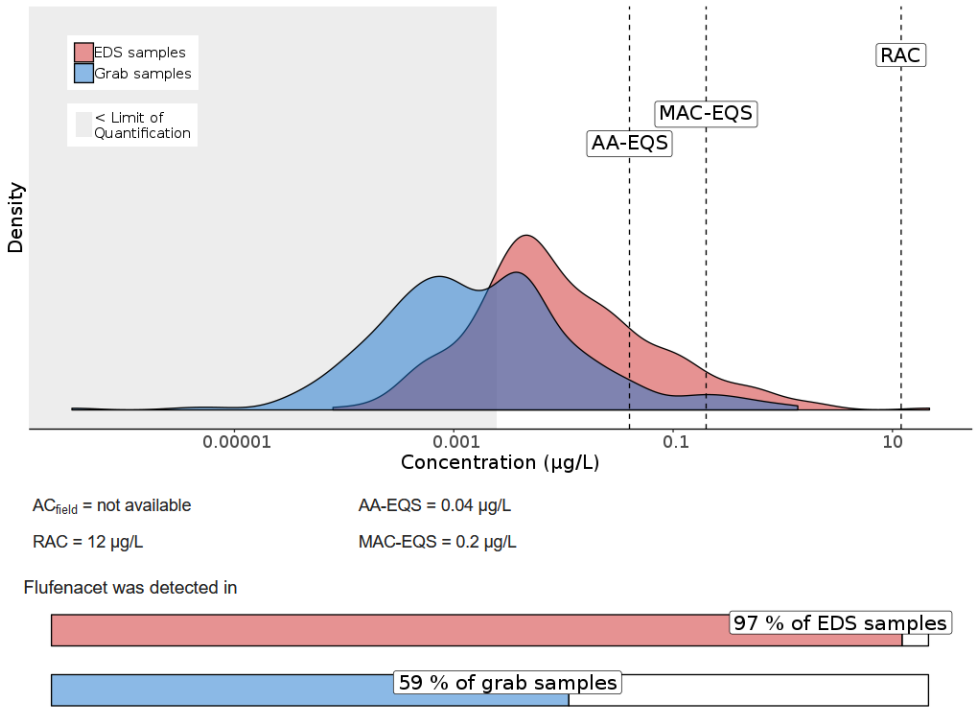
Parameter	Flufenacet	
LAWA-Code	2553	
CAS-Nr.	142459-58-3	
Stoffgruppe	Oxyacetamide	
Wirkbereich	Herbizide	
(Haupt-)Kulturen	Getreide, Gemüse, Mais, Kartoffeln	
Physiko-chemische Eigenschaften		
Molekül- und Strukturformel	$C_{19}H_{13}F_4N_3O_2S$ 	
Sorptionskapazität K_{foc} [L/kg]	273,3	
Halbwertszeit DT_{50} Boden [d]	39	
Wasserlöslichkeit [mg/L]	56	
Untersuchungen im Kleingewässermonitoring (KgM)		
Art der Beprobung	Schöpfproben	Ereignisproben
Probenanzahl	551	335
Nachweishäufigkeit in Proben [%]	59	97

Parameter	Flufenacet	
Nachweishäufigkeit an Messstellen [%]	97	100
Perzentile Konzentration [µg/L]		
0,05	0,0000	0,0004
0,25	0,0000	0,0025
0,5	0,0002	0,0060
0,75	0,0026	0,0257
0,95	0,0277	0,2891
RAK: 12 µg/L*		
Überschreitungen in Proben [Anzahl]	0	1
Überschreitungen in Proben [%]	0,0	0,3
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	0	1
Überschreitungen an Messstellen [%]	0,0	1,0
JD-UQN: 0,04 µg/L		
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	9	
Überschreitungen an Messstellen [%]	7,3	
ZHK-UQN: 0,2 µg/L		
Überschreitungen in Proben [Anzahl]	9	23
Überschreitungen in Proben [%]	1,4	6,4
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	8	15
Überschreitungen an Messstellen [%]	6,5	14,7

* Die im KgM verwendete RAK wurde auf Basis eines Produkt-Mesokosmos abgeleitet, der 2020 nicht mehr dem aktuellen Stand von Wissenschaft und Technik entsprach und daher seither nicht mehr zur Ableitung des RAK herangezogen wird. Seit 2020 ist der RAK für Flufenacet 0,357 µg/L (siehe Tabelle 36).

Die nachfolgende Visualisierung (Abbildung 30) enthält die 2018 und 2019 gemessenen Konzentrationen von Flufenacet in den untersuchten landwirtschaftlich geprägten Kleingewässern mit den zum Zeitpunkt des Monitorings geltenden Grenzwerten.

Abbildung 30: Gemessene Konzentrationen des PSM-Wirkstoffs Flufenacet.



Quelle: Expositions-Klassifizierung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ. Abrufbar unter https://www.ufz.de/KgM/index.php?de=48130.

Flufenacet ist ein weitverbreitetes, selektives Vorlaufherbizid und gehört zur Stoffgruppe der Oxyacetamide. Ein ähnlicher Herbizid-Vertreter der Acetamide ist Napropamid. Flufenacet ist der Wirkstoff mit den meisten UQN-Überschreitungen im KgM (Tabelle 9).

Flufenacet besitzt eine relativ geringe Wasserlöslichkeit. Die Adsorption an die Bodenmatrix sowie das Auswaschungspotenzial liegt im mittleren Bereich, Es ist beständig gegenüber Hydrolyse und wird im Wasser langsam abgebaut. Im Boden ist die Verweildauer moderat persistent und es findet nur eine geringe Akkumulation statt. Aufgrund dieser Eigenschaften besteht eine potentielle Gefährdung der aquatischen Organismen, abhängig vom Bodentyp (siehe Zwischenabfluss bei leichten Böden). Die Metaboliten sind ökotoxikologisch nicht relevant (keine herbizide Aktivität) (Tabelle 9, Lewis et al. 2016). Jedoch ist erwiesen, dass das sehr mobile, sehr persistente, terminale Abbauprodukt TFA (Trifluoracetat) gebildet wird, dass die Qualität des Grundwassers gefährdet (Adlunger et al. 2021).

Bei der Gesamtbewertung des Wirkstoffs sollten laut Durchführungsverordnung (EU) Nr. 540/2011 der Kommission vom 25. Mai 2011 die Mitgliedstaaten besonders auf den Grundwasserschutz, wenn der Wirkstoff in Gebieten mit empfindlichen Böden und/oder extremen Klimabedingungen ausgebracht wird, sowie auf den Schutz von Algen und Wasserpflanzen und des Anwenders achten[16].

Flufenacet ist sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung, im speziellen für Algen und Makrophyten und mäßig giftig für Säugetiere, Vögel, Fische und Wirbellose, sowie Regenwürmer. Der Wirkstoff ist nicht bienengefährlich (BVL 2021).

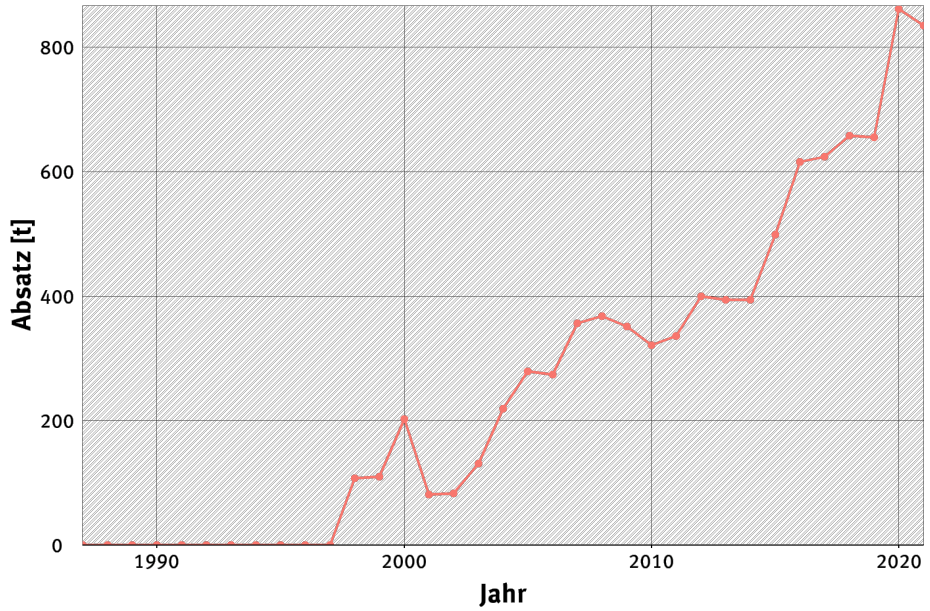
[16] Amtsblatt der Europäischen Union 2011: DURCHFÜHRUNGSVERORDNUNG (EU) Nr. 540/2011 DER KOMMISSION vom 25. Mai 2011, EUR-Lex Dokument 32011R0540, 186 pp.

Zulassungsstatus: 2021 ist der Wirkstoff in 31 Präparaten als Einzelkomponente oder in Kombination bis maximal Herbst 2023 zugelassen, Fristverlängerungen erfolgen bis maximal 2039 (BVL 2021).

Genehmigungsstatus: Flufenacet befindet sich auch 2022 noch in der Wiedergenehmigung, das heißt die Prüfung auf EU-Eben ist noch nicht abgeschlossen und die bestehende Genehmigung wird jährlich verlängert[11]. Letzte Veröffentlichung der wissenschaftlichen Datengrundlage (LoEP) der EFSA aus 2003[11] und aktualisierten Rückstandswerten (MRLs) im April 2012[17]. Der Wirkstoff ist als Candidate for Substitution (CfS) nach Verordnung 1107/2009 gelistet.

Die folgende Grafik (Abbildung 31) gibt den jährlichen Absatz des Wirkstoffs Flufenacet (BVL 2022) seit 1987 in Deutschland wieder.

Abbildung 31: Absatzmengen des PSM-Wirkstoffs Flufenacet von 1987 - 2021 in Deutschland.



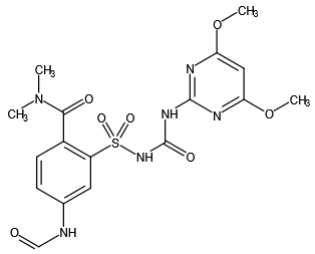
Quelle: Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit – BVL.

2.2.5.8 Foramsulfuron

Tabelle 10: Kenn- und Analysewerte des PSM-Wirkstoffs Foramsulfuron.

Parameter	Foramsulfuron
LAWA-Code	4118
CAS-Nr.	173159-57-4
Stoffgruppe	Pyrimidinylsulfonylharnstoffe
Wirkbereich	Herbizide
(Haupt-)Kulturen	Mais, Zuckerrübe
Physiko-chemische Eigenschaften	
Molekül- und Strukturformel	$C_{17}H_{20}N_6O_7S$

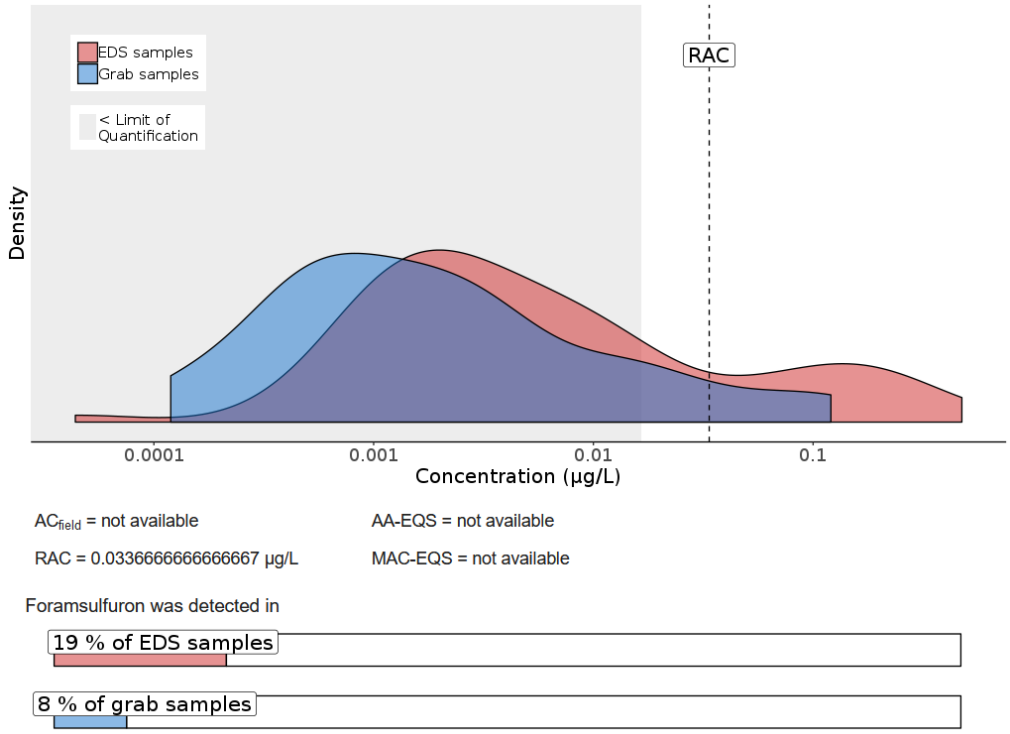
[17] European Food Safety Authority 2012: Reasoned opinion on the review of the existing maximum residue levels (MRLs) for flufenacet according to Article 12 of Regulation (EC) No 396/2005, EFSA Journal 2012;10(4):2689, 52 pp.

Parameter	Foramsulfuron	
		
Sorptionskapazität K_{foc} [L/kg]	78,4	
Halbwertszeit DT_{50} Boden [d]	10	
Wasserlöslichkeit [mg/L]	3293	
Untersuchungen im Kleingewässermonitoring (KgM)		
Art der Beprobung	Schöpfproben	Ereignisproben
Probenanzahl	551	335
Nachweishäufigkeit in Proben [%]	8	19
Nachweishäufigkeit an Messstellen [%]	29	45
Perzentile Konzentration [µg/L]		
0,05	0,0000	0,0000
0,25	0,0000	0,0000
0,5	0,0000	0,0000
0,75	0,0000	0,0000
0,95	0,0007	0,0135
RAK: 0,034 µg/L		
Überschreitungen in Proben [Anzahl]	3	12
Überschreitungen in Proben [%]	0,5	3,3
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	3	9
Überschreitungen an Messstellen [%]	2,4	8,8
JD-UQN: 0,017 µg/L [b] **- Vorschlag UBA**		
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	2	
Überschreitungen an Messstellen [%]	1,6	
ZHK-UQN: 0,1 µg/L [b] **- Vorschlag UBA**		
Überschreitungen in Proben [Anzahl]	2	8
Überschreitungen in Proben [%]	0,3	2,2
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	2	7
Überschreitungen an Messstellen [%]	1,6	6,9

[b] UQN-Vorschlag UBA (2021) (s. A.2.3)

Die nachfolgende Visualisierung (Abbildung 32) enthält die 2018 und 2019 gemessenen Konzentrationen von Foramsulfuron in den untersuchten Kleingewässern mit den zum Zeitpunkt des Monitorings geltenden Grenzwerten.

Abbildung 32: Gemessene Konzentrationen des PSM-Wirkstoffs Foramsulfuron.



Quelle: Expositions-Klassifizierung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ. Abrufbar unter https://www.ufz.de/KgM/index.php?de=48130.

Foramsulfuron ist ein selektives Nachauflauf-Herbizid und gehört wie Nicosulfuron und Rimsulfuron zu den Sulfonylharnstoffen.

Durch den schnellen Abbau im Boden ist keine Akkumulation zu erwarten, auch nicht von den Metaboliten. Der Wirkstoff bewegt sich moderat mobil in Boden und Wasser (Tabelle 10, Lewis et al. 2016).

Gemäß der Durchführungsverordnung (EU) 2020/616 der Kommission vom 5. Mai 2020 ist bei der Gesamtbewertung insbesondere auf das Risiko für Verbraucher und Anwender sowie für Wasserorganismen und Nichtzielpflanzen zu achten. Die Anwendungsbedingungen umfassen gegebenenfalls Maßnahmen zur Risikobegrenzung.

Es ist insbesondere angezeigt, weitere bestätigende Informationen über die Auswirkungen von Wasseraufbereitungsverfahren auf die Art der Rückstände sowohl von Foramsulfuron als auch seiner identifizierten Metaboliten, die möglicherweise in Oberflächengewässern und im Grundwasser vorhanden sind, anzufordern, wenn den Oberflächengewässern oder dem Grundwasser Wasser zur Verwendung als Trinkwasser entnommen wird[18].

Foramsulfuron ist sehr giftig für höhere Wasserpflanzen und moderat toxisch für Algen, sowie gering toxisch für Fische und aquatische Invertebraten, Daphnien. Weiterhin gering akut

[18] Amtsblatt der Europäischen Union 2020: DURCHFÜHRUNGSVERORDNUNG (EU) 2020/616 DER KOMMISSION vom 5. Mai 2020, EUR-Lex Dokument 32020R0616, 5 pp.

schädlich für Bienen und nicht schädlich für Regenwürmer oder Populationen relevanter Nutzinsekten[19].

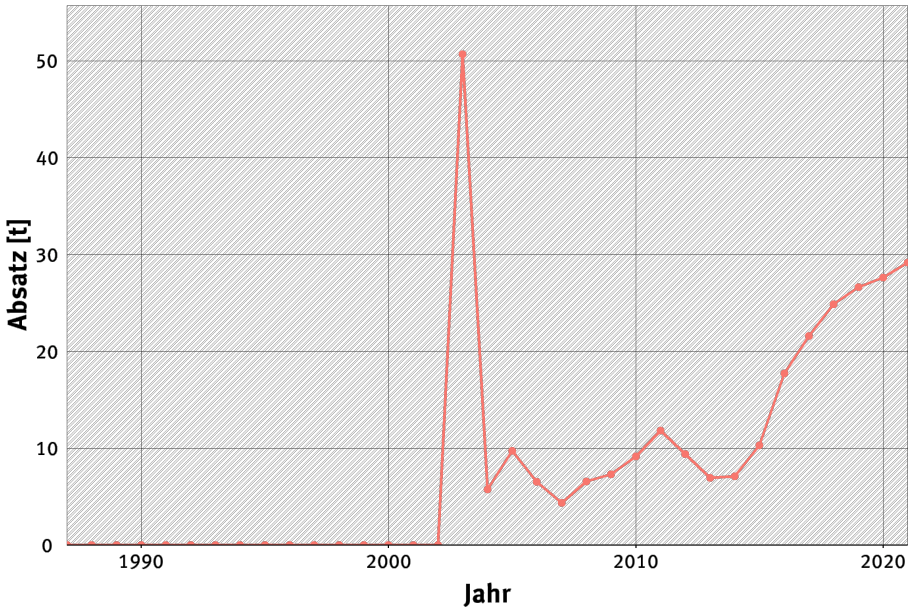
Zulassungsstatus: Der Wirkstoff ist derzeit in zwei Kombinationspräparaten verfügbar, welche bis maximal Ende 2025 zugelassen sind (BVL 2021).

Genehmigungsstatus: Foramsulfuron ist in Pflanzenschutzmitteln bis zum 31.05.2035 genehmigt[18]. Letzte Veröffentlichung der wissenschaftlichen Datengrundlage (LoEP) der EFSA im März 2016[19].

In der folgenden Darstellung (Abbildung 33) sind die jährlichen Absatzmengen seit 1987 (BVL 2022) aufgezeigt.

Detailliertere Auswertungen zu Foramsulfuron finden sich auch in Kapitel 2.2.3.

Abbildung 33: Absatzmengen des PSM-Wirkstoffs Foramsulfuron von 1987 - 2021 in Deutschland.



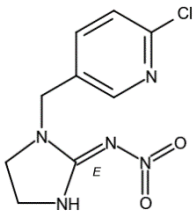
Quelle: Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit – BVL.

2.2.5.9 Imidacloprid

Tabelle 11: Kenn- und Analysewerte des PSM-Wirkstoffs Imidacloprid.

Parameter	Imidacloprid
LAWA-Code	2386
CAS-Nr.	138261-41-3
Stoffgruppe	Neonicotinoide
Wirkbereich	Insektizide
(Haupt-)Kulturen	Gemüse, Kartoffeln, Rüben, Raps, Lein
Physiko-chemische Eigenschaften	

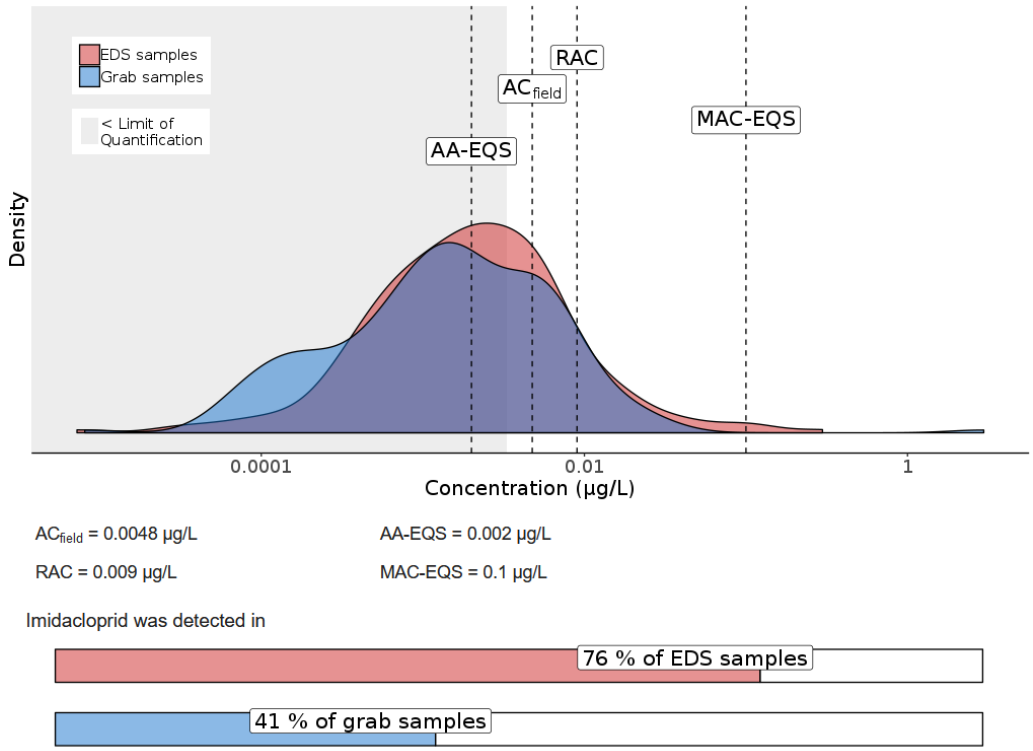
[19] European Food Safety Authority 2016: Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance foramsulfuron, EFSA Journal 2016;14(3):4421, 113 pp.

Parameter	**Imidacloprid**	
Molekül- und Strukturformel	$C_9H_{10}ClN_5O_2$ 	
Sorptionskapazität K_{foc} [L/kg]	225	
Halbwertszeit DT_{50} Boden [d]	174	
Wasserlöslichkeit [mg/L]	610	
Untersuchungen im Kleingewässermonitoring (KgM)		
Art der Beprobung	Schöpfproben	Ereignisproben
Probenanzahl	551	335
Nachweishäufigkeit in Proben [%]	41	76
Nachweishäufigkeit an Messstellen [%]	79	84
Perzentile Konzentration [µg/L]		
0,05	0,0000	0,0000
0,25	0,0000	0,0001
0,5	0,0000	0,0012
0,75	0,0010	0,0035
0,95	0,0068	0,0139
RAK: 0,009 µg/L		
Überschreitungen in Proben [Anzahl]	20	31
Überschreitungen in Proben [%]	3,1	8,6
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	13	14
Überschreitungen an Messstellen [%]	10,5	13,7
JD-UQN: 0,002 µg/L*		
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	18	
Überschreitungen an Messstellen [%]	14,5	
ZHK-UQN: 0,1 µg/L*		
Überschreitungen in Proben [Anzahl]	1	3
Überschreitungen in Proben [%]	0,2	0,8
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	1	2
Überschreitungen an Messstellen [%]	0,8	2,0

* Die momentan nach OGewV gültigen UQN werden zukünftig von EU-weit gültigen UQN ersetzt werden, da Imidacloprid prioritäre Substanz wird; UQN-Entwürfe (COM(2022)540final) sind: 0,0068 µg/L JD-UQN[a] und ZHK-UQN[a] 0,057 µg/L.

Die nachfolgende Visualisierung (Abbildung 34) enthält die 2018 und 2019 gemessenen Konzentrationen von Imidacloprid in den untersuchten Kleingewässern mit den zum Zeitpunkt des Monitorings geltenden Grenzwerten.

Abbildung 34: Gemessene Konzentrationen des PSM-Wirkstoffs Imidacloprid.



Quelle: Expositions-Klassifizierung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ. Abrufbar unter https://www.ufz.de/KgM/index.php?de=48130.

Imidacloprid ist ein systemisches Insektizid mit breitem Wirkungsspektrum aus der Stoffgruppe der Neonicotinoide. Aufgrund der systemischen Wirkung und der verhältnismäßig niedrigen Aufwandmenge dieses Wirkstoffs wurde er sowohl als Beizmittel als auch zur Blatt- und Bodenbehandlung angewendet.

Der Wirkstoff ist gut wasserlöslich und verhält sich im Boden persistent bei einer mittleren bis hohen Mobilität (Tabelle 11, Lewis et al. 2016), die Neigung zu Akkumulationen ist gering. Aufgrund der Persistenz von Imidacloprid im Boden ist das Pflanzenschutzmittel nur zulassungsfähig, wenn negative Auswirkungen auf die Folgekultur bzw. auf Bodenorganismen ausgeschlossen werden können[20].

Gemäß der Durchführungsverordnung (EU) 2018/783 der Kommission vom 29. Mai 2018 sollten im Hinblick auf die notwendige Gewährleistung eines Sicherheits- und Schutzniveaus vor allem für Tiere alle Anwendungen im Freien verboten und auf dauerhaft errichtete Gewächshäuser beschränkt werden und die entstehende Kultur sollte während des gesamten Wachstumszyklus in einem dauerhaft errichteten Gewächshaus bleiben müssen. Staub ist auf ein Mindestmaß zu reduzieren.

Bei der Gesamtbewertung müssen die Mitgliedstaaten insbesondere auf das Risiko für zur Bestäubung in dauerhaft errichteten Gewächshäusern eingesetzte Bienen und Hummeln achten

[20] European Food Safety Authority 2018: Peer review of the pesticide risk assessment for bees for the active substance imidacloprid considering the uses as seed treatments and granules, EFSA Journal 2018;16(2):5178, 113 pp.

auf die Auswirkungen auf Wasserorganismen sowie die Exposition von Bienen durch die Aufnahme von kontaminiertem Wasser aus dauerhaft errichteten Gewächshäusern[21].

Imidacloprid wirkt nicht schädigend gegen Nematoden sowie Populationen relevanter Nutzinsekten und relevanter Raubmilben und Spinnen. Gegenüber Wirbeltieren weist Imidacloprid eine mittlere bis hohe Toxizität auf, wobei Vögel empfindlicher auf den Wirkstoff reagieren als Säuger. Hoch toxisch wirkt es gegen Wasserorganismen und Honigbienen[20].

Zulassungsstatus: Die Zulassungen der Präparate mit diesem Wirkstoff liefen 2020 aus[22], Imidacloprid darf nur noch per Notfallzulassung ausgebracht werden (CURIA 2021).

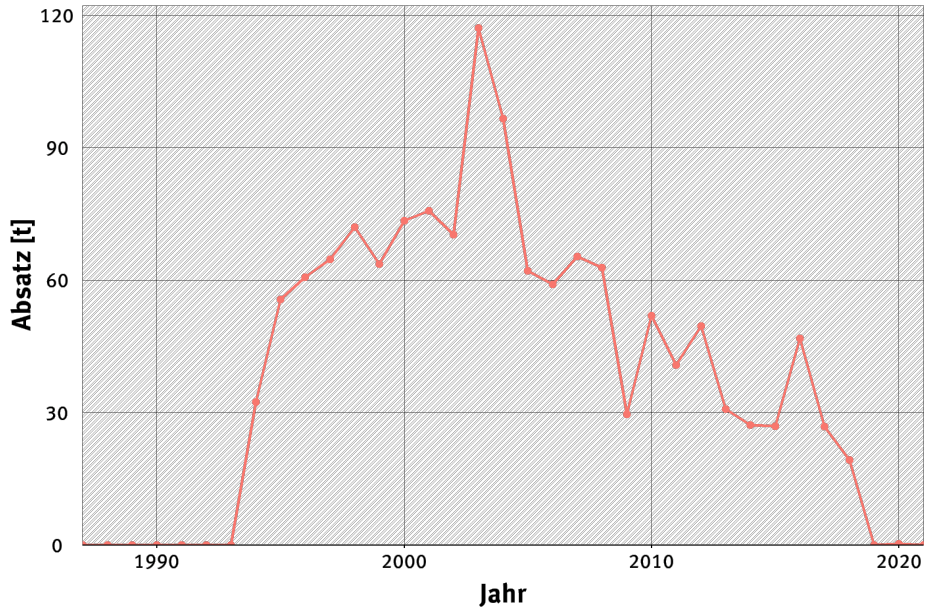
Genehmigungsstatus: Die Genehmigung wurde zum 01.12.2020 aufgehoben[22]. Der Europäische Gerichtshof hat am 06. Mai 2021 in letzter Instanz entschieden, die EU-Teilverbote für den Wirkstoff Imidacloprid (Bayer) als Pflanzenschutzmittel aufrechtzuerhalten, weil ernsthafte Zweifel an dessen Unschädlichkeit festgestellt wurden (CURIA 2021).

Imidacloprid ist in Bioziden der Produktart 18 (Insektizide, bis maximal 2025) und in Tierarzneimitteln für Hunde und Katzen genehmigt (BAuA 2021). Letzte Veröffentlichung der wissenschaftlichen Datengrundlage (LoEP) der EFSA im Februar 2018[20].

Nachfolgend (Abbildung 35) sind die Absatzmengen des Wirkstoffs Imidacloprid (BVL 2022) seit 1987 dargestellt.

Detailliertere Auswertungen und Monitoringergebnisse aus 2021 zu den Neonicotinoiden finden sich auch in Kapitel 3.2.1.1.

Abbildung 35: Absatzmengen des PSM-Wirkstoffs Imidacloprid von 1987 - 2021 in Deutschland.



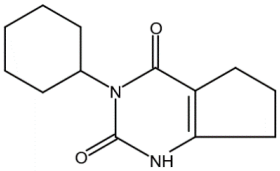
Quelle: Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit – BVL.

[21] Amtsblatt der Europäischen Union 2018: DURCHFÜHRUNGSVERORDNUNG (EU) 2018/783 DER KOMMISSION vom 29. Mai 2018, EUR-Lex Dokument 32018R0783, 4 pp

[22] Amtsblatt der Europäischen Union 2020: DURCHFÜHRUNGSVERORDNUNG (EU) 2020/1643 DER KOMMISSION vom 5. November 2020, EUR-Lex Dokument 32020R1643, 3 pp.

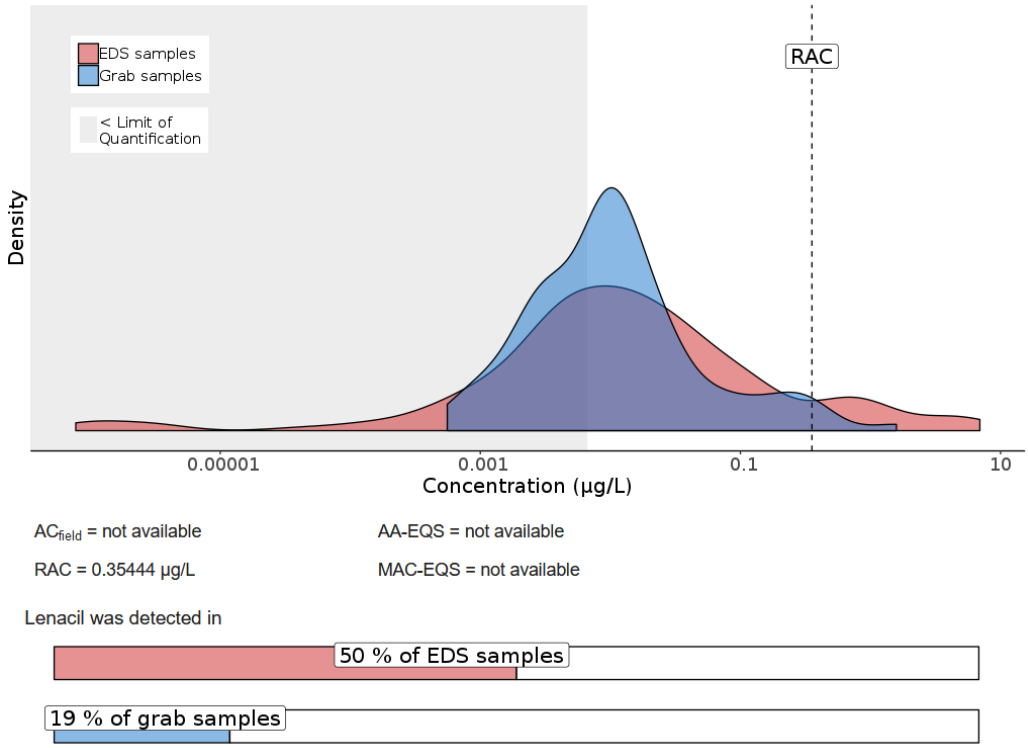
2.2.5.10 Lenacil

Tabelle 12: Kenn- und Analysewerte des PSM-Wirkstoffs Lenacil.

Parameter	Lenacil	
LAWA-Code	2630	
CAS-Nr.	2164-08-1	
Stoffgruppe	Uracil	
Wirkbereich	Herbizide	
(Haupt-)Kulturen	Rüben	
Physiko-chemische Eigenschaften		
Molekül- und Strukturformel	$C_{13}H_{18}N_2O_2$ 	
Sorptionskapazität K_{foc} [L/kg]	130	
Halbwertszeit DT_{50} Boden [d]	39,8	
Wasserlöslichkeit [mg/L]	2,9	
Untersuchungen im Kleingewässermonitoring (KgM)		
Art der Beprobung	Schöpfproben	Ereignisproben
Probenanzahl	551	335
Nachweishäufigkeit in Proben [%]	19	50
Nachweishäufigkeit an Messstellen [%]	40	52
Perzentile Konzentration [µg/L]		
0,05	0,0000	0,0000
0,25	0,0000	0,0000
0,5	0,0000	0,0000
0,75	0,0000	0,0111
0,95	0,0180	0,3987
RAK: 0,35444 µg/L		
Überschreitungen in Proben [Anzahl]	3	17
Überschreitungen in Proben [%]	0,5	4,7
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	3	11
Überschreitungen an Messstellen [%]	2,4	10,8

Die nachfolgende Visualisierung (Abbildung 36) enthält die 2018 und 2019 gemessenen Konzentrationen von Lenacil in den untersuchten Kleingewässern mit den zum Zeitpunkt des Monitorings geltenden Grenzwerten.

Abbildung 36: Gemessene Konzentrationen des PSM-Wirkstoffs Lenacil.



Quelle: Expositions-Klassifizierung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ. Abrufbar unter https://www.ufz.de/KgM/index.php?de=48130.

Lenacil ist ein selektiv und systemisch wirkendes Bodenherbizid und gehört mit anderen Pflanzenschutzmittelwirkstoffen wie Bromacil (nicht mehr zugelassen) und Terbacil (Zulassung in den USA) zur Stoffgruppe der Uracilderivate. Primär wird der Wirkstoff über die Wurzeln aufgenommen und verteilt sich schnell in der Pflanze. Mit nur einer geringen Wasserlöslichkeit erfolgt ein langsamer Abbau im Wasser, im Boden ist Lenacil moderat persistent und mobil und neigt nicht zur Bioakkumulation (Tabelle 12, Lewis et al. 2016). Metabolite von Lenacil überdauern kurzweilig im Boden und werden als nicht relevant eingestuft[23].

Für die Gesamtbewertung achten die Mitgliedstaaten insbesondere laut Durchführungsverordnung (EU) Nr. 540/2011 der Kommission vom 25. Mai 2011 auf das Risiko für Wasserorganismen, vor allem für Algen und Wasserpflanzen. Die Zulassungsbedingungen müssen Maßnahmen zur Risikobegrenzung, wie etwa Pufferzonen zwischen behandelten Flächen und Oberflächenwasserkörpern, umfassen. Zudem wird der Schutz des Grundwassers bedacht, wenn der Wirkstoff in Gebieten mit empfindlichen Böden oder schwierigen klimatischen Bedingungen ausgebracht wird.

In Deutschland gilt für Lenacil-haltige Pflanzenschutzmittel, dass die maximale Aufwandmenge von 500 g/ha auf derselben Flächen innerhalb von drei Jahren nicht überschritten werden darf[16].

[23] European Food Safety Authority 2013: Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of confirmatory data submitted for the active substance lenacil, EFSA Journal 2013;11(9):3354, 19 pp.

Lenacil kann vermutlich Krebs erzeugen und ist sehr giftig für Wasserorganismen (Algen, höhere Wasserpflanzen, Fische und Fischnährtiere) mit langfristiger Wirkung[23]. Das Mittel wird als schwach schädigend für Populationen relevanter Nutzinsekten, Raubmilben und Spinnen eingestuft sowie als nicht schädlich für Bienen bei sachgemäßer Anwendung (BVL 2021).

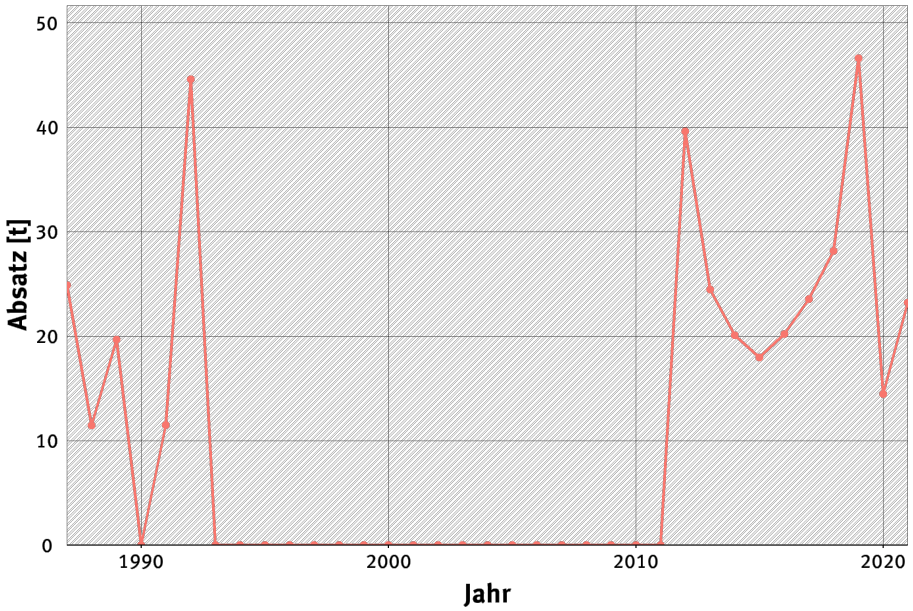
Zulassungsstatus: Der Wirkstoff ist 2021 in zwei Präparaten bis maximal Ende 2023 zugelassen (BVL 2021).

Genehmigungsstatus: Lenacil ist in Pflanzenschutzmitteln bis zum 31.12.2023 genehmigt[11]. Letzte Veröffentlichung der wissenschaftlichen Datengrundlage (LoEP) der EFSA im September 2013[23]. Der Wirkstoff ist als Candidate for Substitution (CfS) nach Verordnung 1107/2009 gelistet.

In Abbildung 37 sind die jährlichen Absatzmengen für den Wirkstoff Lenacil (BVL 2022) seit 1987 in Deutschland veranschaulicht.

Detailliertere Auswertungen zu Lenacil finden sich auch in Kapitel 2.2.3.

Abbildung 37: Absatzmengen des PSM-Wirkstoffs Lenacil von 1987 - 2021 in Deutschland.

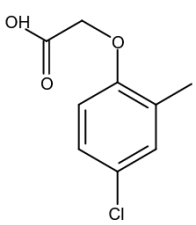


Quelle: Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit – BVL.

2.2.5.11 MCPA - 2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure

Tabelle 13: Kenn- und Analysewerte des PSM-Wirkstoffs MCPA.

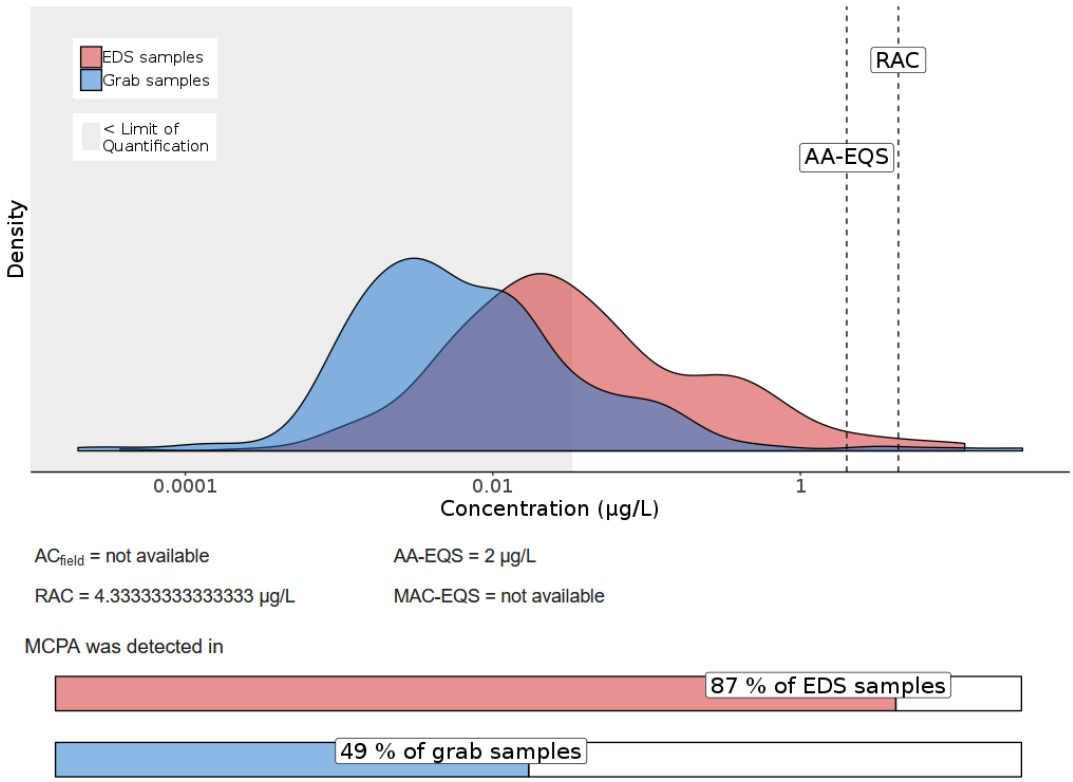
Parameter	MCPA
LAWA-Code	2253
CAS-Nr.	94-74-6
Stoffgruppe	Chlorphenoxyessigsäuren
Wirkbereich	Herbizide
(Haupt-)Kulturen	Getreide, Hopfen, Obst
Physiko-chemische Eigenschaften	

Parameter	**MCPA**	
Molekül- und Strukturformel	$C_9H_9ClO_3$ 	
Sorptionskapazität K_{foc} [L/kg]	74	
Halbwertszeit DT_{50} Boden [d]	25	
Wasserlöslichkeit [mg/L]	29390	
Untersuchungen im Kleingewässermonitoring (KgM)		
Art der Beprobung	Schöpfproben	Ereignisproben
Probenanzahl	551	335
Nachweishäufigkeit in Proben [%]	49	87
Nachweishäufigkeit an Messstellen [%]	85	91
Perzentile Konzentration [µg/L]		
0,05	0,0000	0,0000
0,25	0,0000	0,0059
0,5	0,0000	0,0214
0,75	0,0051	0,0781
0,95	0,0652	0,8311
RAK: 4,33 µg/L		
Überschreitungen in Proben [Anzahl]	2	5
Überschreitungen in Proben [%]	0,3	1,4
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	2	3
Überschreitungen an Messstellen [%]	1,6	2,9
JD-UQN: 2 µg/L		
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	2	
Überschreitungen an Messstellen [%]	1,6	
ZHK-UQN: 6,4 µg/L [b - Vorschlag UBA]		
Überschreitungen in Proben [Anzahl]	2	3
Überschreitungen in Proben [%]	0,3	0,8
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	2	2
Überschreitungen an Messstellen [%]	1,6	2,0

[b] UQN-Vorschlag UBA (2021) (s. A.2.3)

Die nachfolgende Visualisierung (Abbildung 38) enthält die 2018 und 2019 gemessenen Konzentrationen von MCPA in den untersuchten Kleingewässern mit den zum Zeitpunkt des Monitorings geltenden Grenzwerten.

Abbildung 38: Gemessene Konzentrationen des PSM-Wirkstoffs MCPA.



Quelle: Expositions-Klassifizierung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ. Abrufbar unter https://www.ufz.de/KgM/index.php?de=48130.

MCPA ist ein selektiv wirkendes Herbizid, welches zum schnellen Wachstum von Unkräutern anregt, sodass diese an Nahrungsmangel leiden. Der Wirkstoff ähnelt den Auxinen, weitere Vertreter dieser Wuchsstoff-Herbizide sind 2,4-D und 2,4,5-T (nicht mehr zugelassen).

MCPA wird im Getreide- und Hopfenanbau eingesetzt und kann auch auf Grünland oder Golfplätzen Anwendung finden. Der Wirkstoff wird im Boden relativ schnell abgebaut (nicht persistent) und neigt nur gering zur Akkumulation. Das Risiko einer potentiellen Grundwasserkontamination ergibt sich aus der hohen Wasserlöslichkeit und Mobilität. Es sind keine relevanten Metaboliten bekannt. (Tabelle 13, Lewis et al. 2016)

Gemäß der Durchführungsverordnung (EU) Nr. 540/2011 der Kommission vom 25. Mai 2011 sollten die Mitgliedstaaten besonders auf die Möglichkeit der Grundwasserverschmutzung achten, wenn der Wirkstoff in Gebieten mit empfindlichen Böden und/oder extremen Klimabedingungen ausgebracht wird. Die Zulassungsbedingungen sollten gegebenenfalls Maßnahmen zur Risikobegrenzung umfassen[16].

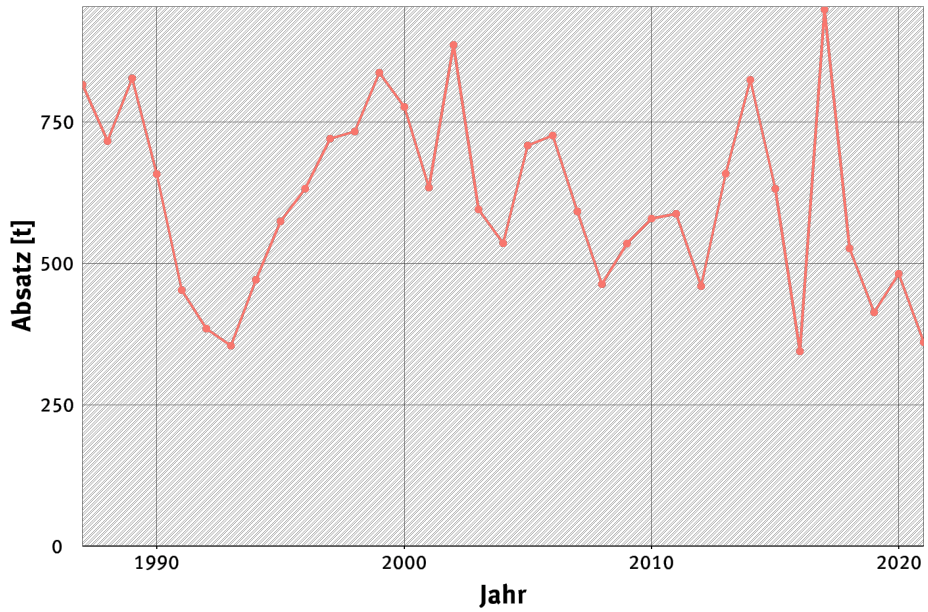
MCPA ist sehr giftig für Wasserorganismen, vor allem für höhere Wasserpflanzen, und kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben. Das Mittel wird bei sachgemäßer Anwendung als nicht bienengefährlich und nicht schädigend für Populationen relevanter Nutzinsekten, Raubmilben und Spinnen eingestuft. Auch werden Regenwürmer und die Bodenmikroflora nicht geschädigt, so dass negative Auswirkungen auf die Bodenfruchtbarkeit nicht zu erwarten sind (BVL 2021).

Zulassungsstatus: 2021 in 33 Präparaten kombiniert oder als Einzelwirkstoff verfügbar, welche bis maximal Ende 2023 zugelassen sind. Fristverlängerungen sind bis maximal 2039 möglich (BVL 2021).

Genehmigungsstatus: MCPA ist derzeit in Pflanzenschutzmitteln bis zum 31.10.2023 genehmigt[11]. Letzte Veröffentlichung der wissenschaftlichen Datengrundlage von der Europäischen Kommission im Mai 2006[24].

In der folgenden Abbildung 39 ist der jährliche Absatz von MCPA (BVL 2022) in Deutschland für die Jahre 1987 bis 2021 veranschaulicht.

Abbildung 39: Absatzmengen des PSM-Wirkstoffs MCPA von 1987 - 2021 in Deutschland.



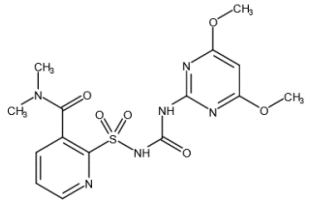
Quelle: Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit – BVL.

2.2.5.12 Nicosulfuron

Tabelle 14: Kenn- und Analysewerte des PSM-Wirkstoffs Nicosulfuron.

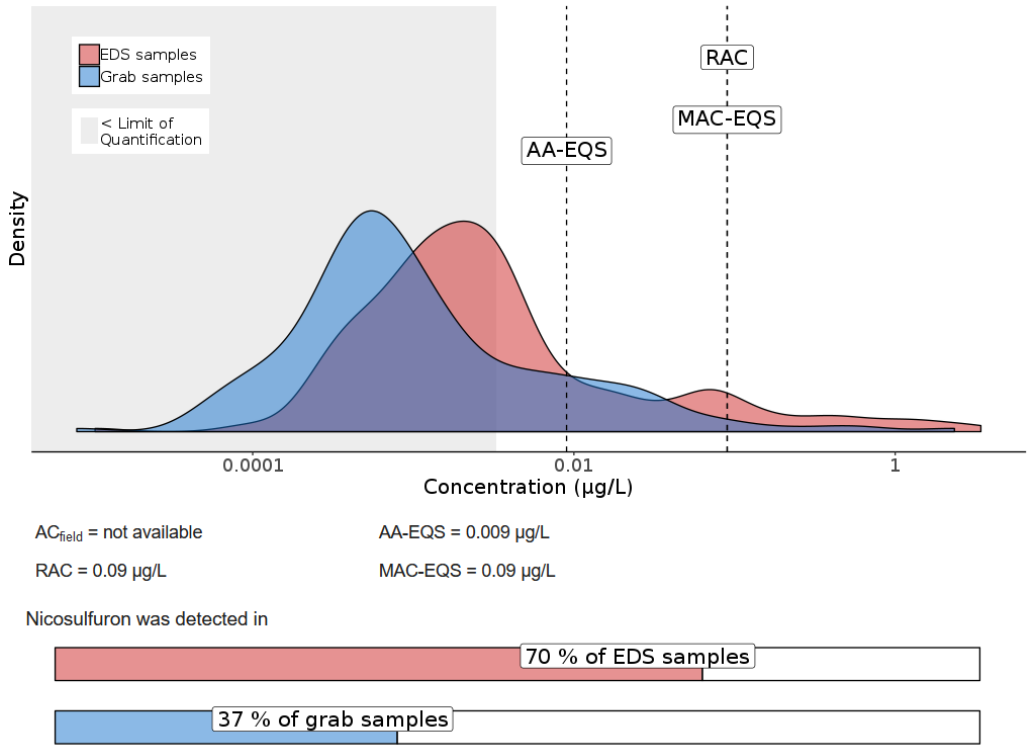
Parameter	Nicosulfuron
LAWA-Code	2788
CAS-Nr.	111991-09-4
Stoffgruppe	Sulfonylharnstoffe
Wirkbereich	Herbizide
(Haupt-)Kulturen	Mais
Physiko-chemische Eigenschaften	

[24] European Commission 2006: Review report for the active substance MCPA, SANCO/4062/2001-final, 62 pp.

Parameter	**Nicosulfuron**	
Molekül- und Strukturformel	$C_{15}H_{18}N_6O_6S$ 	
Sorptionskapazität K_{foc} [L/kg]	21	
Halbwertszeit DT_{50} Boden [d]	19,3	
Wasserlöslichkeit [mg/L]	7500	
Untersuchungen im Kleingewässermonitoring (KgM)		
Art der Beprobung	Schöpfproben	Ereignisproben
Probenanzahl	551	335
Nachweishäufigkeit in Proben [%]	37	70
Nachweishäufigkeit an Messstellen [%]	82	91
Perzentile Konzentration [µg/L]		
0,05	0,0000	0,0000
0,25	0,0000	0,0000
0,5	0,0000	0,0010
0,75	0,0004	0,0034
0,95	0,0094	2,0840
RAK: 0,09 µg/L		
Überschreitungen in Proben [Anzahl]	5	18
Überschreitungen in Proben [%]	0,8	5,0
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	5	11
Überschreitungen an Messstellen [%]	4,0	10,8
JD-UQN: 0,009 µg/L		
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	10	
Überschreitungen an Messstellen [%]	8,1	
ZHK-UQN: 0,09 µg/L		
Überschreitungen in Proben [Anzahl]	5	18
Überschreitungen in Proben [%]	0,8	5,0
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	5	11
Überschreitungen an Messstellen [%]	4,0	10,8

Die nachfolgende Visualisierung (Abbildung 40) enthält die 2018 und 2019 gemessenen Konzentrationen von Nicosulfuron in den untersuchten Kleingewässern mit den zum Zeitpunkt des Monitorings geltenden Grenzwerten.

Abbildung 40: Gemessene Konzentrationen des PSM-Wirkstoffs Nicosulfuron.



Quelle: Expositions-Klassifizierung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ. Abrufbar unter https://www.ufz.de/KgM/index.php?de=48130.

Nicosulfuron ist ein selektives und systemisches Nachauflauf-Herbizid, das zur Regulierung des Wachstums von Gräsern in verschiedenen Maiskulturen registriert ist. Weitere Vertreter der Stoffgruppe der Sulfonylharnstoffe sind Foramsulfuron, Rimsulfuron und Iodosulfuron. Es treten häufige UQN-Überschreitungen auf (Tabelle 14).

Aufgrund der Halbwertszeit ist Nicosulfuron nicht persistent im Boden und weist ein geringes Akkumulationspotential auf. Zudem zeigt eine hohe Mobilität in Wasser und Boden, dass ein Eintrag von Nicosulfuron in den aquatischen Bereich bzw. das Grundwasser durch Auswaschung aus Böden möglich ist (Tabelle 14, Lewis et al. 2016). Mobiler ist der Wirkstoff in alkalischen Böden und Böden mit niedrigeren Gehalten an organischer Substanz, in neutralen Böden hingegen eher gering bis mäßig mobil[25].

Nach Durchführungsverordnung (EU) Nr. 540/2011 der Kommission vom 25. Mai 2011 müssen die Mitgliedstaaten bei der Bewertung insbesondere beachten: Es kommt zu einer möglichen Exposition der aquatischen Umgebung gegenüber dem Metaboliten DUDN, wenn Nicosulfuron in Gebieten mit empfindlichen Böden ausgebracht wird. Die Zulassungsbedingungen umfassen gegebenenfalls Maßnahmen zur Risikobegrenzung (z.B. Abstandsauflagen) zum Schutz von Wasserpflanzen und anderen Nichtzielpflanzen. Zudem muss der Schutz von Grundwasser und Oberflächengewässer im Falle empfindlicher Böden oder klimatischen Bedingungen beachtet werden.

[25] European Food Safety Authority 2008: Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance nicosulfuron, EFSA Scientific Report (2007) 120, 91 pp.

In Deutschland gilt für Nicosulfuron-haltige Pflanzenschutzmittel, dass die maximale Aufwandmenge von 45 g/ha auf derselben Fläche innerhalb von drei Jahren nicht überschritten werden darf[16]

Nicosulfuron ist sehr giftig für Algen, Fische und Fischnährtiere sowie höhere Wasserpflanzen mit langfristiger Wirkung. Das Mittel wird bei sachgemäßer Anwendung als nicht bienengefährlich eingestuft und auch als nicht schädigend für Populationen relevanter Nutzinsekten, Raubmilben und Spinnen (BVL 2021).

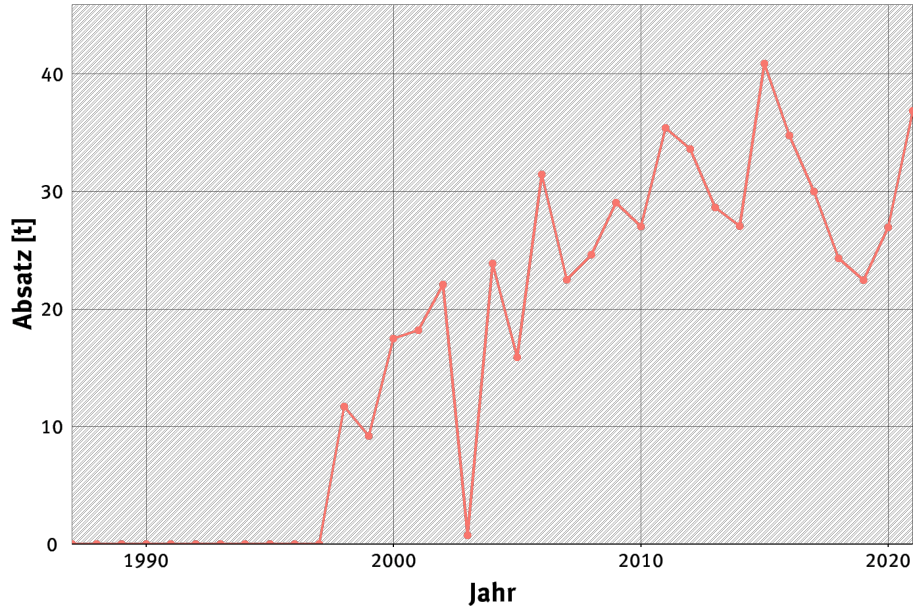
Zulassungsstatus: Nicosulfuron ist in 33 Mitteln als Kombinationspräparat oder Einzelstoff bis längstens Ende 2023 zugelassen. Fristverlängerungen sind bis maximal 2039 möglich (BVL 2021).

Genehmigungsstatus: Die Genehmigung von Nicosulfuron in Pflanzenschutzmitteln ist bis zum 31.12.2023 verlängert[11]. Letzte Veröffentlichung der wissenschaftlichen Datengrundlage (LoEP) der EFSA im Januar 2008[25]. Der Wirkstoff ist als Candidate for Substitution (CfS) nach Verordnung 1107/2009 gelistet.

Nachfolgend (Abbildung 41) sind die jährlichen Absatzmengen für das Herbizid Nicosulfuron (BVL 2022) seit 1987 in Deutschland veranschaulicht.

Detailliertere Auswertungen zu Nicosulfuron finden sich auch in Kapitel 2.2.3.

Abbildung 41: Absatzmengen des PSM-Wirkstoffs Nicosulfuron von 1987 - 2021 in Deutschland.

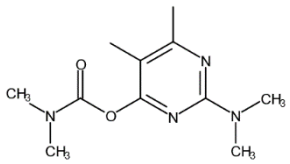


Quelle: Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit – BVL.

2.2.5.13 Pirimicarb

Tabelle 15: Kenn- und Analysewerte des PSM-Wirkstoffs Pirimicarb.

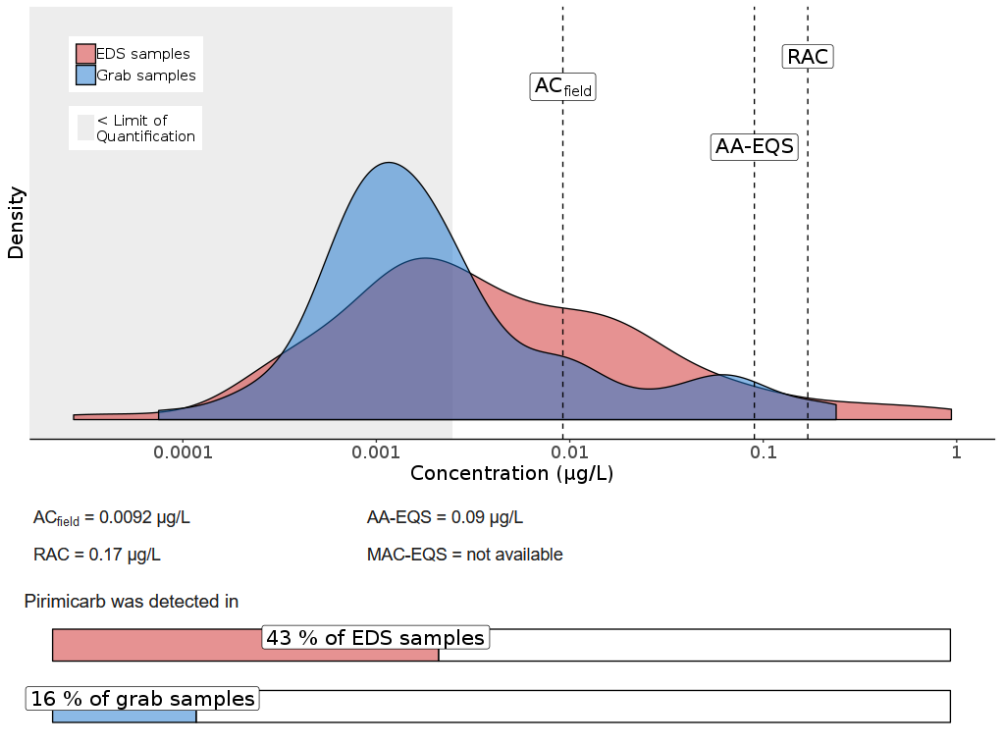
Parameter	Pirimicarb
LAWA-Code	2294
CAS-Nr.	23103-98-2
Stoffgruppe	Carbamate
Wirkbereich	Insektizide

Parameter	Pirimicarb	
(Haupt-)Kulturen	Getreide, Gemüse, Erdbeere	
Physiko-chemische Eigenschaften		
Molekül- und Strukturformel	$C_{11}H_{18}N_4O_2$ 	
Sorptionskapazität K_{foc} [L/kg]	388	
Halbwertszeit DT_{50} Boden [d]	9	
Wasserlöslichkeit [mg/L]	3100	
Untersuchungen im Kleingewässermonitoring (KgM)		
Art der Beprobung	Schöpfproben	Ereignisproben
Probenanzahl	551	335
Nachweishäufigkeit in Proben [%]	16	43
Nachweishäufigkeit an Messstellen [%]	40	63
Perzentile Konzentration [µg/L]		
0,05	0,0000	0,0000
0,25	0,0000	0,0000
0,5	0,0000	0,0000
0,75	0,0000	0,0020
0,95	0,0026	0,0322
RAK: 0,17 µg/L		
Überschreitungen in Proben [Anzahl]	2	7
Überschreitungen in Proben [%]	0,3	1,9
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	2	4
Überschreitungen an Messstellen [%]	1,6	3,9
JD-UQN: 0,09 µg/L		
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	0	
Überschreitungen an Messstellen [%]	0,0	
ZHK-UQN: 1,8 µg/L [b - Vorschlag UBA]		
Überschreitungen in Proben [Anzahl]	0	0
Überschreitungen in Proben [%]	0,0	0,0
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	0	0
Überschreitungen an Messstellen [%]	0,0	0,0

[b] UQN-Vorschlag UBA (2021) (s. A.2.3)

Die nachfolgende Visualisierung (Abbildung 42) enthält die 2018 und 2019 gemessenen Konzentrationen von Pirimicarb in den untersuchten landwirtschaftlich geprägten Kleingewässern mit den zum Zeitpunkt des Monitorings geltenden Grenzwerten.

Abbildung 42: Gemessene Konzentrationen des PSM-Wirkstoffs Pirimicarb.



Quelle: Expositions-Klassifizierung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ. Abrufbar unter https://www.ufz.de/KgM/index.php?de=48130.

Pirimicarb ist ein weitverbreitetes, selektives Insektizid gegen Blattläuse und wie Aldicarb, Carbaryl und Carbofuran ein Vertreter der Carbamate. Durch die sehr schnelle Abtötung eignet sich der Wirkstoff auch indirekt zur Bekämpfung von Virusvektoren.

Der Wirkstoff ist mobil im Wasser mit einer hohen Wasserlöslichkeit und moderat mobil im Boden. Er wird nach nur wenigen Tagen im Boden abgebaut (Tabelle 15, Lewis et al. 2016).

Die Mitgliedstaaten achten gemäß der Durchführungsverordnung (EU) Nr. 540/2011 der Kommission vom 25. Mai 2011 besonders auf die Anwendersicherheit und den Schutz von Wasserorganismen und tragen dafür Sorge, dass die Anwendungsbedingungen die Benutzung angemessener persönlicher Schutzausrüstung vorschreiben sowie die Zulassungsbedingungen gegebenenfalls Maßnahmen zur Risikobegrenzung umfassen, wie z.B. die Einrichtung von Pufferzonen[16].

Pirimicarb kann vermutlich Krebs erzeugen und ist giftig für Wasserorganismen wie Fischnährtiere mit langfristiger Wirkung. Das Mittel wird als schädigend für Populationen relevanter Nutzinsekten und bienengefährlich eingestuft. Anwendungen des Mittels auf die Blüte sollten vermieden werden oder insbesondere zum Schutz von Wildbienen in den Abendstunden erfolgen[26]. Pirimicarb wirkt nicht schädigend auf Populationen relevanter Raubmilben und Spinnen (BVL 2021).

[26] European Food Safety Authority 2005: Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance pirimicarb, EFSA Scientific Report (2005) 43, 76 pp.

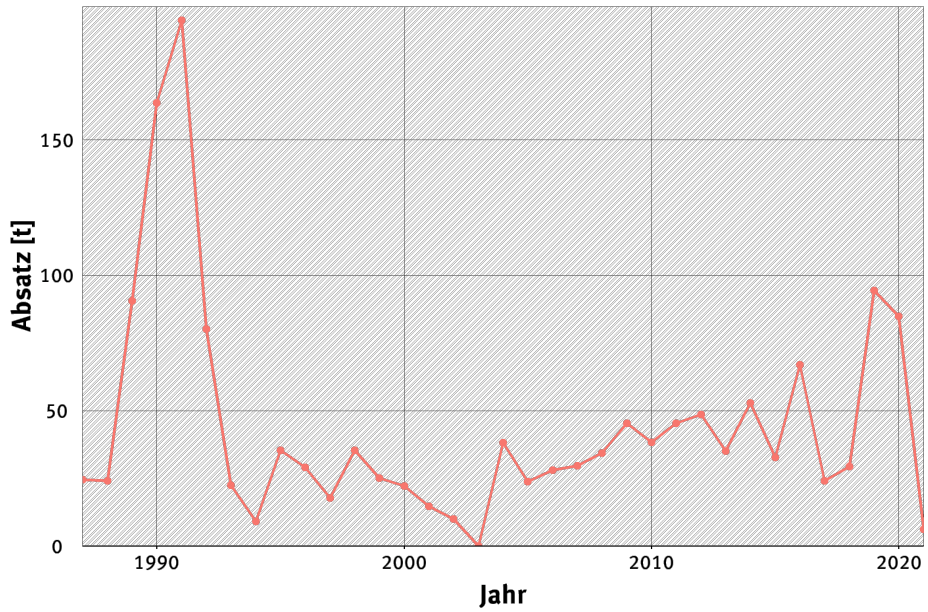
Zulassungsstatus: 2021 sind in Deutschland zwei Präparate mit Pirimicarb als Einzelwirkstoff bis April 2024 zugelassen (BVL 2021).

Genehmigungsstatus: Die Entscheidung über die Erneuerung der Genehmigung als Pflanzenschutzmittelwirkstoff steht noch aus, da sich dessen Bewertung verzögert hat[27]. Letzte Veröffentlichung der wissenschaftlichen Datengrundlage (LoEP) der EFSA im August 2005[26]. Der Wirkstoff ist als Candidate for Substitution (CfS) nach Verordnung 1107/2009 gelistet.

Die folgende Grafik (Abbildung 23) veranschaulicht die jährlich abgesetzten Wirkstoffmengen von Pirimicarb (BVL 2022) seit 1987 in Deutschland.

Detailliertere Auswertungen zu Pirimicarb finden sich auch in Kapitel 2.2.3.

Abbildung 43: Absatzmengen des PSM-Wirkstoffs Pirimicarb von 1987 - 2021 in Deutschland.



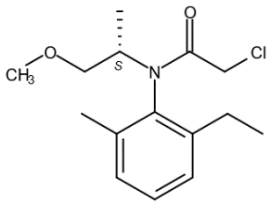
Quelle: Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit – BVL.

2.2.5.14 S-Metolachlor

Tabelle 16: Kenn- und Analysewerte des PSM-Wirkstoffs S-Metolachlor.

Parameter	S-Metolachlor
LAWA-Code	2250 (Metolachlor)
CAS-Nr.	87392-12-9
Stoffgruppe	Chloracetamide
Wirkbereich	Herbizide
(Haupt-)Kulturen	Mais, Lupine-Arten
Physiko-chemische Eigenschaften	

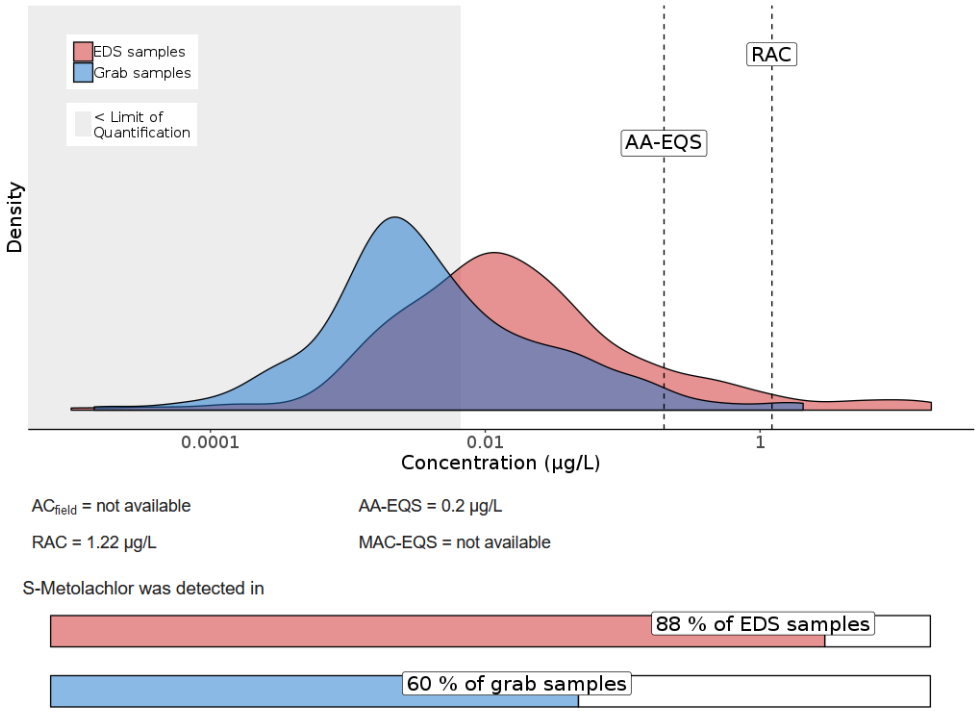
[27] Amtsblatt der Europäischen Union 2021: DURCHFÜHRUNGSVERORDNUNG (EU) 2021/566 DER KOMMISSION vom 30. März 2021, EUR-Lex Dokument 32021R0566, 5 pp.

Parameter	**S-Metolachlor**	
Molekül- und Strukturformel	$C_{15}H_{22}ClNO_2$ 	
Sorptionskapazität K_{foc} [L/kg]	200,2	
Halbwertszeit DT_{50} Boden [d]	30	
Wasserlöslichkeit [mg/L]	480	
Untersuchungen im Kleingewässermonitoring (KgM)		
Art der Beprobung	Schöpfproben	Ereignisproben
Probenanzahl	551	335
Nachweishäufigkeit in Proben [%]	60	88
Nachweishäufigkeit an Messstellen [%]	94	96
Perzentile Konzentration [µg/L]		
0,05	0,0000	0,0000
0,25	0,0000	0,0021
0,5	0,0008	0,0096
0,75	0,0039	0,0368
0,95	0,0640	0,6778
RAK: 1,22 µg/L		
Überschreitungen in Proben [Anzahl]	4	12
Überschreitungen in Proben [%]	0,6	3,3
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	4	11
Überschreitungen an Messstellen [%]	3,2	10,8
JD-UQN: 0,2 µg/L		
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	5	
Überschreitungen an Messstellen [%]	4,0	
ZHK-UQN: 3,67 µg/L [b] **- Vorschlag UBA**		
Überschreitungen in Proben [Anzahl]	0	8
Überschreitungen in Proben [%]	0,0	2,2
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	0	7
Überschreitungen an Messstellen [%]	0,0	6,9

[b] UQN-Vorschlag UBA (2021) (s. A.2.3)

Die nachfolgende Visualisierung (Abbildung 44) enthält die 2018 und 2019 gemessenen Konzentrationen von S-Metolachlor in den untersuchten Kleingewässern mit den zum Zeitpunkt des Monitorings geltenden Grenzwerten.

Abbildung 44: Gemessene Konzentrationen des PSM-Wirkstoffs S-Metolachlor.



Quelle: Expositions-Klassifizierung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ. Abrufbar unter https://www.ufz.de/KgM/index.php?de=48130.

S-Metolachlor ist ein selektives Herbizid, welches sowohl vor und nach dem Auflaufen der Kultur angewendet wird, und als Einzelwirkstoff oder in Kombination mit Terbuthylazin eingesetzt wird. Die Substanz Metolachlor existiert in zwei Verbindungsformen (Spiegelbildisomere), von denen nur das S-Metolachlor herbizide Eigenschaften aufweist und synthetisch hergestellt Einsatz findet. Zusammen mit Pethoxamid, Dimethenamid-P und Metazachlor gehört der Wirkstoff der Stoffgruppe der Chloracetamide an.

Gemäß dem Verhalten im Boden ist S-Metolachlor als nicht bis moderat persistent einzustufen und gilt aufgrund seines hohen Adsorptionsverhaltens als moderat mobil Zudem ist eine gute Wasserlöslichkeit vorhanden. Somit ist zu erwarten, dass S-Metolachlor sowohl über Zwischenabfluss und Drainung in Gewässer eingetragen, als auch über das Grundwasser verlagert wird. Die nicht relevanten Metaboliten verfügen über ein hohes Auswaschungspotenzial (Tabelle 14, Lewis et al. 2016).

Aufgrund der EU-Wirkstoffbewertung, die eine mögliche Grundwassergefährdung durch den Wirkstoff S-Metolachlor bzw. seiner nicht relevanten Metaboliten festgestellt hat, ist entsprechend der Durchführungsverordnung (EU) 540/2011 der Kommission vom 25. Mai 2011 einer Gefahr der Verschmutzung des Grundwassers durch den Wirkstoff oder seine Abbauprodukte Metolachlorsäure und Metolachlorsulfonsäure besondere Beachtung zu schenken, wenn der Wirkstoff in Gebieten mit labilen Böden und/oder Klimabedingungen ausgebracht wird. Gegebenenfalls sind Maßnahmen zur Risikobegrenzung zu treffen[16].

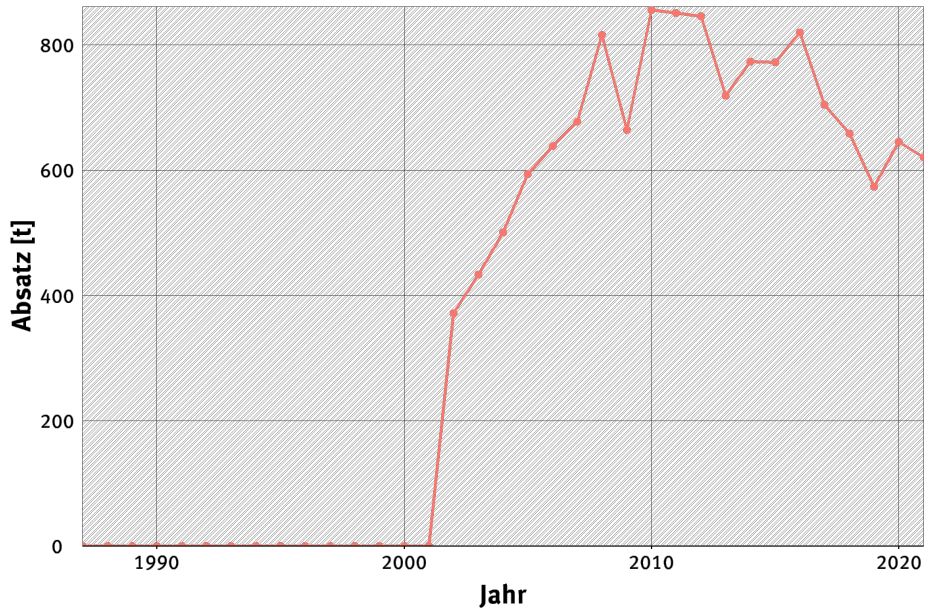
Pflanzenschutzmittel mit S-Metolachlor sind mäßig giftig gegen Organismen in der Umwelt und sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung (BVL 2021).

Zulassungsstatus: 2021 sind in Deutschland fünf Präparate zugelassen, neben der Hauptanwendung im Maisanbau sind zwei der Präparate auch zur Unkrautkontrolle in den Kleinkulturen Lupinen und Sorghum-Hirse registriert. Fristverlängerungen erfolgen bis maximal 2027 (BVL 2021).

Genehmigungsstatus: S-Metolachlor ist in Pflanzenschutzmitteln bis zum 31.07.2023 genehmigt[28]. Der Wirkstoff befindet sich in der Prüfung auf Erneuerung der Genehmigung, letzte Veröffentlichung zu Rückstandsgehalten der EFSA vom Februar 2012[29].

Nachfolgend (Abbildung 45) sind die jährlichen Absatzmengen für das Herbizid S-Metolachlor (BVL 2022) seit 1987 in Deutschland veranschaulicht.

Abbildung 45: Ansatzmengen des PSM-Wirkstoffs S-Metolachlor von 1987 - 2021 in Deutschland.



Quelle: Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit – BVL.

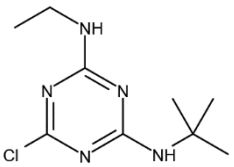
2.2.5.15 Terbuthylazin

Tabelle 17: Kenn- und Analysewerte des PSM-Wirkstoffs Terbuthylazin.

Parameter	Terbuthylazin
LAWA-Code	2248
CAS-Nr.	5915-41-3
Stoffgruppe	Chlortriazine
Wirkbereich	Herbizide
(Haupt-)Kulturen	Mais, Sorghum-Hirse, Lupine-Arten
Physiko-chemische Eigenschaften	
Molekül- und Strukturformel	$C_9H_{16}ClN_5$

[28] Amtsblatt der Europäischen Union 2021: DURCHFÜHRUNGSVERORDNUNG (EU) 2021/745 DER KOMMISSION vom 6. Mai 2021, EUR-Lex Dokument 32021R0745, 5 pp

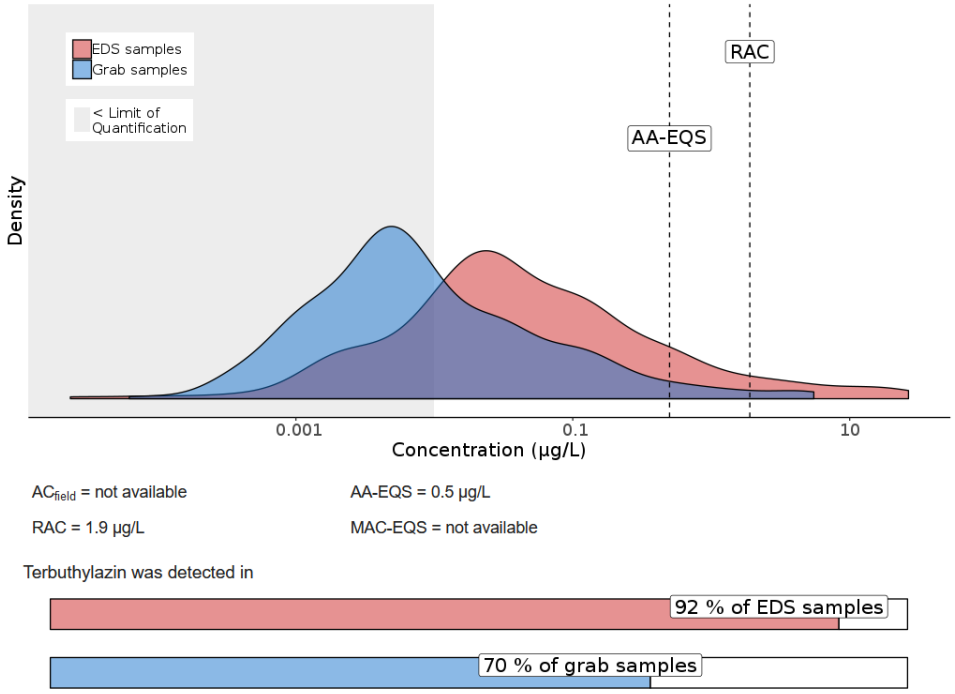
[29] European Food Safety Authority 2012: Review of the existing maximum residue levels (MRLs) for S-metolachlor according to Article 12 of Regulation (EC) No 396/2005, EFSA Journal 2012;10(2):2586, 42 pp.

Parameter	**Terbuthylazin**	
		
Sorptionskapazität K_{foc} [L/kg]	231	
Halbwertszeit DT_{50} Boden [d]	21,8	
Wasserlöslichkeit [mg/L]	9	
Untersuchungen im Kleingewässermonitoring (KgM)		
Art der Beprobung	Schöpfproben	Ereignisproben
Probenanzahl	551	335
Nachweishäufigkeit in Proben [%]	70	92
Nachweishäufigkeit an Messstellen [%]	99	98
Perzentile Konzentration [µg/L]		
0,05	0,0000	0,0000
0,25	0,0000	0,0082
0,5	0,0027	0,0266
0,75	0,0111	0,1298
0,95	0,1795	2,3077
RAK: 1,9 µg/L		
Überschreitungen in Proben [Anzahl]	5	18
Überschreitungen in Proben [%]	0,8	5,0
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	5	14
Überschreitungen an Messstellen [%]	4,0	13,7
JD-UQN: 0,5 µg/L		
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	5	
Überschreitungen an Messstellen [%]	4,0	
ZHK-UQN: 1,3 µg/L [b] **- Vorschlag UBA**		
Überschreitungen in Proben [Anzahl]	8	23
Überschreitungen in Proben [%]	1,2	6,4
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	8	19
Überschreitungen an Messstellen [%]	6,5	18,6

[b] UQN-Vorschlag UBA (2021) (s. A.2.3)

Die nachfolgende Visualisierung (Abbildung 46) enthält die 2018 und 2019 gemessenen Konzentrationen von Terbuthylazin in den untersuchten Kleingewässern mit den zum Zeitpunkt des Monitorings geltenden Grenzwerten.

Abbildung 46: Gemessene Konzentrationen des PSM-Wirkstoffs Terbuthylazin.



Quelle: Expositions-Klassifizierung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ. Abrufbar unter https://www.ufz.de/KgM/index.php?de=48130.

Terbuthylazin (TBA) ist ein hauptsächlich im Maisanbau eingesetztes selektiv und systemisch wirkendes Herbizid, das häufige UQN-Überschreitungen aufweist (Tabelle 17). Zusammen mit Vertretern wie Atrazin und Simazin, welche in der EU aufgrund der Grundwassergefährdung nicht mehr zugelassen sind, gehört es zur Wirkstoffgruppe der Chlortriazine.

Es besteht ein erhöhtes Risiko der Verlagerung ins Grundwasser aufgrund der physikalisch-chemischen Eigenschaften. TBA ist gering wasserlöslich und nicht persistent im Boden. Bei einem geringen bis mäßigen Akkumulationspotential sowie einer moderaten Mobilität des Wirkstoffs in Wasser und Boden, wird die Gefährdung zur Versickerung als mittel bis hoch eingestuft. Eine Anwendung in grundwassersensiblen Gebieten mit sehr durchlässigen oder sorptionsschwachen Böden (z. B. leichte Sandböden) sollte nicht erfolgen (Tabelle 17, Lewis et al. 2016).

Laut der Durchführungsverordnung (EU) 2021/824 der Kommission vom 21. Mai 2021 müssen die Anwendungsbedingungen Maßnahmen zur Risikobegrenzung umfassen. Bei der Gesamtbewertung achten die Mitgliedsstaaten dabei insbesondere auf die Bewertung des Risikos für die Verbraucher durch die Exposition gegenüber Metaboliten von Terbuthylazin, den Schutz des Grundwassers, wenn der Wirkstoff in Gebieten mit empfindlichen Böden und/ oder schwierigen klimatischen Bedingungen ausgebracht wird, sowie auf das Risiko für Säugetiere und Regenwürmer.

Ausgehend von der Anwendung von Terbuthylazin in einer Menge von 850 g/ha jährlich auf demselben Feld wurde bei einigen Anwendungsbedingungen ein Risiko für Säuglinge und Kleinkinder durch die Exposition gegenüber Metaboliten des Wirkstoffs durch Lebensmittel und Trinkwasser ermittelt. Daher wird mit der Auflage NG362 die Wirkstoffmenge begrenzt, sodass

innerhalb eines Dreijahreszeitraumes auf derselben Fläche nur eine Behandlung mit maximal 850 g pro Hektar durchgeführt werden darf[30].

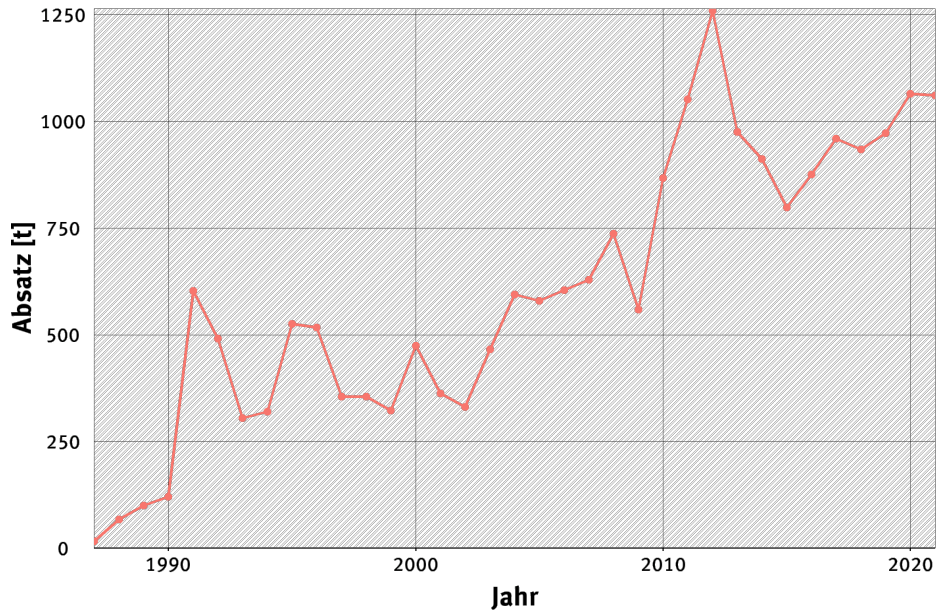
Der Wirkstoff wird als schädigend für Populationen relevanter Raubmilben und Spinnen eingestuft und ist sehr giftig für Algen, Fische und Fischnährtiere sowie für höhere Wasserpflanzen mit langfristiger Wirkung. Er wird nicht als bienengefährlich bzw. schädigend für Populationen relevanter Nutzinsekten und Regenwürmer bei sachgerechter Anwendung eingeschätzt (BVL 2021).

Zulassungsstatus: Momentan sind in Deutschland acht Kombipräparate mit TBA bis längstens Ende 2024 zugelassen, neben der Hauptanwendung im Maisanbau ist eines der Mittel auch zur Unkrautkontrolle in den Kleinkulturen Lupinen und Sorghum-Hirse registriert. Fristverlängerungen sind bis 2027 möglich (BVL 2021).

Genehmigungsstatus: Terbuthylazin ist in Pflanzenschutzmitteln bis zum 31.12.2024 genehmigt[30]. Der Einsatz als Biozid ist nach EU-Biozidrichtlinie seit 2009 für die Produktart 2 (Desinfektionsmittel und Algenbekämpfungsmittel) und seit 2011 für die Produktart 11 (Schutzmittel für Flüssigkeiten in Kühl- und Verfahrenssystemen) verboten (BAuA 2021). Letzte Veröffentlichung der wissenschaftlichen Datengrundlage (LoEP) der EFSA im September 2019[31].

In der folgenden Grafik (Abbildung 47) sind die jährlichen Absatzmengen für das Herbizid Terbuthylazin (BVL 2022) seit 1987 in Deutschland veranschaulicht.

Abbildung 47: Absatzmengen des PSM-Wirkstoffs Terbuthylazin von 1987 - 2021 in Deutschland.



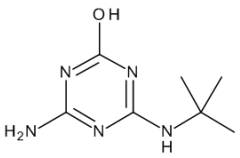
Quelle: Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit – BVL.

[30] Amtsblatt der Europäischen Union 2021: DURCHFÜHRUNGSVERORDNUNG (EU) 2021/824 DER KOMMISSION vom 21. Mai 2021, EUR-Lex Dokument 32021R0824, 5 pp

[31] European Food Safety Authority 2019: Updated peer review of the pesticide risk assessment for the active substance terbuthylazine in light of confirmatory data submitted, EFSA Journal 2019;17(9):5817, 58 pp

2.2.5.16 Terbuthylazine-desethyl-2-hydroxy

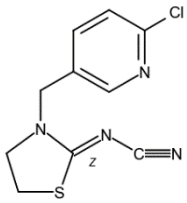
Tabelle 18: Kenn- und Analysewerte des PSM-Metaboliten Terbuthylazin-desethyl-2-hydroxy.

Parameter	Terbuthylazine-desethyl-2-hydroxy	
LAWA-Code	Siehe Terbuthylazin (2248)	
CAS-Nr.	66753-06-8	
Stoffgruppe	siehe Terbuthylazin (Chlortriazine)	
Wirkbereich	siehe Terbuthylazin (Herbizide)	
(Haupt-)Kulturen	siehe Terbuthylazin (Mais, Sorghum-Hirse)	
Physiko-chemische Eigenschaften		
Molekül- und Strukturformel	$C_7H_{13}N_5O$ 	
Sorptionskapazität K_{foc} [L/kg]	195	
Halbwertszeit DT_{50} Boden [d]	N	
Wasserlöslichkeit [mg/L]	leicht löslich	
Untersuchungen im Kleingewässermonitoring (KgM)		
Art der Beprobung	Schöpfproben	Ereignisproben
Probenanzahl	551	335
Nachweishäufigkeit in Proben [%]	21	67
Nachweishäufigkeit an Messstellen [%]	91	99
Perzentile Konzentration [µg/L]		
0,05	0,0000	0,0105
0,25	0,0000	0,1523
0,5	0,0028	0,5980
0,75	0,0309	2,6520
0,95	0,5566	9,0669

Als einer der drei Hauptmetaboliten (MT14) von Terbuthylazin gilt dieser als relevant im Grundwasser, jedoch nicht als biologisch relevant (keine herbizide Aktivität). Aufgrund der vorhandenen Datenlage kann keine Aussage über die potenziellen kanzerogenen Eigenschaften von Terbuthylazin-2-Hydroxy-Desethyl getroffen werden. Er weist eine moderate Mobilität im Boden auf und höhere Konzentrationen als Terbuthylazin selbst, vor allem nach Regenereignissen (vgl. Tabelle 18). Das Risiko für aquatische Organismen im Oberflächenwasser wird als gering bewertet bzw. für Daphnien und Fische ist eine moderate Toxizität nachgewiesen (Lewis et al. 2016).

2.2.5.17 Thiacloprid

Tabelle 19: Kenn- und Analysewerte des PSM-Wirkstoffs Thiacloprid.

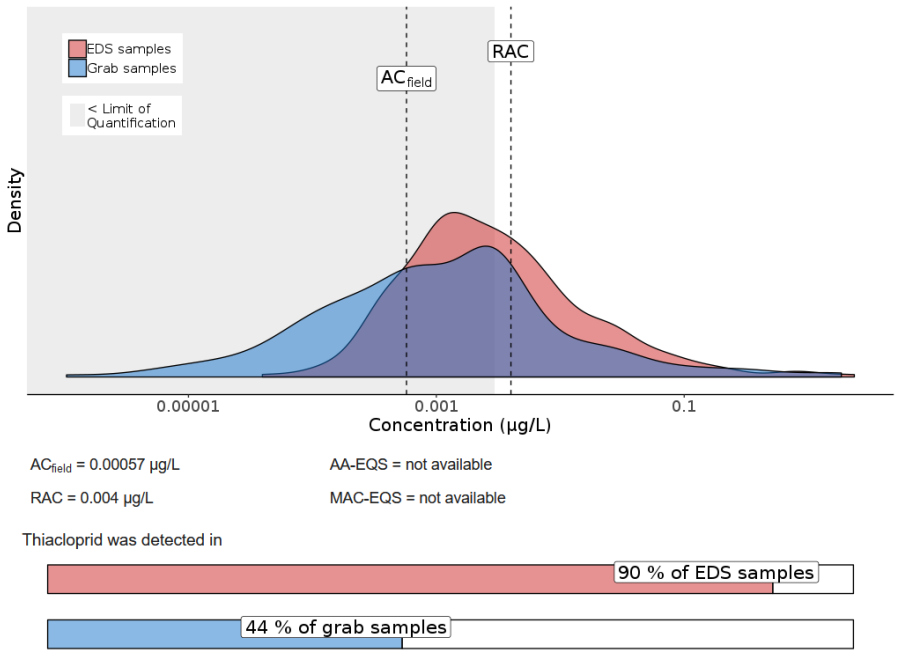
Parameter	Thiacloprid	
LAWA-Code	4199	
CAS-Nr.	111988-49-9	
Stoffgruppe	Neonicotinoide	
Wirkbereich	Insektizide	
(Haupt-)Kulturen	Getreide, Gemüse, Obst	
Physiko-chemische Eigenschaften		
Molekül- und Strukturformel	$C_{10}H_9ClN_4S$ 	
Sorptionskapazität K_{foc} [L/kg]	615	
Halbwertszeit DT_{50} Boden [d]	8,1	
Wasserlöslichkeit [mg/L]	184	
Untersuchungen im Kleingewässermonitoring (KgM)		
Art der Beprobung	Schöpfproben	Ereignisproben
Probenanzahl	551	335
Nachweishäufigkeit in Proben [%]	44	90
Nachweishäufigkeit an Messstellen [%]	83	97
Perzentile Konzentration [µg/L]		
0,05	0,0000	0,0000
0,25	0,0000	0,0007
0,5	0,0000	0,0019
0,75	0,0007	0,0064
0,95	0,0120	0,0542
RAK: 0,004 µg/L		
Überschreitungen in Proben [Anzahl]	51	117
Überschreitungen in Proben [%]	7,9	32,3
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	26	46
Überschreitungen an Messstellen [%]	21,0	45,1
JD-UQN: 0,01 µg/L [a]		

Parameter	Thiacloprid	
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	8	
Überschreitungen an Messstellen [%]	6,5	
ZHK-UQN: 0,06 µg/L [a]		
Überschreitungen in Proben [Anzahl]	11	15
Überschreitungen in Proben [%]	1,7	4,1
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	4	9
Überschreitungen an Messstellen [%]	3,2	8,8

[a] UQN auf EU-Ebene (Prioritäre Substanz ab 2023)

Die nachfolgende Visualisierung (Abbildung 48) enthält die 2018 und 2019 gemessenen Konzentrationen von Thiacloprid in den untersuchten Kleingewässern mit den zum Zeitpunkt des Monitorings geltenden Grenzwerten.

Abbildung 48: Gemessene Konzentrationen des PSM-Wirkstoffs Thiacloprid.



Quelle: Expositions-Klassifizierung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ. Abrufbar unter https://www.ufz.de/KgM/index.php?de=48130.

Thiacloprid ist ein systemisch wirkendes Insektizid aus der Stoffgruppe der Neonicotinoide. Weitere Vertreter dieser Wirkstoffgruppe sind Acetamiprid, Clothianidin, Imidacloprid und Thiamethoxam.

Aufgrund der physikalisch-chemischen Eigenschaften des Wirkstoffs besteht ein erhöhtes Risiko der Verlagerung in Grund- und Oberflächenwasser, gekennzeichnet durch eine gute Wasserlöslichkeit und hohe Mobilität sowie nicht persistentem Verhalten im Boden (Tabelle 19, Lewis et al. 2016).

Entsprechend der Durchführungsverordnung (EU) Nr. 540/2011 der Kommission vom 25. Mai 2011 wird eine mögliche Grundwassergefährdung durch den Wirkstoff Thiacloprid und seine Metaboliten besonders beobachtet, wenn der Wirkstoff in Gebieten mit empfindlichen Böden

und/oder extremen Klimabedingungen ausgebracht wird. Gegebenenfalls sind Maßnahmen zur Risikobegrenzung zu treffen[16].

Thiacloprid wird als karzinogener Stoff der Kategorie 2 und gesundheitsschädlich beim Einatmen und Verschlucken eingestuft und somit als humantoxikologisch relevant. Ein Teil der Metaboliten nimmt voraussichtlich bei allen vorgeschlagenen Verwendungen von Thiacloprid Werte über dem Trinkwassergrenzwert von 0,1 µg/L an. Diese Metaboliten gelten vorsorglich als bedenklich, da nicht ausgeschlossen werden kann, dass sie dieselben karzinogenen Eigenschaften aufweisen wie der Wirkstoff selbst.

Laut einem Gutachten der Europäischen Lebensmittelbehörde birgt Thiacloprid ähnliche Risiken für Bienen und Nützlinge wie die anderen bereits verbotenen Neonicotinoide. Auch auf Wasserorganismen und nicht zu den Zielgruppen gehörende terrestrische Pflanzen wirkt es schädlich[32].

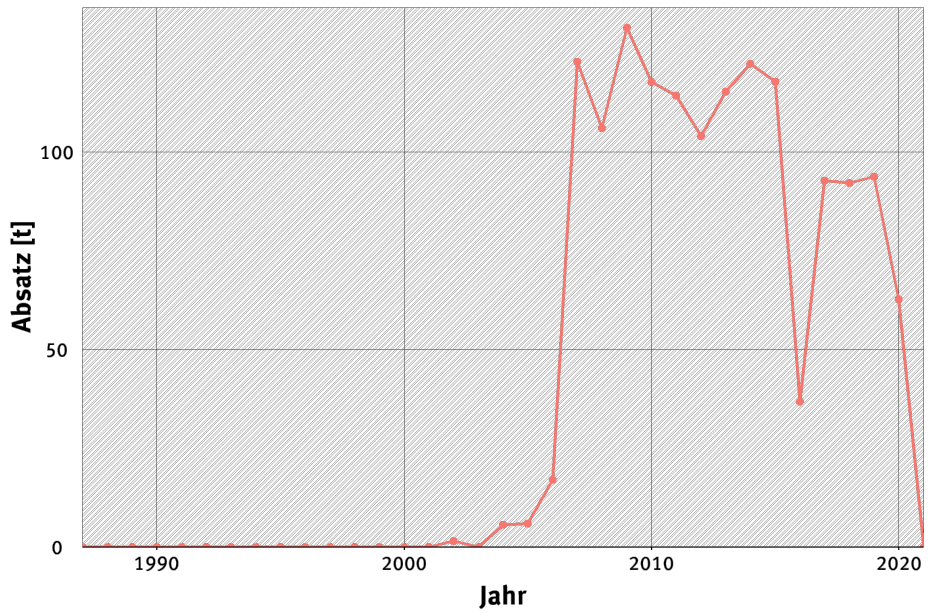
Zulassungsstatus: Die Aufbrauchfristen für Präparate, die Thiacloprid als Wirkstoff enthielten, endeten spätestens im Februar 2021[33].

Genehmigungsstatus: Die Genehmigung als Pflanzenschutzmittel endete im August 2020[33]. In Bioziden der Produktart 8 (Holzschutzmittel) fand Thiacloprid vom 01.01.2010 bis zum 31.12.2019 Verwendung (BAuA 2021). Letzte Veröffentlichung der wissenschaftlichen Datengrundlage (LoEP) der EFSA im März 2019[32].

Die folgende Darstellung (Abbildung 49) zeigt die jährlichen Absatzmengen seit 1987 (BVL 2022) des Insektizids Thiacloprid.

Detailliertere Auswertungen und Monitoringergebnisse aus 2021 zu den Neonicotinoiden finden sich auch in Kapitel 3.2.1.1.

Abbildung 49: Absatzmengen des PSM-Wirkstoffs Thiacloprid von 1987 - 2021 in Deutschland.



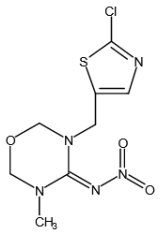
Quelle: Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit – BVL.

[32] European Food Safety Authority 2019: Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance thiacloprid, EFSA Journal 2019;17(3):5595, 32 pp

[33] Amtsblatt der Europäischen Union 2020: DURCHFÜHRUNGSVERORDNUNG (EU) 2020/23 DER KOMMISSION vom 13. Januar 2020, EUR-Lex Dokument 32020R0023, 4 pp

2.2.5.18 Thiamethoxam

Tabelle 20: Kenn- und Analysewerte des PSM-Wirkstoffs Thiamethoxam.

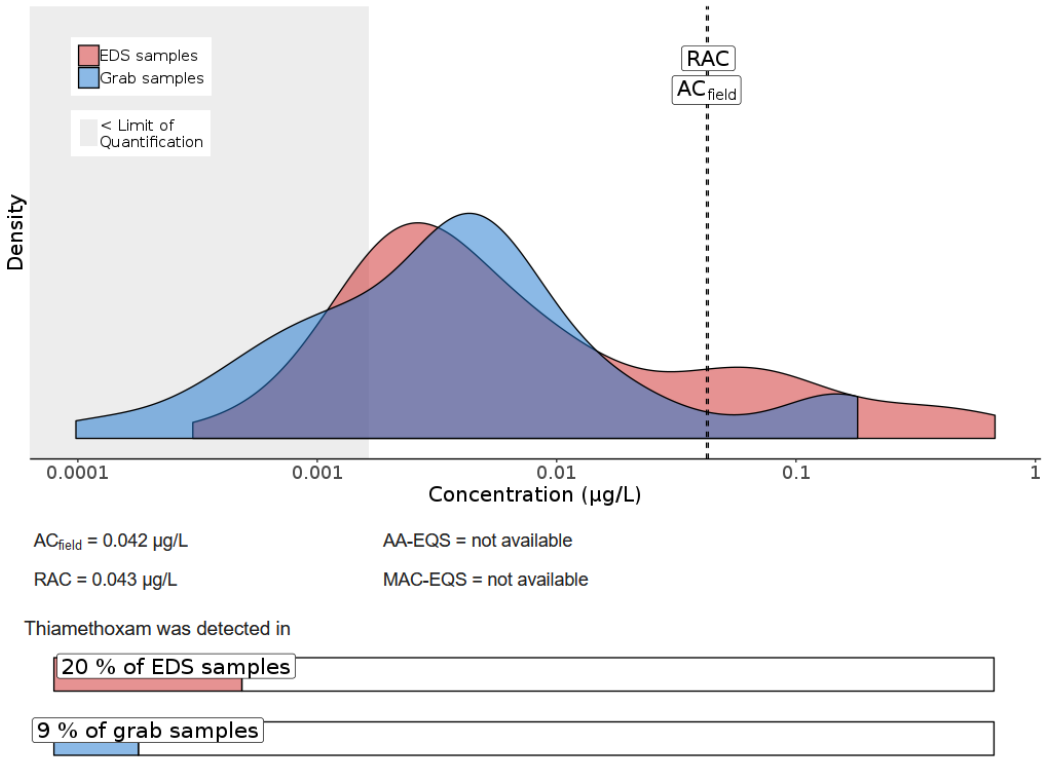
Parameter	Thiamethoxam	
LAWA-Code	4197	
CAS-Nr.	153719-23-4	
Stoffgruppe	Neonicotinoide	
Wirkbereich	Insektizide	
(Haupt-)Kulturen	Gemüse, Hopfen, Kartoffeln, Rüben, Raps	
Physiko-chemische Eigenschaften		
Molekül- und Strukturformel	$C_8H_{10}ClN_5O_3S$ 	
Sorptionskapazität K_{foc} [L/kg]	56,2	
Halbwertszeit DT_{50} Boden [d]	39	
Wasserlöslichkeit [mg/L]	4100	
Untersuchungen im Kleingewässermonitoring (KgM)		
Art der Beprobung	Schöpfproben	Ereignisproben
Probenanzahl	551	335
Nachweishäufigkeit in Proben [%]	9	20
Nachweishäufigkeit an Messstellen [%]	24	34
Perzentile Konzentration [µg/L]		
0,05	0,0000	0,0000
0,25	0,0000	0,0000
0,5	0,0000	0,0000
0,75	0,0000	0,0000
0,95	0,0035	0,0160
RAK: 0,043 µg/L		
Überschreitungen in Proben [Anzahl]	5	13
Überschreitungen in Proben [%]	0,8	3,6
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	2	9
Überschreitungen an Messstellen [%]	1,6	8,8

Parameter	Thiamethoxam	
JD-UQN: 0,04 µg/L [a]		
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	1	
Überschreitungen an Messstellen [%]	0,8	
ZHK-UQN: 0,77 µg/L [a]		
Überschreitungen in Proben [Anzahl]	0	0
Überschreitungen in Proben [%]	0,0	0,0
Überschreitungen an Messstellen [Anzahl]	0	0
Überschreitungen an Messstellen [%]	0,0	0,0

[a] UQN auf EU-Ebene (Prioritäre Substanz ab 2023)

Die nachfolgende Visualisierung (Abbildung 50) enthält die 2018 und 2019 gemessenen Konzentrationen von Thiamethoxam in den untersuchten Kleingewässern mit den zum Zeitpunkt des Monitorings geltenden Grenzwerten.

Abbildung 50: Gemessene Konzentrationen des PSM-Wirkstoffs Thiamethoxam.



Quelle: Expositions-Klassifizierung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ. Abrufbar unter https://www.ufz.de/KgM/index.php?de=48130.

Thiamethoxam ist ein systemisch wirkendes Insektizid aus der Wirkstoffgruppe der Neonicotinoide, zu der auch Acetamiprid, Clothianidin, Imidacloprid und Thiacloprid gehören. Clothianidin ist der einzige relevante Metabolit von Thiamethoxam, das häufig als Beizmittel angewendet wurde.

Generell weisen die Neonicotinoide eine hohe Wasserlöslichkeit auf und sind in der Wasserphase biologisch schlecht abbaubar, sodass mit einem Verbleib der Stoffe in dieser zu

rechnen ist. Aufgrund der Stabilität und Mobilität in Oberflächengewässern besteht auch ein potenzielles Eintragsrisiko ins Grundwasser. Im Boden zeigt sich Thiamethoxam moderat persistent. (Tabelle 20, Lewis et al. 2016)

Gemäß der Durchführungsverordnung (EU) 2018/785 der Kommission vom 29. Mai 2018 dürfen nur Anwendungen als Insektizid in dauerhaft errichteten Gewächshäusern oder zur Behandlung von Saatgut, das ausschließlich zur Ausbringung in dauerhaft errichteten Gewächshäusern bestimmt ist, vollzogen werden. Auch die daraus entstandene Pflanzenkultur muss während des gesamten Wachstumszyklus in einem dauerhaft errichteten Gewächshaus bleiben.

Hinsichtlich der Bewertung des Wirkstoffs wird besonders auf das Risiko für das Grundwasser, für Wasserorganismen, für zur Bestäubung in dauerhaft errichteten Gewächshäusern eingesetzte Bienen und Hummeln sowie auf die Exposition von Bienen durch die Aufnahme von kontaminiertem Wasser aus dauerhaft errichteten Gewächshäusern geachtet. Einer möglichen Verunreinigung des Grundwassers ist besondere Aufmerksamkeit zu widmen, wenn der Wirkstoff in Gebieten mit empfindlichen Böden und/oder unter besonderen Witterungsbedingungen ausgebracht wird[34].

Bei nicht sachgemäßer Anwendung ist u.a. eine hohe Toxizität gegenüber Bienen, Hummeln, Wasserinsekten sowie Daphnien und Algen gegeben[35].

Zulassungsstatus: Die Zulassungen der Präparate mit diesem Wirkstoff liefen 2019 aus, eine Ausbringung – meist in Form von gebeiztem Saatgut – darf seither nur noch als regionale Notfallzulassung erfolgen[34].

Genehmigungsstatus: Die Genehmigung endete zum 30.04.2019[34]. Der Europäische Gerichtshof hat am 06. Mai 2021 in letzter Instanz entschieden, die EU-Teilverbote für den Wirkstoff Thiamethoxam (Syngenta) aufrechtzuerhalten, weil ernsthafte Zweifel an dessen Unschädlichkeit festgestellt wurden (CURIA 2021). Weiterhin war der Wirkstoff genehmigt in Bioziden der Produktart 8 (Holzschutzmittel, vom 01.07.2010 bis 30.06.2020) sowie ist er genehmigt für die Produktart 18 (Insektizid gegen die Gemeine Stubenfliege) bis zum 11.06.2028 (BAuA 2021). Letzte Veröffentlichung der wissenschaftlichen Datengrundlage (LoEP) der EFSA im Februar 2018[35].

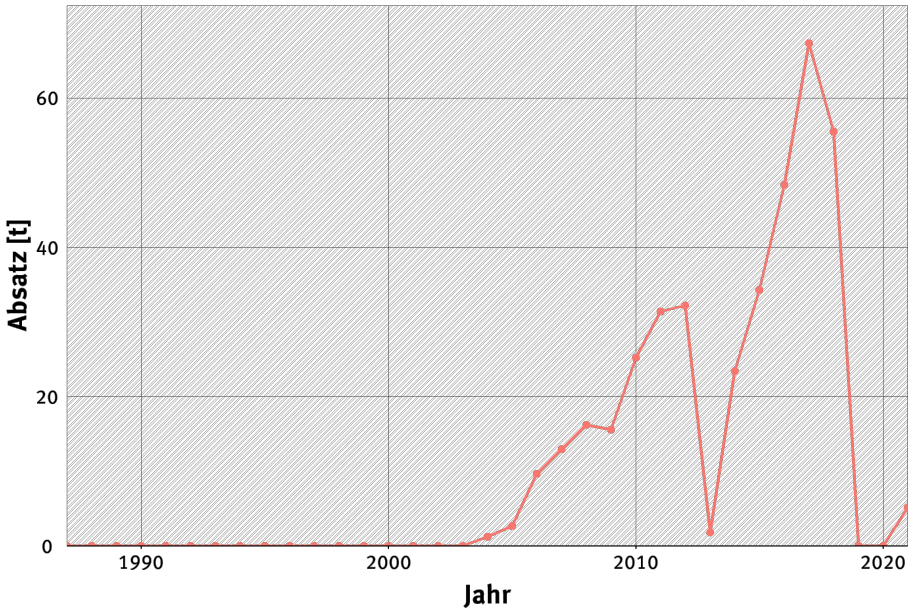
In der folgenden Darstellung (Abbildung 51) sind die Absatzmengen von Thiamethoxam (BVL 2022) seit 1987 veranschaulicht.

Detailliertere Auswertungen und Monitoringergebnisse aus 2021 zu den Neonicotinoiden finden sich auch in Kapitel 3.2.1.1.

[34] Amtsblatt der Europäischen Union 2018: DURCHFÜHRUNGSVERORDNUNG (EU) 2018/785 DER KOMMISSION vom 29. Mai 2018, EUR-Lex Dokument 32018R0785, 5 pp.

[35] European Food Safety Authority 2018: Peer review of the pesticide risk assessment for bees for the active substance thiamethoxam considering the uses as seed treatments and granules, EFSA Journal 2018;16(2):5179, 58 pp.

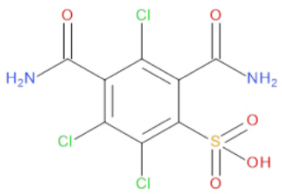
Abbildung 51: Absatzmenge des PSM-Wirkstoffs Thiamethoxam von 1987 - 2021 in Deutschland.



Quelle: Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit – BVL.

2.2.5.19 Chlorthalonil Metabolit R471811

Tabelle 21: Kenn- und Analysewerte des PSM-Metaboliten Chlorthalonil R471811.

Parameter	Chlorthalonil Metabolit R471811	
LAWA-Code	4056 (siehe Chlorthalonil)	
CAS-Nr.	1897-45-6 (siehe Chlorthalonil)	
Stoffgruppe	Chlornitrile (siehe Chlorthalonil)	
Wirkbereich	Fungizide (siehe Chlorthalonil)	
(Haupt-)Kulturen	Gemüse, Spargel (siehe Chlorthalonil)	
Physiko-chemische Eigenschaften		
Molekül- und Strukturformel	$C_8H_5Cl_3N_2O_5S$ 	
Sorptionskapazität K_{foc} [L/kg]	n	
Halbwertszeit DT_{50} Boden [d]	98 - 1000	
Wasserlöslichkeit [mg/L]	leicht löslich	
Untersuchungen im Kleingewässermonitoring (KgM)		
Art der Beprobung	Schöpfproben	Ereignisproben
Probenanzahl	114	77
Nachweishäufigkeit in Proben [%]	93	95

Parameter	Chlorthalonil Metabolit R471811	
Nachweishäufigkeit an Messstellen [%]	57	49
Perzentile Konzentration [µg/L]		
0,05	0,0010	0,0144
0,25	0,0458	0,0803
0,5	0,1919	0,4186
0,75	0,7477	1,1170
0,95	2,4626	2,1900

Chlorthalonil wurde als Breitbandfungizid eingesetzt, ist nicht persistent sowie leicht mobil im Boden und nur gering wasserlöslich. Der Nachweis der Ausgangssubstanz in Grund- und Trinkwasser ist wenig wahrscheinlich, jedoch können die Abbauprodukte aufgrund der höheren Wasserlöslichkeit und Halbwertszeit im Boden ins Grundwasser gelangen. (Tabelle 21, Lewis et al. 2016)

Laut Durchführungsverordnung (EU) 2019/677 der Kommission vom 29. April 2019 äußerte die Behörde erhebliche Bedenken im Zusammenhang mit der Kontamination des Grundwassers durch Metaboliten von Chlorthalonil. Besonders der Metabolit R471811 ist auffällig, da er in Wasser leicht löslich ist und als schwer abbaubar gilt. Aufgrund der bisherigen Datenlage ist dieser Metabolit als potenziell trinkwasserrelevant einzustufen sowie stehen zur Entfernung des Stoffes bei der Trinkwasseraufbereitung nur wenig geeignete Verfahren zur Verfügung.

Es ist kein hohes Bioakkumulationspotential zu erwarten[36].

Bei allen bewerteten Verwendungen wurde ein hohes Risiko für Amphibien und Fische festgestellt sowie sind schädliche Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit und eine Genotoxizität von Rückständen nicht auszuschließen[37].

Zulassungsstatus: Keine Zulassung von Präparaten seit 2020.

Genehmigungsstatus: Die Genehmigung in Pflanzenschutzmitteln endete Anfang 2020[36]. Chlorthalonil eignete sich aufgrund seiner geringen Wasserlöslichkeit und UV-Stabilität auch als Anstrichfungizid und wurde als Biozid der Produktart 8 bis 2011 verwendet (BAuA 2021). Letzte Veröffentlichung der wissenschaftlichen Datengrundlage (LoEP) der EFSA im Januar 2018[37].

2.2.6 Beantwortung datenbezogener Anfragen

Hintergrund: In den verschiedenen Gremien und Prozessen auf Bund- und Länderebene soll den Akteuren die Möglichkeit gegeben werden, Fragen an den Datensatz des KgM-Projektes zu formulieren und Antworten aus diesem Vorhaben zu erhalten. Diese Akteure können z. B. aus den NAP-Arbeitsgruppen, den Bundesländern und LAWA-Gremien/-Arbeitsgruppen oder dem wissenschaftlichen Beirat des Vorhabens stammen.

[36] Amtsblatt der Europäischen Union 2019: DURCHFÜHRUNGSVERORDNUNG (EU) 2019/677 DER KOMMISSION vom 29. April 2019, EUR-Lex Dokument 32019R0677, 3 pp

[37] European Food Safety Authority 2018: Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance chlorothalonil, EFSA Journal 2018; 16(1):5126, 40 pp

2.2.6.1 Repräsentativität der Messstellen

Im Nachgang der Veröffentlichung der Pilotstudie „Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen“ (Liess et al. 2022) wurde darum gebeten die Frage nach der Repräsentativität der ausgewählten Messstellen und der damit verbundenen Übertragbarkeit des ermittelten Belastungszustands auf andere Kleingewässer in der Agrarlandschaft noch detaillierter zu diskutieren. Wie damals im Abschlussbericht der Pilotstudie dargestellt, zeichnen sich die im KgM 2018/2019 untersuchten Messstellen im Mittel durch einen um 10 %-Punkte erhöhten Anteil landwirtschaftlicher Nutzfläche im hydrologischen Einzugsgebiet im Vergleich zum bundesweiten Durchschnitt aus. Demnach waren die landwirtschaftlichen KgM-Einzugsgebiete (> 20 % landwirtschaftliche Nutzfläche, n = 116) durch einen mittleren Anteil von 76 % landwirtschaftlicher Nutzfläche gekennzeichnet, kleine (< 30 km^2) landwirtschaftliche Einzugsgebiete auf Bundesebene (n > 1.500) hingegen weisen im Schnitt 66 % landwirtschaftliche Nutzfläche auf (Liess et al. 2022).

Auf die Frage nach der Übertragbarkeit des Belastungszustandes hin wurden zwei weitere Analysen durchgeführt:

1) Anteil an Messstellen mit einer Überschreitung des RAK-Werts im Monitoring in Abhängigkeit der landwirtschaftlichen Nutzfläche im Einzugsgebiet

Der Anteil aller landwirtschaftlichen KgM-Messstellen (> 20 % landwirtschaftliche Nutzfläche, n = 116) mit RAK-Überschreitungen lag bei 77,6 % (n = 90). Durch einen Zufallsalgorithmus wurden 1.000-mal jeweils 30 landwirtschaftliche Messstellen zufällig aus dem Pool aller 116 landwirtschaftlicher KgM-Messstellen ausgewählt, deren Anteile an landwirtschaftlicher Nutzfläche im Einzugsgebiet im Durchschnitt bei 66 ± 2 % lagen und somit dem Bundesdurchschnitt (s.o.) entsprachen. Der Anteil von Messstellen mit RAK-Überschreitung lag bei diesen zufälligen Messstellenauswahlen bei 79,6 % (Mittelwert aus 1.000 zufälligen Ziehungen, Min = 60 %, Max = 100 %). Durch die Messstellenauswahl zur Abbildung des landwirtschaftlichen Nutzflächenanteils des Bundesdurchschnittes verringerte sich der Anteil an Messstellen mit einer RAK-Überschreitung nicht. Diese statistische Analyse zeigt, dass trotz des im Mittel um 10 % höheren Anteils an landwirtschaftlicher Nutzfläche im Einzugsgebiet der KgM-Messstellen die Belastung kleiner Gewässer im KgM repräsentativ für den Bundesdurchschnitt abgebildet wird.

2) Vergleich mit Monitoringdaten der Bundesländer

Alle 12 Bundesländer, in welchen die Messstellen des KgM 2018/2019 lagen, stellten eigene Monitoringdaten aus den Jahren 2018 und 2019 für einen Vergleich der gemessenen Konzentrationen bereit. Die Bundesländer messen und berichten im Rahmen der Vorgaben der WRRL (200/60/EG) alle PSM-Wirkstoffe, die in den Anhängen der OGewV geregelt sind. Darüber hinaus steht es den Bundesländern frei, weitere, nicht geregelte PSM-Wirkstoffe, in ihrem Monitoring zu messen. Daher waren auch für weitere PSM-Wirkstoffe, die im KgM mit RAK-Überschreitungen auffällig waren, Messdaten aus den Bundesländern zur Verfügung gestellt worden. In Abbildung 52 sind die 17 im KgM auffälligen PSM-Wirkstoffe dargestellt, die auch von mindestens 7 der 12 Bundesländer gemessen wurden. Die im KgM durch Schöpfproben ermittelten Konzentrationen dieser PSM-Wirkstoffe werden hier mit den entsprechenden Monitoringdaten der Bundesländer verglichen (s. Abbildung 52). Im Gegensatz zu den alle drei Wochen durchgeführten Schöpfproben des KgM, die während der typischen Hauptanwendungsperiode (s. Kapitel 2.2.1.2) von PSM von April bis Juli in den Jahren 2018 und 2019 genommen wurden (4-5 pro Messstelle), kann angenommen werden, dass die Messungen der Bundesländer auf üblicherweise 4 Probenahmen über das gesamte Kalenderjahr beruhen.

Zusätzlich kann davon ausgegangen werden, dass die Messstellen sich deutlich von denen des KgM unterscheiden, da bei den von den Bundesländern üblicherweise untersuchten Gewässer kein Fokus auf kleinen Gewässern in der Agrarlandschaft liegt.

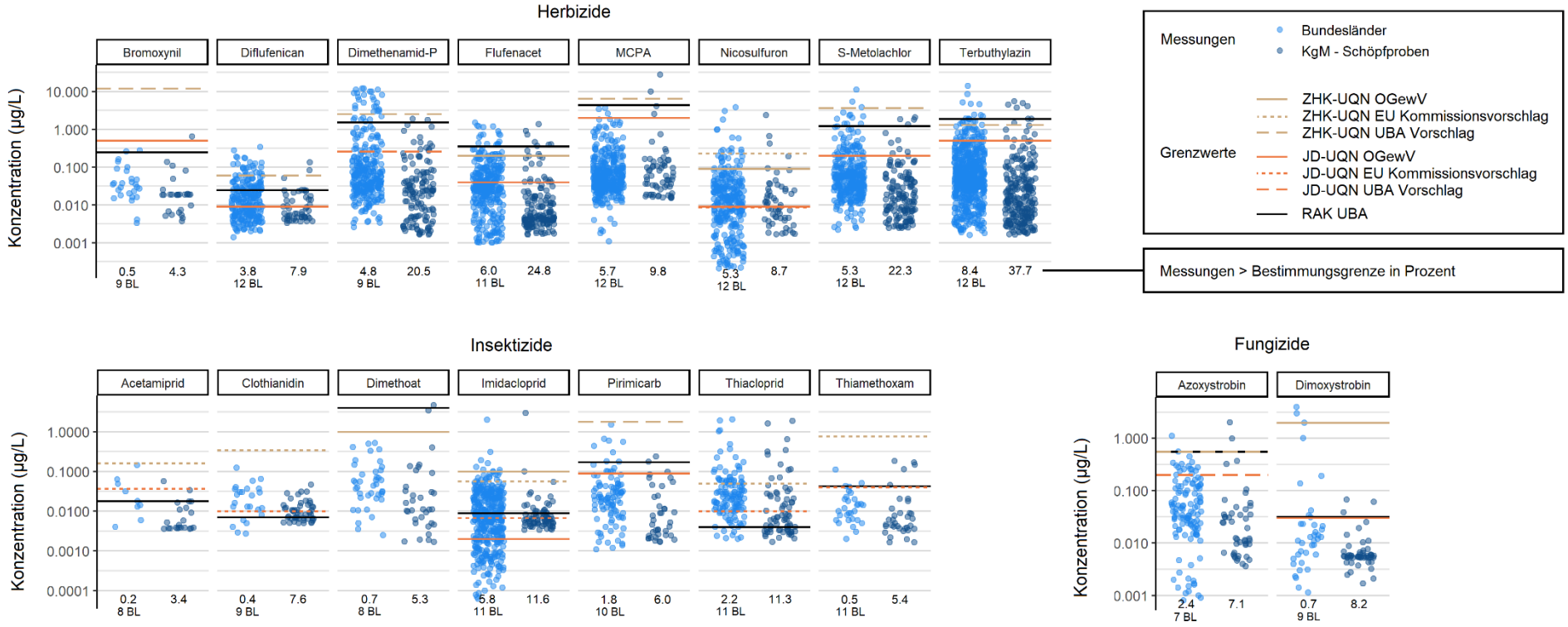
Für die hier analysierten PSM-Wirkstoffe wurden auch im Monitoring der meisten Bundesländer mit dem KgM vergleichbare Bestimmungsgrenzen bei der Analytik erzielt, die eine Überprüfung der Einhaltung der verschiedenen Grenzwerte ermöglichen. Der Vergleich der gemessenen Konzentrationen dieser 17 PSM-Wirkstoffe in Schöpfproben zeigt, dass die Messungen des KgM für einzelne Wirkstoffe bis zu 19 mal häufiger (Clothianidin) oberhalb der Bestimmungsgrenze lagen als die Messungen der Bundesländer (Abbildung 52) Häufigkeit der Nachweise oberhalb der Bestimmungsgrenze in % , Zahl unter den Punktwolken). Gleichzeitig fällt auf, dass die Messungen der Bundesländer ähnlich hohe, für einige PSM-Wirkstoffe sogar höhere, gemessene Maximalkonzentrationen wie die Schöpfproben im KgM ermitteln.

Das Herbizid Dimethenamid-P[38] (s. Abbildung 52, 3. Diagramm), welches in 2018/2019 auf der nationalen Beobachtungsliste geführt und von 9 Bundesländern gemessen wurde, wurde in den KgM-Schöpfproben (n=551) über fünfmal häufiger (20,5 %) oberhalb der Bestimmungsgrenze gemessen als im Monitoring der Bundesländer (4,8 %, n=5850). Als Grund für diesen Unterschied wird vorwiegend die Messstellenauswahl erachtet. Während im KgM nur landwirtschaftlich geprägte Stellen beprobt wurden, so messen die Bundesländer auch an Stellen, an denen kein oder wenig Eintrag von PSM-Rückständen zu erwarten ist. Die Frage, ob ein landwirtschaftlich genutzter Wirkstoff die kleinen Agrargewässer schädigen kann, können Stellen z.B. mit vorrangig urbanem Einfluss oder an größeren Gewässern auf Grund der Verdünnungseffekte nicht beantworten. Die im Monitoring der Bundesländer gemessene maximale Konzentration von 12 µg/L Dimethenamid-P übersteigt trotzdem den maximalen Messwert in einer KgM-Schöpfprobe (1,9 µg/L) um das Sechsfache. Allerdings war die im KgM ebenfalls gemessene maximale Konzentration an Dimethenamid-P in einer Ereignisprobe (24,4 µg/L) im Vergleich zum Maximalwert aus den Bundesländern doppelt so hoch. Der Vergleich der Maximalkonzentrationen zeigt, dass einzelne Schöpfproben zufällig auch hohe Belastungen erfassen können, allerdings nicht systematisch Belastungsspitzen wie beim ereignisbezogenen Monitoring (s.a. KgM Ergebnisse beider Probenahmearten z.B.: Kapitel 2.2.5.5). Darüber hinaus zeigen diese Daten auch, dass einzelne Schöpfproben zwar Konzentrationen oberhalb von RAK oder ZHK-UQN aufweisen können, wenn allerdings nur Durchschnittswerte zur Beurteilung herangezogen werden, dann werden Stoffe mit periodischem Eintrag übersehen. So auch im Falle von Dimethenamid-P, hier wurde für die Auswertung der nationalen Beobachtungsliste (dort JD-UQN, 0,2 µg/L als Grenzwert) nur der Jahresdurchschnittswert beurteilt, und daraufhin geschlussfolgert, dass Dimethenamid-P Einträge nicht zur Belastung der Gewässer beitragen würde.

Bei einer regelmäßigen Probenahme über das gesamte Kalenderjahr bestimmen selbst an landwirtschaftlich geprägten Stellen Proben, in denen nur geringe Konzentrationen gemessen wurden (außerhalb des Anwendungszeitraumes, bzw. Eintragszeitraumes), den Durchschnittswert: die Belastung durch PSM-Rückstände bzw. die landwirtschaftliche Nutzung der Wirkstoffe wird nicht erkannt. Dieses Beispiel unterstreicht noch einmal, wie wichtig die Auswahl der Messstelle und des Zeitpunktes der Probenahme für ein Monitoring ist, das die Belastung durch landwirtschaftliche PSM-Anwendung abbilden soll.

[38] In diesem Bericht wird einheitlich Dimethenamid-P verwendet, obwohl einige Bundesländer in ihrer Analytik Dimethenamid (Isomerengemisch) bestimmen. Die daraus resultierenden Unterschiede, sind zu gering um die Gesamtaussage zu beeinflussen.

Abbildung 52: Vergleich der gemessenen Konzentrationen von 17 PSM-Wirkstoffen in 2018/2019 zwischen den Schöpfproben des KgM (alle drei Wochen zwischen April-Juli) und dem Monitoring in mindestens 7 Bundesländern. Ein blauer Punkt entspricht einer Messung. Messungen unterhalb der Bestimmungsgrenze sind nicht dargestellt. Dezimalzahlen unterhalb der Punktwolken geben Anteil der jeweiligen Messungen mit Konzentrationen größer der Bestimmungsgrenze in Prozent an. Ebenfalls angegeben ist die Anzahl der Bundesländer in denen Messungen zum jeweiligen Wirkstoff vorlagen (7 BL - 12 BL). Farbige, horizontale Linien zeigen Grenzwerte an: OGewV-UQN festgelegt in der Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer, 2016; EU-Kommissionsvorschlag- Proposal amendmend of Directive 2008/105/EC, 2022; UBA-Vorschlag und im KgM verwendete RAK s. Kapitel A.2.



Quelle: eigene Darstellung, Umweltbundesamt – UBA.

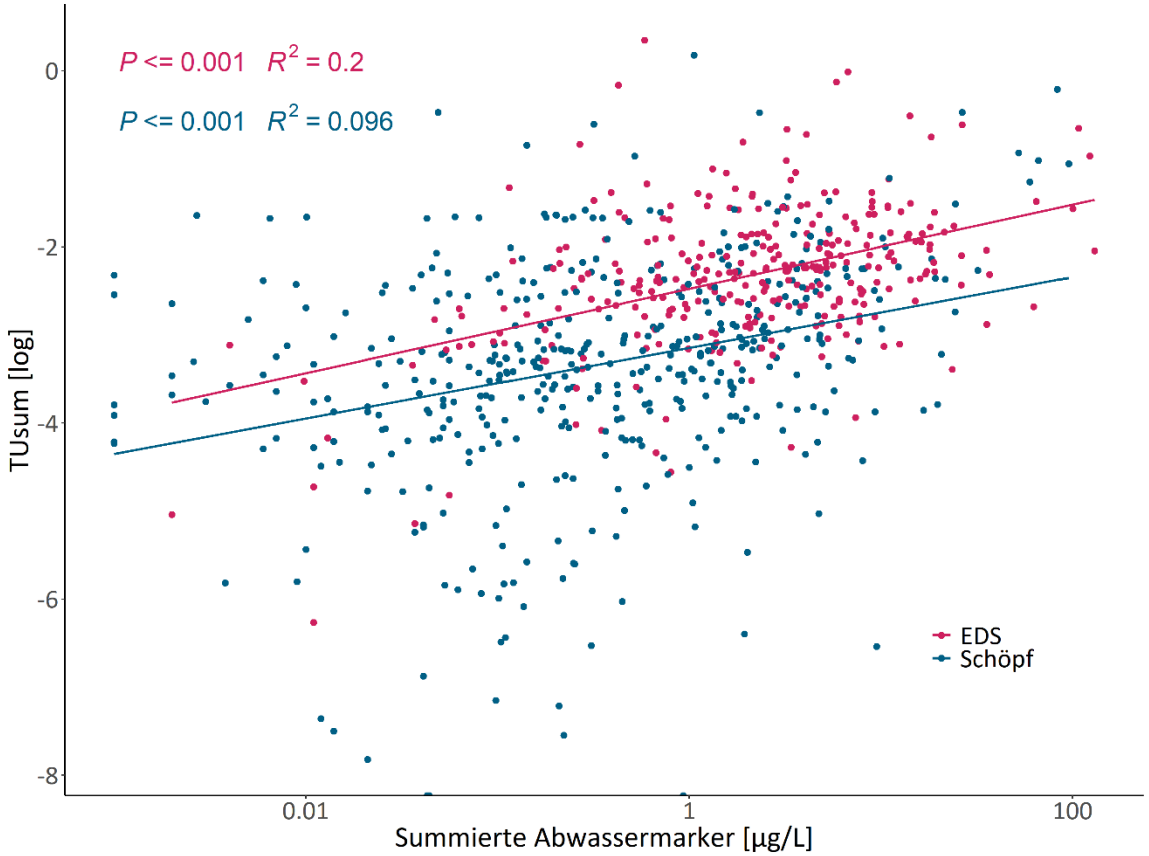
In der Gesamtschau in Abbildung 52 deutet der Vergleich der gemessenen Konzentrationen darauf hin, dass im Monitoring der Länder ebenfalls einzelne Gewässer und Belastungssituationen untersucht werden, die mit jenen des KgM vergleichbar sind. Das KgM ist damit sehr wohl repräsentativ für die Belastung durch diffuse Einträge aus der Landwirtschaft und bildet keinesfalls – wie von Kritikern behauptet - einen ‚worst-case' ab. Dass im Rahmen des KgM häufiger als in den Bundesländern Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden wurden, liegt am Fokus auf kleine Gewässer in der Agrarlandschaft und den Probenahmen während der Hauptanwendungsperiode von PSM. Dass die tatsächliche Belastung kleiner Gewässer im KgM realistischer als im üblichen Monitoring abgebildet werden konnte, ermöglicht die zusätzliche ereignisbezogene Probenahme und das erweiterten Stoffspektrum mit möglichst vielen zugelassenen PSM-Wirkstoffe in der Analytik und deren effektbasierte Grenzwerte (im KgM RAKs). Im Gegensatz dazu können die durch die Bundesländer häufig ausgewerteten Jahresmittelwerte (JD-UQNs) gemäß WRRL die periodischen Einträge durch saisonale PSM-Anwendung im Monitoring auch an Stellen mit deutlichem landwirtschaftlichem Einfluss nicht genauso eindeutig aufzeigen.

Dieser Vergleich zeigt aber auch, dass Messstellen und Analytik in den Bundesländern vorhanden sind, die eine gezielte Aussage über die Belastung von kleinen Gewässern in der Agrarlandschaft für viele im KgM auffällig gewordene PSM-Wirkstoffe erlauben würden. Eine zukünftig separate Analyse der geeigneten Messstellen (vorwiegend landwirtschaftlich geprägte Kleingewässer) der Bundesländer und eine Erweiterung des Monitorings um zusätzliche Wirkstoffe würde Fragen zur Belastung der Kleingewässer kontinuierlich beantworten und könnte eine turnusmäßige ereignisbezogene Probenahmen sehr gut ergänzen. Der Mehraufwand könnte durch eine gezielte Probenahme nur in der Anwendungsperiode und nicht über das ganze Kalenderjahr in Grenzen gehalten werden. Für den Abgleich benötigte Grenzwerte kann das Umweltbundesamt auf Basis der vorhandenen Endpunkte aus der Wirkstoffgenehmigung ableiten und den Bundesländern zur Verfügung stellen, so dass auch neue Wirkstoffe oder neues Wissen zu alten Wirkstoffen schnell zur Beurteilung von Gewässerkonzentrationen zur Verfügung stehen. Im Nachgang der Pilotstudie wurden für alle auffälligen Wirkstoffe UQN-Werte abgeleitet (UQN-Vorschläge UBA, s.a. Tabelle 36 im Anhang).

2.2.6.2 Korrelieren Abwassermarker mit der PSM-Toxizität?

Eine weitere zentrale Fragestellung der Datenauswertung war es, festzustellen, aus welchen Quellen die PSM in die Gewässer eingetragen werden. Hierbei wird allgemein zwischen Punktquellen und diffusen Eintragsquellen unterschieden. Punktquellen definieren meist Einträge, die regelmäßig und unregelmäßig aus Siedlungsgebieten in die Oberflächengewässer eingeleitet werden. Die diffusen Einträge kommen aus der Landwirtschaft und gelangen über verschiedene Eintrittspfade und über eine breitere Fläche in die Oberflächengewässer. Bei den analysierten PSM gibt es zwischen den zwei Eintragsquellen Überschneidungen. So können Wirkstoffe, die für landwirtschaftliche Flächen zugelassen sind, auch in Siedlungsgebieten z.B. in Kleingärten, als Biozide oder als Tierarzneimittel angewendet werden. Hierdurch ergibt sich die Frage, inwiefern die gemessenen PSM auf diffuse oder punktuelle Eintragsquellen zurückzuführen sind, insbesondere da Stoffe gefunden wurden, die eindeutig auf Einträge aus Punktquellen zurückzuführen sind. Hierzu zählen unter anderem die Abwassermarker (siehe Kapitel 3.1.4.2 in Liess et al. 2022). Um einen Ausschluss von urban angewendeten Stoffen als Treiber der Toxizität auszuschließen, wurde eine Korrelation der Abwasserkonzentration mit der PSM-Toxizität durchgeführt. In Abbildung 53 wurde hierfür zwischen den Probenahmen Schöpfprobe und Ereignisprobe (siehe Glossar) unterschieden. Während bei den Schöpfproben kein Zusammenhang zwischen der Abwassermarker-Konzentration und der PSM-Toxizität (TU_{sum}) gefunden wird (R^2<0.1), gibt es bei den Ereignisproben einen geringen Zusammenhang (R^2=0,2).

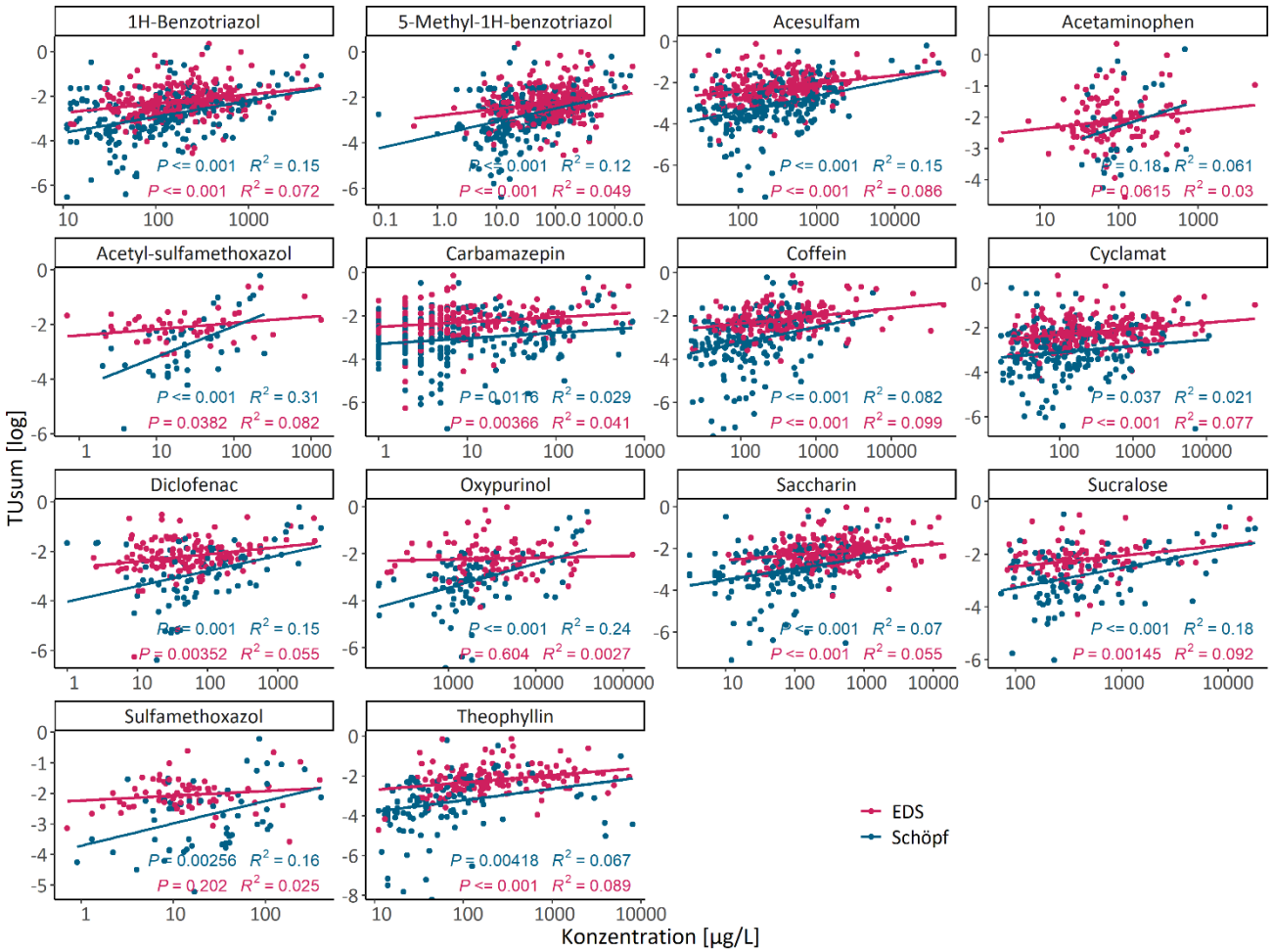
Abbildung 53: Korrelation zwischen der aufsummierten Abwassermarker-Konzentration und der summierten Toxic Unit (TU_{sum}) in den Schöpfproben (blau) und den Ereignisproben (EDS, rot). Die Abwassermarker wurden mit dem Non-Target-Screening Verfahren gemessen und sind den Gruppen der Zuckerstoffe, Pharmazeutika und Korrosionsschutzmittel zuzuordnen (siehe hierzu Kapitel 3.1.4.2, Liess et al. 2022). Sie zeigen aufgrund ihrer Verwendung Quellen von häuslichem Abwasser an. Die Ableitung der TU-Werte erfolgte auf Basis von LC_{50}-Werten der PPDB und ECOTOX-Datenbanken und summiert die gemessenen Konzentrationen dividiert durch den LC_{50}-Wert für eine Probe auf.



Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

Auch ein Vergleich zwischen den einzelnen Abwassermarkern und der PSM-Toxizität zeigte keine Zusammenhänge (Abbildung 54). Mit einem Bestimmtheitsmaß (R^2) von 0,31 bei Ereignisproben hatte Acetyl-Sulfamethoxazol, ein Abbauprodukt eines Antibiotikums, einen geringen Zusammenhang mit der PSM-Toxizität. Der etwas stärkere Zusammenhang gegenüber den anderen Abwassermarkern könnte aber auch auf die niedrige Nachweishäufigkeit von Acetyl-Sulfamethoxazol (in 8,7 % der Proben) zurückzuführen sein. Alle übrigen Abwassermarkern haben nur einen sehr geringen Zusammenhang mit PSM-Toxizität ($R^2 < 0,24$).

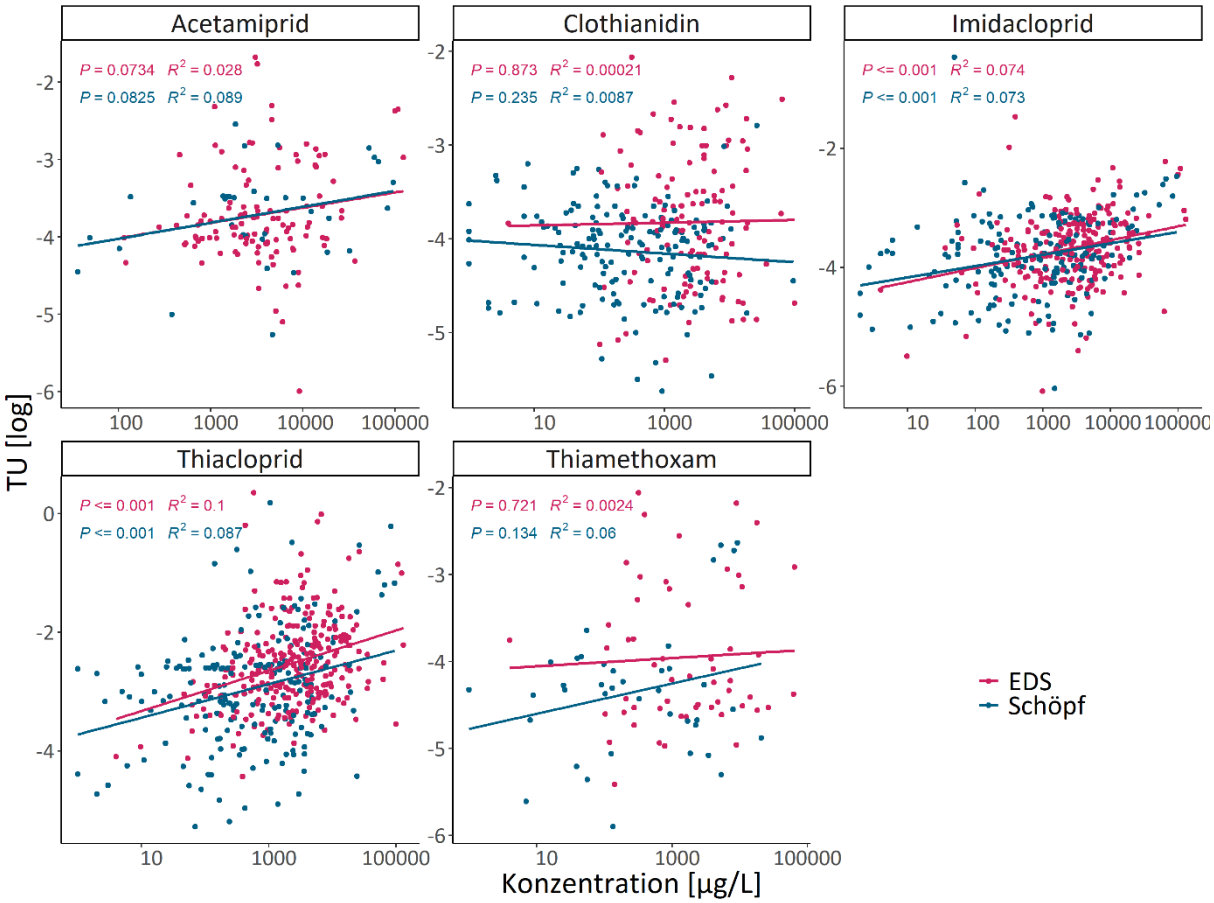
Abbildung 54: Korrelation von einzelnen Abwassermarker-Konzentrationen und der summierten Toxic Unit (TU_{sum}) für Schöpfproben (blau) und Ereignisproben (EDS, rot).



Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

Da Neonicotinoide auch in Produkten aus dem privaten Gartenbereich und der bioziden Schädlingsbekämpfung (Flöhe und Ameisen) während des Messzeitraums verwendet wurden, wurde überprüft, inwieweit diese spezielle Gruppe der Insektizide durch mögliche Punktquellen eingetragen werden. Hierfür wurde die summierte Abwassermarker-Konzentration mit den TU-Werten der Neonicotinoide Acetamiprid, Clothianidin, Imidacloprid, Thiacloprid und Thiamethoxam verglichen (Abbildung 55). Hierbei zeigten sich keine Zusammenhänge sowohl bei den Schöpfproben, als auch bei den Ereignisproben ($R^2 < 0{,}1$). Da die PSM-Toxizität insgesamt fast kaum mit den Abwassermarkern korreliert, ist davon auszugehen, dass die PSM in dem KgM-Projekt hauptsächlich aus diffusen Eintragsquellen der Landwirtschaft in die Oberflächengewässer gelangt sind.

Abbildung 55: Korrelation der Konzentration mit der summierten Toxic Unit (TU_{sum}) von fünf Neonicotinoid-Wirkstoffen in den Schöpfproben (blau) und Ereignisproben (EDS, rot).



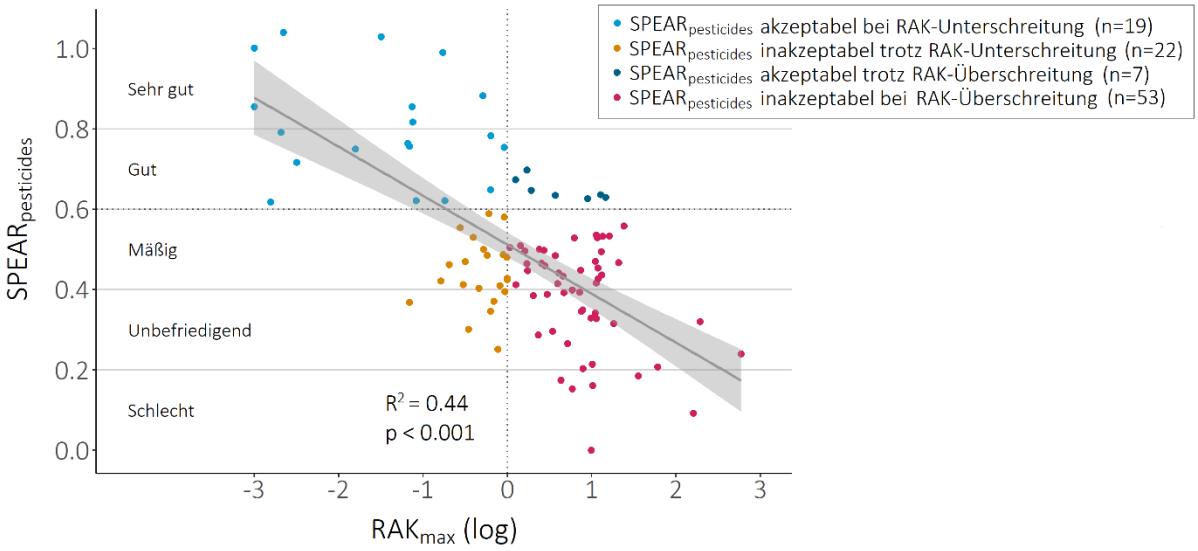
Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

2.2.6.3 $SPEAR_{pesticides}$ in Abhängigkeit vom Maß der Überschreitungen regulatorisch akzeptabler Konzentrationen (RAK-Werte)

Wie in Liess et al. (2021) dargestellt, lässt sich die Invertebratengemeinschaft in Form des $SPEAR_{pesticides}$-Indikators für die 101 im Kleingewässermonitoring 2018 und 2019 untersuchten Gewässerabschnitte gut durch die gemessene PSM-Belastung erklären. Die Auswahl der Messstellen bezog sich auf die Auswertungen des KgM-Abschlussberichts (Kapitel 3.2.1 in Liess et al. 2022). Es eignet sich nicht nur der angewandte Ansatz der maximalen „Toxic Unit" pro Messstelle (TU_{max}), wo gemessene Konzentrationen anhand experimenteller LC_{50}-Werte normiert werden. Auch das maximale Verhältnis aus gemessener Konzentration und der jeweiligen regulatorisch akzeptablen Konzentration je Messstelle (RAK_{max}) zeigte einen deutlichen Zusammenhang (siehe Abbildung 56; Liess et al. (2022) für Details zur Berechnung).

Die Mehrzahl der Fließgewässerabschnitte mit nachgewiesener RAK-Überschreitung zeigte entsprechend einen als inakzeptabel klassifizierten ökologischen Zustand laut $SPEAR_{pesticides}$ (rote Punkte in Abbildung 56). Im Gegenzug war der $SPEAR_{pesticides}$-Wert häufig akzeptabel, wenn für ein Fließgewässer keine RAK-Überschreitung nachgewiesen wurde (hellblaue Punkte). Für andere Fließgewässer wurde jedoch beobachtet, dass der $SPEAR_{pesticides}$-Wert entweder akzeptabel trotz gemessener RAK-Überschreitung (dunkelblaue Punkte) oder inakzeptabel bei Unterschreitung des RAK-Werts war (orange Punkte). Im Folgenden wird analysiert, ob bestimmte Umweltparameter bzw. Gewässercharakteristika identifiziert werden können, welche diese Abweichungen erklären können.

Abbildung 56: $SPEAR_{pesticides}$ in Abhängigkeit des logarithmierten maximalen Verhältnisses aus gemessener PSM-Wirkstoffkonzentration und der jeweiligen regulatorisch akzeptablen Konzentration (RAK_{max}) je Fließgewässer (n=101). Ein logarithmierter RAK_{max}-Wert von 0 bedeutet, dass das maximale Verhältnis aus gemessener Konzentration und RAK gleich 1 war. Ein Wert von 2 beschreibt hingegen eine Überschreitung des RAKs um den Faktor 100. Farblich unterschieden werden Fließgewässer mit und ohne RAK-Überschreitung sowie hinsichtlich ihres $SPEAR_{pesticides}$-Werts. Als „akzeptabel" bezeichnete $SPEAR_{pesticides}$-Werte beinhalten die Klassen „Sehr gut" und „Gut", als „inakzeptabel" bezeichnete $SPEAR_{pesticides}$-Werte beinhalten jene der Klassen „Mäßig", „Unbefriedigend" und „Schlecht" (Liess et al. 2022).

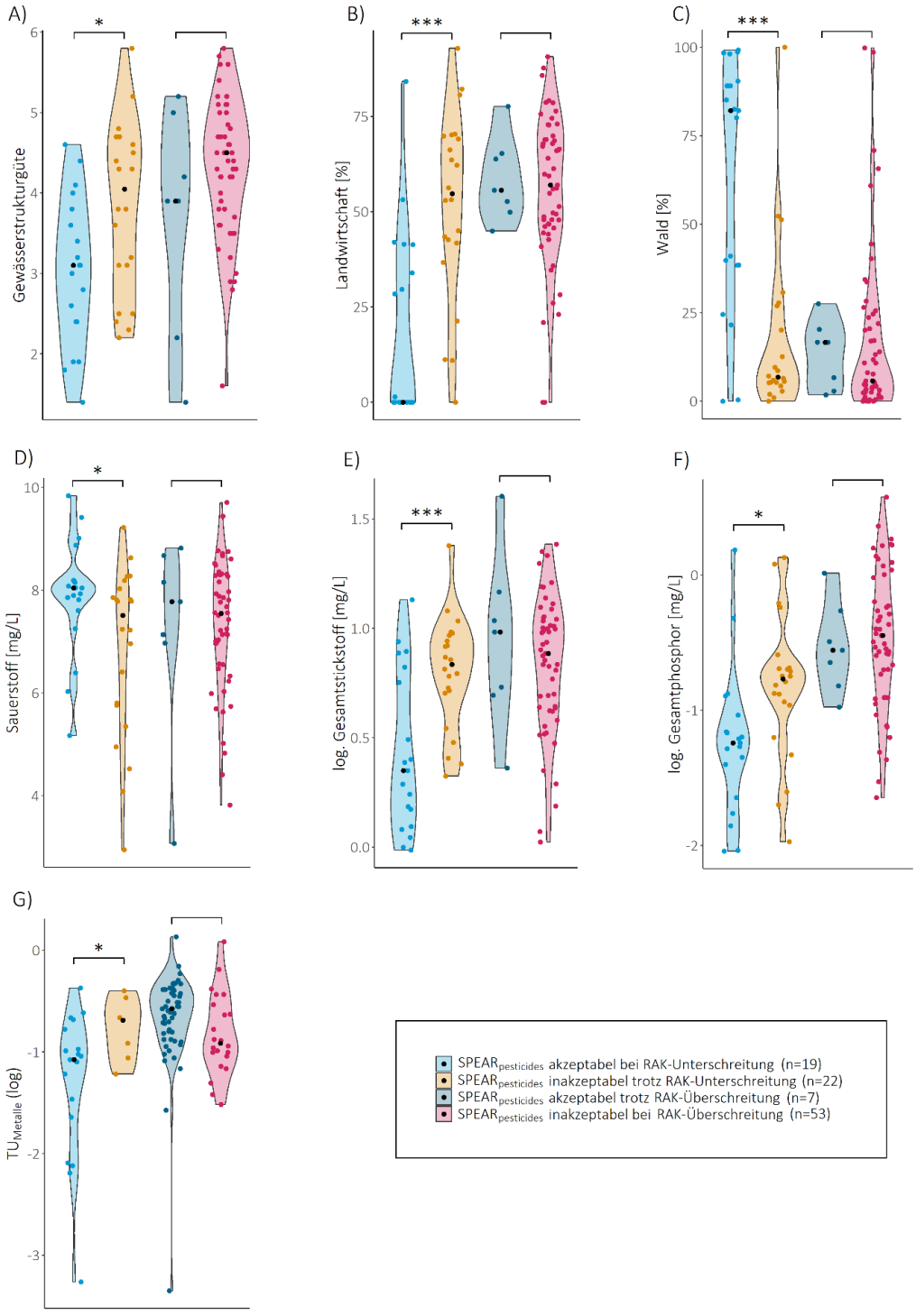


Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

Die hierfür untersuchten Umweltparameter umfassen die Gewässerstrukturgüte, den Anteil landwirtschaftlich genutzter Fläche und Wald im hydrologischen Einzugsgebiet (deutliche Abhängigkeit voneinander: Pearson Korrelationskoeffizient r = -0,88), den Sauerstoffgehalt, die Nährstoff- und (Schwer-)Metallbelastung, die Beschaffenheit des Flusssediments (mineralischer und organischer Anteil), die Gewässergröße (Einzugsgebietsfläche und Gewässerbreite), die Wassertemperatur, die Fließgeschwindigkeit und den pH-Wert. Die Methoden zur Erfassung und Aggregierung der Umweltparameter sind dem KgM-Abschlussbericht (Liess et al. 2022) zu entnehmen. Mithilfe von Signifikanztests (t-Test bei Normalverteilung, sonst Wilcoxon-Mann-Whitney-Test) wurden Unterschiede hinsichtlich dieser Umweltparameter zwischen (i) Gewässern ohne RAK-Überschreitung mit akzeptablem und inakzeptablem $SPEAR_{pesticides}$, bzw. (ii) Gewässern mit RAK-Überschreitung mit akzeptablem und inakzeptablem $SPEAR_{pesticides}$ untersucht.

Umweltparameter, für welche diese Signifikanztests statistisch signifikante Unterschiede aufwiesen, sind in Abbildung 57 mit ihrer Verteilung dargestellt. Für keine der untersuchten Umweltparameter wurden signifikante Unterschiede zwischen Gewässern mit RAK-Überschreitung mit akzeptablem (dunkelblau) und inakzeptablem $SPEAR_{pesticides}$ (rot) festgestellt. Es wurde ein statistisch nicht signifikanter Trend beobachtet, dass Gewässer mit akzeptablem $SPEAR_{pesticides}$ trotz RAK-Überschreitung hydromorphologisch als naturnäher klassifiziert wurden (geringerer Wert der Gewässerstrukturgüte, siehe Abbildung 57A). Dies ist durch die geringfügige Abhängigkeit des $SPEAR_{pesticides}$-Indikators von der Gewässerstrukturgüte neben der PSM-Belastung zu erklären (Liess et al. 2021).

Abbildung 57: Verteilung verschiedener Umweltparameter für die vier Kategorien (i) $SPEAR_{pesticides}$ akzeptabel bei RAK-Unterschreitung, (ii) $SPEAR_{pesticides}$ inakzeptabel trotz RAK-Unterschreitung, (iii) $SPEAR_{pesticides}$ akzeptabel trotz RAK-Überschreitung und (iv) $SPEAR_{pesticides}$ inakzeptabel bei RAK-Überschreitung. Signifikanztests (t-Test bei Normalverteilung, sonst Wilcoxon-Mann-Whitney-Test) zur Ermittlung statistisch signifikanter Unterschiede hinsichtlich der Umweltparameter wurden für die mit schwarzen Klammern versehenen Zweierpaare durchgeführt (kein *: p > 0,05; *: p < 0,05; ***: p < 0,001). Es werden nur Umweltparameter mit signifikanten Unterschieden dargestellt.



Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

Für die Umweltparameter Gewässerstrukturgüte, Anteil landwirtschaftlich genutzter Fläche und Wald im hydrologischen Einzugsgebiet, Sauerstoffgehalt sowie Nährstoff- und (Schwer)Metallbelastung wurden statistisch signifikante Unterschiede zwischen Gewässern ohne RAK-Überschreitung mit akzeptablem (hellblau) und inakzeptablem $SPEAR_{pesticides}$ (orange) festgestellt. Gewässer mit inakzeptablem $SPEAR_{pesticides}$ zeichneten sich hierbei durch eine verringerte Gewässerstrukturgüte und verringerten Sauerstoffgehalt und andererseits einen erhöhten Nährstoff- und (Schwer)Metallgehalt und landwirtschaftlich genutzten Flächenanteil im Einzugsgebiet aus.

Der Zusammenhang zwischen $SPEAR_{pesticides}$ und dem Maß an RAK-Überschreitung ist mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,44 zwar deutlich, dennoch bleibt ein relevanter Anteil der Varianz der $SPEAR_{pesticides}$-Werte, welcher nicht allein durch die PSM-Belastung zu erklären ist. Dies ist einerseits in der geringfügigen Abhängigkeit des $SPEAR_{pesticides}$-Indikators von der Gewässerstruktur begründet. Zudem wird diese unerklärte Varianz wahrscheinlich durch Ungenauigkeiten bedingt, denen die Beprobung und Bestimmung der Invertebraten, das Messen und Abschätzen der PSM-Belastung (Unterschätzung der PSM-Wirkstoffkonzentrationsspitzen und Unzulänglichkeit der RAK-Werte), die Berechnung des $SPEAR_{pesticides}$-Indikators selbst und letztlich natürliche Schwankungen zugrunde liegen. Durch diese unerklärte Varianz ergeben sich die teilweise beobachteten Abweichungen zwischen dem Maß an RAK-Überschreitung und ökologischem Zustand gemäß $SPEAR_{pesticides}$.

3 Monitoringkampagne 2021

Im Frühjahr 2021 wurden erneut Gewässeruntersuchungen durchgeführt, um den Datensatz des Projekts Kleingewässermonitoring zu ergänzen und um solche Aspekte erweitern, die in 2018/2019 nicht betrachtet werden konnten. Anhand von 14 erneut untersuchten Messstellen soll ermittelt werden, inwiefern eine reduzierte Belastung der Fließgewässer mit inzwischen nicht mehr zugelassenen Neonicotinoiden festgestellt und Pyrethroide mittels spezieller Analytik besser als mit den Passivsammlern nachgewiesen werden können. Damit konnte anders als 2018/2019, auch gezielt die Gruppe der stark hydrophoben Pyrethroide in Bezug auf ihre ökologische Wirkung untersucht. Durch die Analyse der Proben sollen folgende Fragen geklärt werden: (i) Lassen sich nach Einstellung der Zulassung vieler Neonicotinoidanwendungen, die als wesentliche Risikotreiber 2018/2019 identifiziert wurden, generell geringere PSM-Belastungen messen? Welche Wirkstoffe kommen anstelle der Neonicotinoide zum Einsatz und geht mit diesen ein niedrigeres Risikopotential einher? (ii) Wie tragen die in der Pilotphase nicht direkt erfassten und im behördlichen Monitoring auf Grund analytischer Schwierigkeiten kaum untersuchten Pyrethroide zur Belastung kleiner Gewässer in der Agrarlandschaft bei und welchen ökologischen Effekt haben diese auf die Invertebratengemeinschaften?

3.1 Durchführung und Methodik

Hinweis: Die in diesem Kapitel beschriebene Durchführung und Methodik wurde zu Teilen schon im Abschlussbericht der Pilotstudie (UBA Texte 07/2022, Liess 2022, u.a. Kapitel 2.11 Physiko-chemische und strukturelle Gewässerparameter) publiziert. Zum leichteren Verständnis und Vergleich der in diesem Vorhaben 2021 erhobenen neuen Monitoringdaten mit den schon publizierten Ergebnissen der Pilotstudie, sind im Folgenden die Methodenbeschreibungen noch einmal wortgleich aufgeführt

3.1.1 Messstellenauswahl

Im Jahr 2021 wurden von April bis Juli 14 Fließgewässerabschnitte untersucht. Die untersuchten Fließgewässerabschnitte stellen eine Auswahl aus Fließgewässerabschnitten dar, die bereits in der Pilotstudie in 2018 und 2019 untersucht wurden. Damals wurde eine Vorauswahl an Messstellen durch die Bundesländer erstellt, welche bestimmte Kriterien erfüllen sollte: Einzugsgebiet kleiner als 30 km^2, weitgehender Ausschluss von Kläranlagen, geringer urbaner Flächenanteil im Einzugsgebiet, Telekommunikationsempfang für den automatischen Probenehmer. Die landwirtschaftlichen Messstellen sind durch mindestens 20 % landwirtschaftlich genutzte Fläche im Einzugsgebiet geprägt. Die nicht-landwirtschaftlichen Messstellen repräsentieren Fließgewässerabschnitte mit einer möglichst naturnahen Umgebung, ohne intensiv-landwirtschaftlicher Nutzung im Einzugsgebiet. Eine detaillierte Beschreibung der Kriterien findet sich im Abschlussbericht zur „Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen“ (Liess et al., 2022). Für die Auswahl der landwirtschaftlichen Stellen 2021 wurde als Kriterium zusätzlich die „vorhandene Neonicotinoidbelastung in den Jahren 2018 und 2019“ berücksichtigt. Entsprechend dieses Kriteriums wurde am UFZ zunächst eine Vorauswahl der Fließgewässerabschnitte aus den Jahren 2018 und 2019 mithilfe chemischer Analyse-Daten der Wasserproben aus der Pilotstudie getroffen. Für dieses Kriterium wurden die fünf Neonicotinoide Acetamiprid, Clothianidin, Imidacloprid, Thiacloprid und Thiamethoxam hinsichtlich der Häufigkeit ihrer Grenzwertüberschreitung an allen 140 Messstellen der Pilotstudie priorisiert. Bei einer Stellenbegehung wurde zudem überprüft, ob sich die

Messstellen für das durchzuführende Monitoring, insbesondere hinsichtlich ihrer Zugänglichkeit, noch eignen. Unter Berücksichtigung dieser Kriterien wurden zehn landwirtschaftliche und vier nicht-landwirtschaftliche Messstellen für die Monitoringkampagne 2021 ausgewählt. Jeweils fünf der 14 Messstellen wurden 2018 oder 2019 untersucht. Vier der 14 Messstellen wurden in beiden Jahren (2018 und 2019) beprobt.

3.1.2 Physiko-chemische und strukturelle Gewässerparameter

Die physikalisch-chemischen und strukturellen Parameter wurden gemäß der Oberflächengewässer-Verordnung (OGewV vom 20. Juni 2016 (BGBl. I S. 1373)) nach Empfehlung des UBA und der LAWA erfasst.

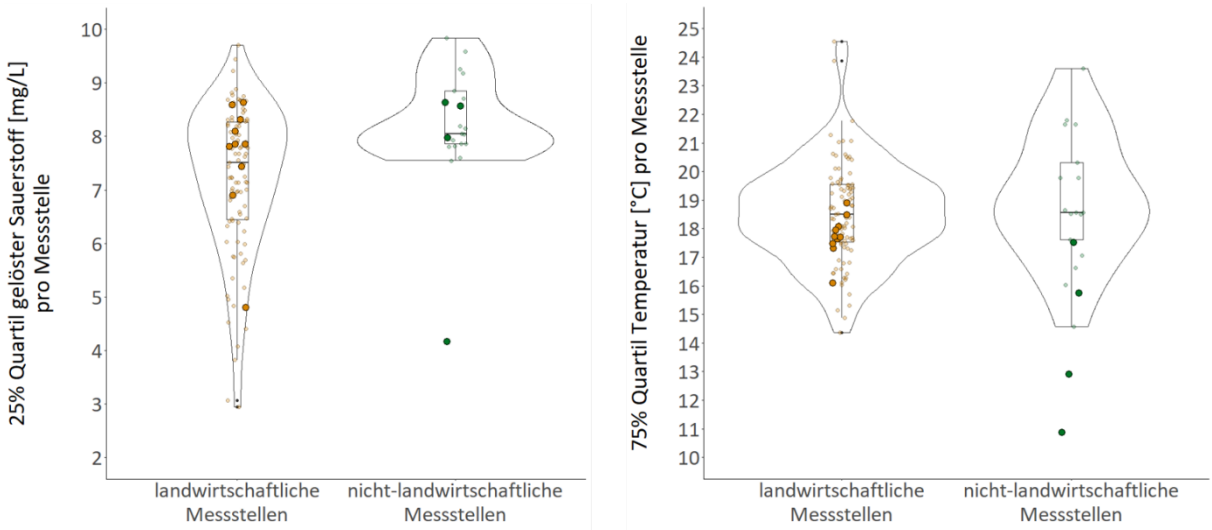
3.1.2.1 Sondendaten

Für die kontinuierliche Messung der Sauerstoffkonzentration (alle 30 Minuten), der Temperatur, der Leitfähigkeit und des Wasserdrucks (alle 3 Minuten) wurden Multiparametersonden von UIT (LogTrans7-compact Messsystems SENSOdive CTDO2, Umwelt- und Ingenieurtechnik GmbH; Dresden, Deutschland) und Driesen und Kern (O2-Log3055-INT und CTD3100-10 Logger, Driesen + Kern GmbH, Physikalisch-Technische Messgeräte; Bad Bramstedt, Deutschland) in die Gewässer eingebracht. Über den gesamten Kampagnenzeitraum, von April bis Juni, wurden kontinuierliche Messungen durchgeführt. Erhöhter Oberflächenabfluss nach Regenereignissen auf (intensiv) landwirtschaftlich genutzten Flächen erhöht die Leitfähigkeit im Gewässer durch Eintrag von Phosphaten, Nitraten und Chloriden (US EPA 2012). Mithilfe der Leitfähigkeitsgänge und des Wasserpegels wurden Eintragsereignisse durch Regen identifiziert.

Die Konzentration des gelösten Sauerstoffs in Oberflächengewässern ist abhängig von der Art und dem Umfang sauerstoffzehrender oder sauerstofffreisetzender Prozesse sowie der Wassertemperatur. Freier Sauerstoff im Wasser kann organische und anorganische Substanzen oxidieren und dient zudem den aeroben Organismen zur Atmung. Ein Abfall der Sauerstoffwerte durch erhöhte Nährstoffeinträge kann einen Stressor für die Makroinvertebratengemeinschaft darstellen, da ein Großteil der Arten auf hohe Sauerstoffverfügbarkeit angewiesen ist (LAWA 1998). Die Verteilung der 25 % Quartile der Sauerstoffmessungen aller Messstellen (Abbildung 58 rechts) zeigt eine Variabilität zwischen den nicht-landwirtschaftlichen Messstellen mit hohen Sauerstoffwerten (8-10 mg/L) und den landwirtschaftlichen Messstellen (> 20 % landwirtschaftliche Flächen im EZG). Die Sauerstoffwerte der landwirtschaftlichen Messstellen bildeten einen breiten Gradienten ab, mit sowohl hohen Sauerstoffdefiziten im Bereich von 3 mg/L, als auch hohen Sauerstoffwerten von bis zu 10 mg/L. 70 % der landwirtschaftlichen Messstellen wiesen Werte unter 8 mg/L auf und befanden sich somit in einem für Wasserorganismen kritischen Konzentrationsbereich (Graw 2011).

Stress für eine Vielzahl an Organismen ist auch ein Anstieg der Temperatur während der Sommermonate. Gewässer, die im Sommer z. B. Temperaturen von über 20°C erreichen, beeinflussen die Reproduktion einiger Makrozoobenthosarten (Everall 2015). Die Darstellung des 75 % Quartils der kontinuierlichen Tag-Nacht Temperaturwerte (Abbildung 58 links) zeigt eine starke Variabilität an den landwirtschaftlichen Messstellen im Jahr 2021 mit einem Median bei 17,7°C. Im Vergleich dazu liegt der Median der Fließgewässerabschnitte, die in der Pilotstudie 2018 und 2019 gemessen wurde bei 18,8°C. Vereinzelt erreichten die 75 % Quartile der Kleingewässer 24,6°C in den Jahren 2018 und 2019, während im Jahr 2021 Höchstwerte von 18,9°C erreicht werden. Für die nicht-landwirtschaftlichen Messstellen zeigt sich für die Jahre 2018 und 2019 ein vergleichbares Bild mit einem Median bei 18,2°C. Hingegen liegt der Median der nicht-landwirtschaftlichen Messstellen im Jahr 2021 bei 14,3°C.

Abbildung 58: Verteilung der Messwerte des gelösten Sauerstoffs (links) und der Temperatur (rechts) der nicht-landwirtschaftlichen und landwirtschaftlichen Messstellen (landwirtschaftlicher Anteil > 20 %). Für die Auswertung wurden 14 Messstellen herangezogen. Die 101 Messstellen aus der Pilotstudie 2018/2019 sind zur Einordnung transparent im Hintergrund abgebildet.

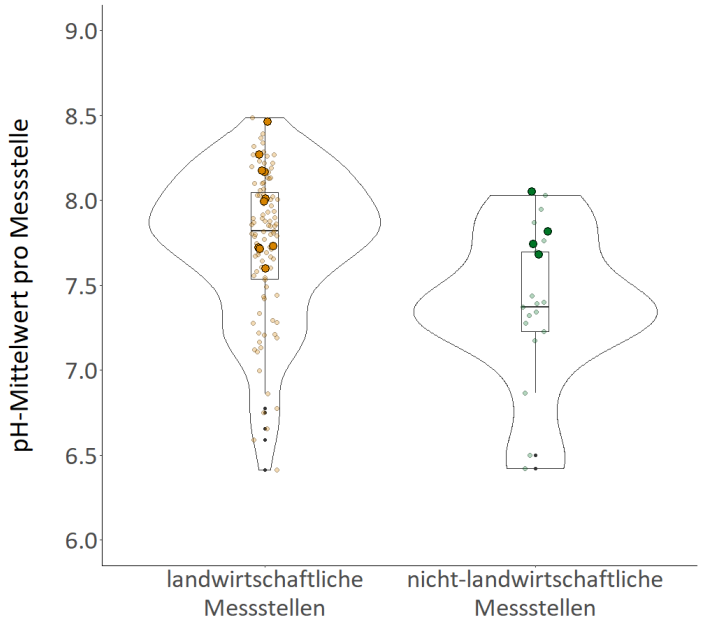


Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

3.1.2.2 pH-Werte

Um die Versauerung der Kleingewässer einschätzen zu können, wurde in einem dreiwöchigen Rhythmus insgesamt fünf Mal der pH-Wert jeder Messstelle mit einem Greisinger G1500+GE Messgerät (Typ 609850, Greisinger Messtechnik GmbH; Regenstauf, Deutschland) erfasst und über den Probenahmezeitraum für jedes Kleingewässer arithmetisch gemittelt. Der natürliche pH-Wert in Gewässern liegt, je nach Untergrundbeschaffenheit, zwischen 6 und 8,5 (Pottgiesser und Sommerhäuser 2008). Für eine höhere Furchtbarkeit der Böden werden landwirtschaftliche Flächen gekalkt. Durch Aufbringung von Kalkungsmitteln können diese pH-erhöhenden Stoffe (z. B. Calciumkarbonat) auch in umliegende Gewässer gelangen. Die Verteilung der in der Pilotstudie 2018 und 2019 gemessenen pH-Werte zeigte eine Häufung bei 7,8 (Median) bei den landwirtschaftlichen Messstellen, während die nicht-landwirtschaftlichen Messstellen einen niedrigeren Median zeigten (Median=6,4) (Abbildung 59). Im Jahr 2021 liegt der Median der nicht-landwirtschaftlichen Messstellen bei 7,78. Die landwirtschaftlichen Messstellen weisen im Jahr 2021 einen pH-Wert Median von 8,00 auf. Niedrige pH-Werte können die Löslichkeit von z.B. kalkhaltigen Schneckenhäusern oder Schwermetallen erhöhen, während hohe pH-Werte eine Umwandlung von Ammonium zu toxischerem Ammoniak fördern und somit die aquatische Gemeinschaft schädigen können (Graw 2011). Weiterhin kann der pH-Wert die Toxizität von PSM beeinflussen (z. B. Soares et al. 2019).

Abbildung 59: Verteilung der Messwerte der mittleren pH-Werte an den nicht-landwirtschaftlichen und landwirtschaftlichen Messstellen. Für die Auswertung wurden 14 Messstellen herangezogen. Die 101 Messstellen aus der Pilotstudie sind zur Einordnung transparent im Hintergrund abgebildet.

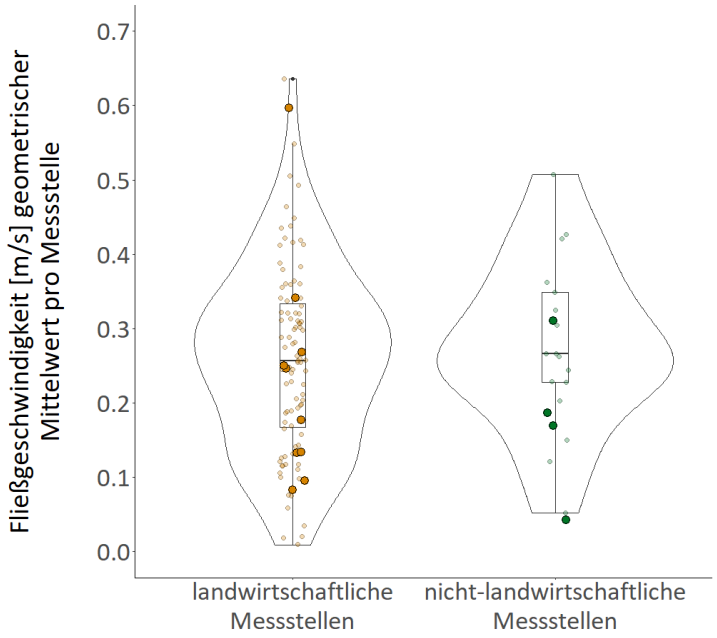


Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

3.1.2.3 Fließgeschwindigkeit

Die Strömung in Kleingewässern bestimmt die Zusammensetzung der Makroinvertebratengemeinschaft, da insbesondere einige vulnerablen EPT-Arten (Ephemeroptera, Plecoptera, Trichoptera) vorzugsweise in strömendem Wasser leben (Graw 2011). Erfasst wurde die Fließgeschwindigkeit insgesamt fünf Mal im Untersuchungszeitraum, indem die Strecke eines schwimmenden Gegenstandes in einem Zeitraum von zehn Sekunden gemessen wurde. Es wurde das geometrische Mittel der Fließgeschwindigkeit jedes Gewässerabschnittes in die Analysen einbezogen. Die Fließgeschwindigkeit der landwirtschaftlichen Messstellen lag in den Jahren 2018 und 2019 im Median bei 0,26 m/s, erreicht Maximalwerte von bis zu 0,64 m/s und Minimalwerte von bis zu 0,1 m/s (Abbildung 60). Die nicht-landwirtschaftlichen Messstellen wiesen gehäuft Werte von 0,27 m/s (Median) auf und erreichten Maximalwerte von 0,5 m/s. Im Jahr 2021 erreichten die landwirtschaftlichen Stellen im Median eine mittlere Fließgeschwindigkeit von 0,21 m/s, mit Maximalwerten von 0,59 m/s und Minimalwerten von 0,08 m/s. Die Fließgeschwindigkeit der nicht-landwirtschaftlichen Messstellen lag im Median bei 0,17 m/s, mit Maximalwerten von 0,31 m/s und Minimalwerten von 0,04 m/s.

Abbildung 60: Verteilung der Messwerte der Fließgeschwindigkeit an den nicht-landwirtschaftlichen und landwirtschaftlichen Messstellen. Für die Auswertung wurden 14 Messstellen herangezogen. Die 101 Messstellen aus der Pilotstudie sind zur Einordnung transparent im Hintergrund abgebildet.



Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

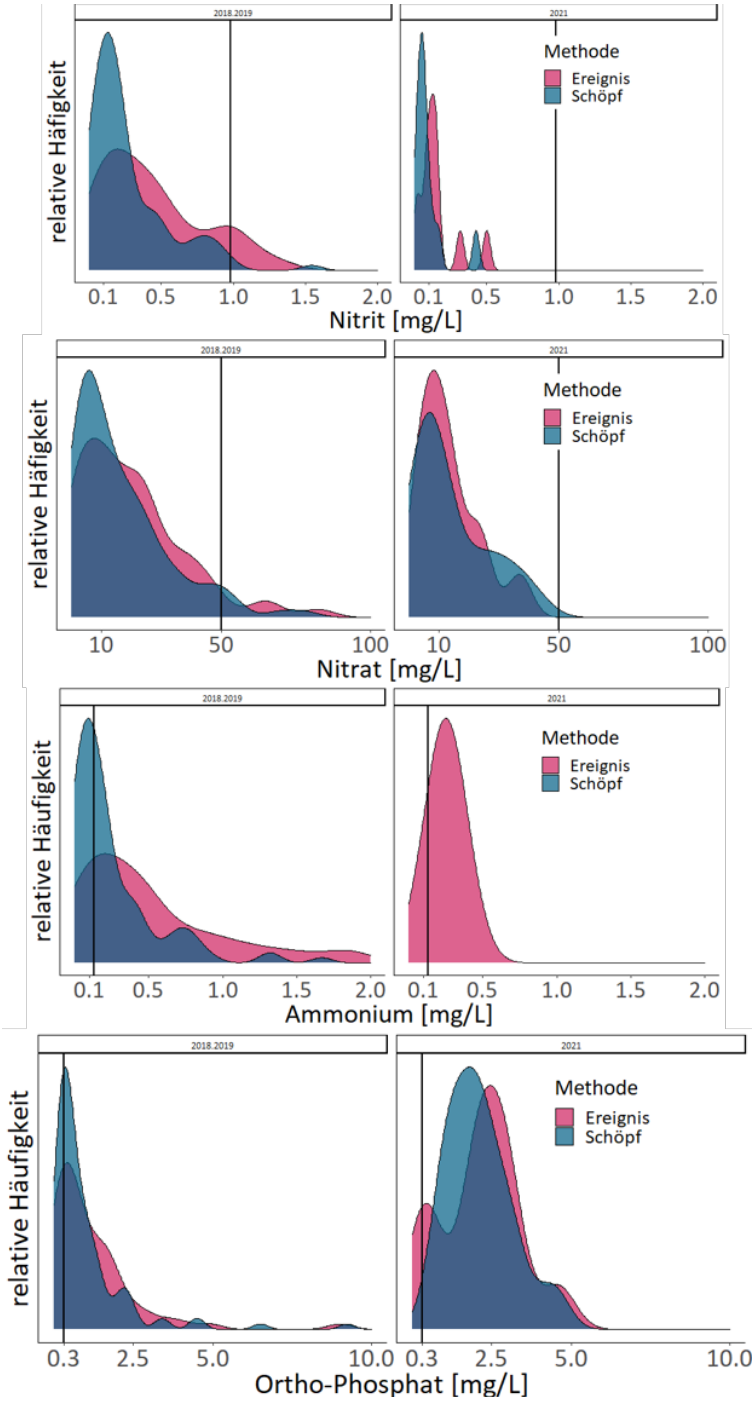
3.1.2.4 Nährstoffe

Die organische Belastung der Kleingewässer durch Ortho-Phosphat, Nitrat, Nitrit und Ammonium wurde in einem dreiwöchigen Rhythmus fünf Mal von April bis Juni mit kolorimetrischen Tests von Visicolor (MColortestTM, Merck KGaA; Darmstadt, Deutschland) in 2018 und einem UV-Spektralphotometer (DR 1900, Hach Lange GmbH; Düsseldorf, Deutschland) in 2019 bestimmt. Im Gegensatz zu den kontinuierlichen Messwerten des Spektralphotometers zeigen die Messwerte der kolometrischen Tests keine exakt bestimmten Konzentrationen an, sondern nur diskrete Konzentrationsgrenzen zwischen festgelegten Intervallen. In die Analysen gingen die Messungen der kolorimetrischen Tests als Einzelwerte ein und wurden nicht aggregiert. Die Konzentrationen aller vier Nährstoffe wurden sowohl in den Schöpfproben als auch bei der ereignisbezogenen Probenahme ermittelt. Im Folgenden werden die 90 %-Perzentile der gemessenen Nährstoffe dargestellt (Abbildung 61).

Bei den Nährstoffen Nitrit und Ammonium wurden höhere Maximalkonzentrationen in den Ereignisproben gemessen. Bei Ortho-Phosphat und Nitrat ist dieser Unterschied zwischen Ereignis- und Schöpfprobe weniger deutlich (Abbildung 61). Gemäß der Oberflächengewässer-Verordnung (OGewV vom 20. Juni 2016 (BGBl. I S. 1373)) gilt für Nitrat (NO_3) ein UQN-Grenzwert von 50 mg/L. In den Jahren 2018 und 2019 überschritten die untersuchten Fließgewässerabschnitten diesen Wert in den Ereignisproben in 9,4 % der Fälle (6 Messstellen) (Schöpfproben: 6,9 %, 7 Messstellen). Beim Abbauprodukt Nitrit (NO_2) gilt laut OGewV für den guten Zustand eine Höchstkonzentration von 0,98 mg/L. Während hier nur 2 % (2 Messstellen) der Maximalmessungen in den Schöpfproben mindestens diesen Wert erreichten, liegt die Häufigkeit bei den Ereignisproben mit 15,6 % (10 Messstellen) höher. Für die Ammonium-Messungen (NH_4) gibt es in den Maximalmessungen der Messstellen mehr Überschreitungen. 55,4 % der Messstellen (56 Messstellen) überschritten in den Schöpfroben den Grenzwert von 0,13 mg/L, während es 78,1 % (50 Messstellen) in den Ereignisproben sind. Die meisten

Überschreitungen des Grenzwertes für einen guten Zustand wurden beim Ortho-Phosphat erfasst. Ab einer Konzentration von 0,3 mg/L o-PO_4 wird kein guter Zustand mehr erreicht. Dies betrifft 71,3 % (72 Messstellen) der Schöpfproben und 67,2 % (43 Messstellen) der Ereignisproben (Abbildung 61).

Abbildung 61: Verteilung der gemessenen Nährstoffkonzentrationen von Nitrit, Nitrat, Ammonium und Ortho-Phosphat der nicht-landwirtschaftlichen und landwirtschaftlichen Messstellen nach Probenahmemethode. Die vertikale Linie Grafik gibt jeweils den Grenzwert nach OGewV an, welcher für einen guten Gewässerzustand nicht überschritten werden darf. In jeder Reihe auf der linken Seite sind die 101 Messstellen aus der Pilotstudie 2018/2019 und auf der rechten Seite die 14 Messstellen aus dem Jahr 2021.



Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

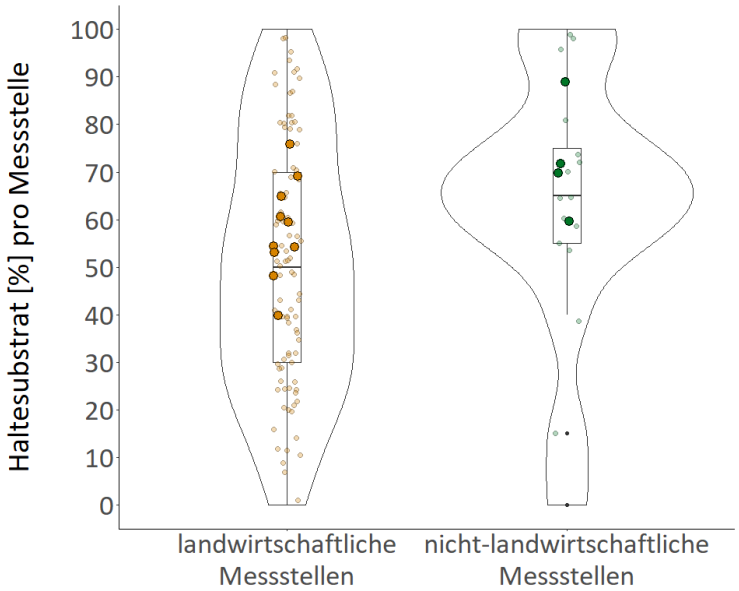
Im Jahr 2021 wurde nur in einer Schöpfprobe eine Überschreitung des Grenzwertes für Nitrat (NO_3) gefunden, während die Ereignisprobenahmen keine Überschreitung zeigen. Die Nitrit (NO_2) und Nitrat (NO_3) Grenzwerte wurden weder in den Schöpfproben noch in den Ereignisproben überschritten. Während Ammonium in 100% (10 Messstellen) der Ereignisproben die Grenzwerte überschritt, wiesen die Schöpfproben einen guten Zustand auf. Die Ammoniumwerte der Schöpfproben lagen bei allen Messstellen unterhalb der Nachweisgrenze. Ein abweichendes Bild zeigt sich für die Überschreitungen der Ortho-Phosphatwerte. 100 % (10 Messstellen) zeigten Grenzwertüberschreitungen in den Ereignisproben und 90 % (9 Messstellen) der Schöpfproben überschritten den Grenzwert. Für die vier nicht-landwirtschaftlichen Messstellen zeichnet sich ein sehr ähnliches Bild ab. Wobei nur an zwei der vier Messstellen ein Ereignis erfasst wurde.

Betrachtet man die landwirtschaftlichen und nicht-landwirtschaftlichen Messstellen (landwirtschaftlich genutzte Fläche im Einzugsgebiet ≤ 20 %) getrennt voneinander, werden keine großen Unterschiede deutlich. Die Nährstoffe Nitrit und Ammonium kamen bei den nicht-landwirtschaftlichen Messstellen teilweise sogar in höheren Maximalkonzentrationen vor. Die nicht-landwirtschaftlichen Messstellen sind somit ebenso von einer Belastung mit Nährstoffen betroffen.

3.1.2.5 Haltesubstrat

Festes Substrat bietet vielen Invertebraten den im Gewässer nötigen Halt. Somit stellt das Vorhandensein von Haltesubstrat im Bachbett ebenso einen wichtigen Parameter zur Erklärung der Zusammensetzung der Invertebratengemeinschaft dar (Gieswein et al. 2017). In der Pilotphase wurden zur Quantifizierung des Haltesubstrats (in Prozent) die prozentualen Flächenanteile fester Habitate aufsummiert. Als Grundlage hierfür dienten die im Rahmen des Invertebraten-Multihabitatsamplings bestimmten Habitatanteile an der gesamten Bachbettfläche. Zu den als Haltesubstrat definierten Habitate zählten Steine (> 0,2 cm), Pflanzen, Totholz und grob-partikuläres organisches Material.

Abbildung 62: Verteilung der Haltesubstrate über die nicht-landwirtschaftlichen und landwirtschaftlichen Messstellen. Für die Auswertung wurden die 14 Messstellen aus dem Jahr 2021 herangezogen. Im Vergleich sind zusätzlich die 101 Messstellen der Pilotstudie aus den Jahren 2018 und 2019 transparent im Hintergrund abgebildet.

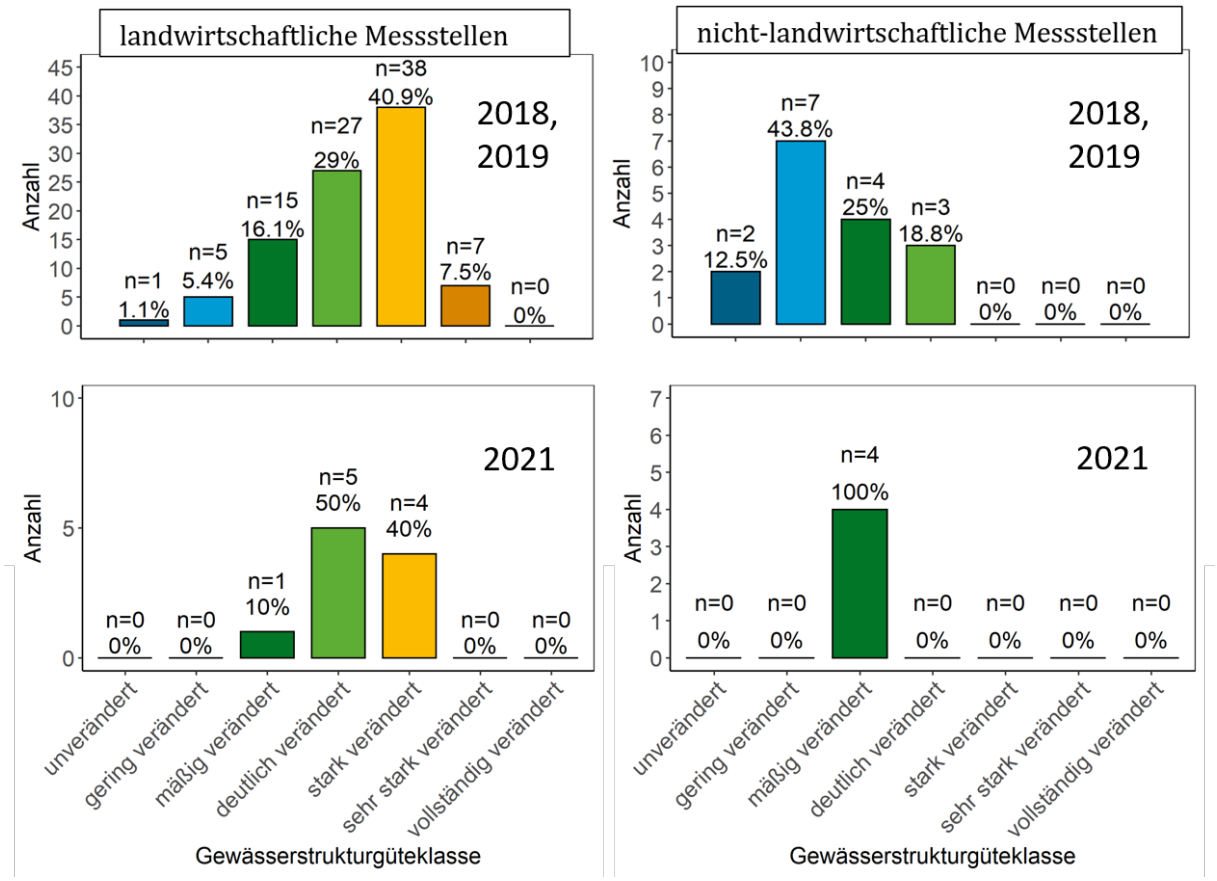


Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

3.1.2.6 Gewässerstrukturgüte

Die Gewässerstrukturgüte beschreibt die Naturnähe eines Gewässers bezogen auf das Gewässerbett und den angrenzenden Überschwemmungsbereich. In der Pilotphase des KgM wurde die Gewässerstrukturgüte 2018 und 2019 an den Kleingewässern gemäß LAWA (1999) kartiert. Wie in Abbildung 26 dargestellt befinden sich von den untersuchten landwirtschaftlichen Messstellen 77 % in einem deutlich veränderten (Klasse IV) bis sehr stark veränderten Zustand (Klasse VI). Nur 23 % der landwirtschaftlichen Messstellen haben eine unveränderte (Klasse I) bis mäßig veränderte (Klasse III) Gewässerstrukturgüte. Strukturgebende Merkmale können positive Auswirkungen auf die aquatische Lebensgemeinschaft haben (Jährling et al. 2013), eine Verschlechterung der strukturellen Gegebenheiten kann einen Verlust von Habitaten und infolgedessen von Taxagruppen bedingen (Patt 2018). Im Jahr 2021 haben die 4 untersuchten nicht-landwirtschaftlichen Messstellen eine Gewässerstrukturgüteklasse von mäßig verändert. Im Vergleich zur Untersuchung 2018/19 hat sich die Einordnung an 2 der 4 Stellen um eine Klasse verschlechtert (von gering verändert zu mäßig verändert), an den anderen 2 Stellen wurde die Struktur gleichbleibend festgestellt. Von den zehn landwirtschaftlichen Messstellen wurde eine als mäßig verändert (Klasse III), fünf Messstellen wurden als deutlich verändert (Klasse IV) und vier Messstellen als stark verändert (Klasse V) eingestuft.

Abbildung 63: Verteilung der nicht-landwirtschaftlichen und landwirtschaftlichen Messstellen über die sieben Gewässerstrukturgüteklassen von unverändert (I) bis vollständig verändert (VII). Für die Auswertung wurden die 14 Messstellen aus dem Jahr 2021 herangezogen. Im Vergleich sind zusätzlich die 101 Messstellen der Pilotstudie aus den Jahren 2018 und 2019 abgebildet.



Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

3.1.3 Pyrethroid-Analysen

3.1.3.1 Analysemethode Pyrethroide in Wasser, Sediment und Schwebstoff

3.1.3.1.1 Physikochemisches Profil der untersuchten Pyrethroide

Tabelle 22 gibt einen Überblick über das physikochemische Profil der analysierten Pyrethroide anhand des Verteilungsverhaltens zwischen wässriger und organischer Phase (log K_{ow}), zwischen Wasser und Luft (log K_{aw}), der Sorption an organischen Kohlenstoff (log K_{oc}) sowie der Löslichkeit in Wasser (S_w).

Basierend auf den Angaben ist zu erwarten, dass sich Pyrethroide in wässrigen Systemen stark in organischen Matrizes anreichern (log K_{ow} > 3,6), stark an organische Partikel sorbieren (log K_{oc} ≥ 2,8), wenig flüchtig (log K_{aw} < –1,7) sind und eine geringe Löslichkeit in Wasser (S_w < 2,4 mg/L) aufweisen.

Tabelle 22: Physikochemisches Profil der untersuchten Pyrethroide, modelliert mit der UFZ-ChemProp Software (UFZ Department für Ökologische Chemie 2019)

Analyt	CAS	Log K_{ow}	Log K_{aw}	Log K_{oc}	S_w [mg/L]
Bifenthrin	82657-04-3	6,43	-3,11	4,37	0,0071
Cyhalothrin	91465-08-6	5,56	-3,26	3,91	0,0144
Cypermethrin	52315-07-8	5,09	-4,49	3,67	0,0592
Deltamethrin	52918-63-5	5,34	-5,61	3,80	0,0098
Esfenvalerat	66230-04-4	6,03	-5,31	4,15	0,0004
Etofenprox	80844-07-1	6,02	-6,03	4,15	0,0011
Permethrin	52341-32-9	5,30	-4,93	3,78	0,1030
Pyrethrin I	8003-34-7	4,36	-4,50	3,14	0,8780
Pyrethrin II	8003-34-7	3,63	-7,52	2,80	2,3600
Tefluthrin	79538-32-2	5,66	-1,72	3,96	0,0345

3.1.3.1.2 Filtration der Proben

Zur Analyse der Pyrethroide in der Wasserphase wurde die Methode von Rösch et al. (2019) adaptiert. Alle Glasgeräte wurden vor Benutzung im Ofen bei 400°C über vier Stunden ausgeglüht, um organische Reste zu entfernen. Dies ist erforderlich, da Pyrethroide stark an organische Matrix binden (Sorptionskoeffizienten, log K_{oc} > 3,6) und es sonst zu Analytverlusten kommen kann. Maßkolben und Teflonrührer wurden vor der Benutzung mit Methanol, Aceton und Ethylacetat gereinigt und anschließend getrocknet. Als Pyrethroidstandards wurden Lösungen in Acetonitril (c = 100 µg/mL; HPC-Standards) verwendet.

Nach Erhalt der Proben wurden diese innerhalb von 24 Stunden mittels Druckfiltration filtriert. Die Schwebstoffe wurden auf vorher ausgeglühten (4 Stunden, 400°C) Glasfaserfiltern (Whatman, Qualität: GF/F) gesammelt. Die Wasserphase wurde in 1-L-Braunglasflaschen aufgenommen und bis zur Analyse eingefroren. Die Schwebstoffe auf den Glasfaserfiltern wurden ebenfalls eingefroren.

3.1.3.1.3 Aufarbeitung der ereignisbezogenen Wasserproben

Von den aufgetauten Wasserproben wurden viermal 500 g in je einen 500-mL-Maßkolben eingewogen. Bei manchen Proben war jedoch nicht genug Wasser vorhanden, um alle vier 500-

mL-Maßkolben mit 500 g zu befüllen. In diesen Fällen wurde der letzte Maßkolben mit weniger Wasserprobe befüllt und das geringere Probenvolumen entsprechend bei der Auswertung berücksichtigt.

In jeden Maßkolben wurden 5 mL *n*-Hexan zur Probe gegeben. Die Mischung wurde 10 min extrahiert. Dabei wurde sie mit einem Teflonrührer bei 1000 rpm gerührt, um eine starke Durchmischung der Hexanphase mit der Wasserphase zu ermöglichen. Die Extraktion wurde dreimal durchgeführt und die n-Hexan-Extrakte vereinigt. Bei der Extraktion bildete sich eine starke Emulsionsschicht, welche entnommen und nochmals zentrifugiert wurde. Die Schicht konnte durch Zugabe von Natriumsulfat getrennt werden. Die Hexanphase wurde ebenfalls zu dem vereinten Extrakt gegeben. Danach wurden die Hexan-Extrakte auf ca. 1 mL eingeengt und anschließend mit 1 g Natriumsulfat getrocknet. Der Überstand wurde in Glasvials (GC-Vial mit 1,8 mL Totalvolumen) überführt und das Lösungsmittel bis zur Trockne abgedampft. Anschließend wurde die Probe in 100 µL Ethylacetat aufgenommen und in GC-Vials mit Einsatz (0,1 mL) überführt. Die Proben wurden bis zur Analyse bei - 20°C gelagert. Zur Quantifizierung der Pyrethroidkonzentration wurde eine externe Kalibrierung angefertigt. Die Kalibrierstandards durchliefen dafür die gleiche Probenvorbereitung wie die Wasserproben (Method-Matched-Kalibrierung). Hierzu wurden die benötigten Mengen der Pyrethroidstandards in 15 mL *n*-Hexan gelöst, Hexan bis zur Trockne abgeblasen und die Kalibrierproben anschließend in 1 mL Ethylacetat wieder aufgenommen. Die Kalibrierstandards deckten einen Konzentrationsbereich von 1 ng/mL bis 5000 ng/mL (in Ethylacetat) ab.

3.1.3.1.4 Aufarbeitung der Schwebstoff- und Sedimentproben

Zur Extraktion der Schwebstoff- und Sedimentproben wurde die Methode von Machate et al. (2021) verwendet. Nach Filtrieren der Proben wurden die Glasfaserfilter mit den Schwebstoffen zunächst eingefroren, gefriergetrocknet und anschließend mit einer Dionex ASE 200 extrahiert. Dafür wurden die gefriergetrockneten Filter in ASE-Kartuschen geladen und mit Diatomeenerde als Hydromatrix aufgefüllt. Das ist notwendig, um stabile Druckverhältnisse während der Extraktion zu gewährleisten. Die Extraktion erfolgte mit einer Mischung aus Ethylacetat/Aceton (50:50, v/v). Die Parameter der Extraktion sind in Tabelle 23 zu finden.

Nach der Extraktion wurden die Proben auf ein Volumen von ca. 500 µL eingeengt. Anschließend erfolgte eine Aufreinigung über eine Silikagelkartusche (Chromabond Flash RS 4 SiOH, 4 g, PP). Dafür wurde die Kartusche mit 7,5 mL Dichlormethan (DCM) konditioniert, die Probe in die Kartusche pipettiert und mit 15 mL DCM eluiert. Der gereinigte Extrakt wurde zur Trockne eingeengt und mit 200 µL Ethylacetat rekonstituiert.

Die Sedimentproben wurden analog zu den Schwebstoffproben aufgearbeitet. Allerdings wurden die gefriergetrockneten Sedimentproben mit Diatomeenerde gemischt und in ASE-Kartuschen gefüllt, da sie nicht wie die Schwebstoffproben auf Filtern vorlagen.

Zur Quantifizierung der Pyrethroidkonzentrationen in den Schwebstoff- und Sedimentproben wurde wie schon für die filtrierten Wasserproben eine Method-Matched-Kalibrierung angefertigt. Dafür wurden Kalibrierstandards in 20 mL Ethylacetat/Aceton (50:50, v/v) gelöst und die Proben wie die ASE-Extrakte weiterverarbeitet. Das Endvolumen der Kalibrierstandards betrug 1 mL und es wurde über einen Konzentrationsbereich von 1 ng/mL bis 5000 ng/mL (in Ethylacetat) kalibriert.

Tabelle 23: Extraktionsparameter der ASE (Accelerated Solvent Extraction) Methode, welche zur Extraktion der Schwebstoffe und Sedimente verwendet wurde.

Druck	1500 psi (103 bar)
Temperatur	100°C

Vorheizen	5 min
Statische Extraktion	5 min
Spülvolumen	60% Kartuschenvolumen
Spül-Zeit	60 Sekunden
Zyklen	2

3.1.3.1.5 GC-MS/MS-Analysemethode

Alle aufgearbeiteten Realproben sowie die Kalibrierproben wurden mit einem Agilent 8890 Gaschromatographen mit Gerstel Robotics-Autosampler und einem Agilent 7010B EI-Triple-Quad-Massenspektrometer analysiert. Für die chromatographische Trennung der Analyten kam eine Agilent HP5-MS-Säule (60 m x 250 µm x 0.25 µm; 19091S-4336UI) zum Einsatz. Helium diente als mobile Phase. Die Injektion (1 µL) erfolgte bei 280°C.

Für die Trennung der Analyten wurde folgendes Temperaturprogramm verwendet: Die Starttemperatur von 60°C wurde für 5 min gehalten und anschließend mit 15°C pro Minute auf 180°C erhöht. Danach erfolgte ein weiterer Temperaturgradient bis 280°C (5°C/min). Die finale Temperatur wurde für 22 min gehalten. Die Gesamtlaufzeit betrug 55 min. Für die massenspektrometrische Detektion der Analyten wurde der Multiple-Reaction-Monitoring-Modus (MRM-Modus) verwendet. Die hierfür genutzten MRM-Übergänge sind in Tabelle 24 zu finden.

Tabelle 24: Retentionszeiten und MRM-Übergänge (Vorläuferion, Produktion und Kollisionsenergie) für die untersuchten Pyrethroide.

Analyt	Retentions-zeit [min]	Vorläufer-Ion 1	Produkt-Ion 1	Kollisions-energie 1	Vorläufer-Ion 2	Produkt-Ion 2	Kollisions-energie 2
Tefluthrin	22,668	177	127	20	383	177	20
Pyrethrin I	29,292	123	81	5			
Pyrethrin II	30,632	123	81	5			
Bifenthrin	33,543	181	165	10	422	181	5
Cyhalothrin	35,690	181	151	30	181	127	35
cis-Permethrin	37,716	183	168	5	183	153	5
trans-Permethrin	38,070	183	168	5	183	153	5
Cypermethrin	40,622, 41,289, 41,780	163	91	25	181	152	10
Etofenprox	41,785	376	163	20	376	135	5
Esfenvalerat	45,590	167	125	10	419	167	5
Deltamethrin	48,537	181	152	20	253	172	10

3.1.3.1.6 Bestimmung des Anteils an organischen Kohlenstoff (Total Organic Carbon – TOC)

Aus den Feststoffproben wurde außerdem der organische Kohlenstoffgehalt (Total Organic Carbon, TOC) bestimmt. Dazu wurden 50 mL der ereignisbezogenen Wasserprobe mit Glasfaserfiltern im Feld filtriert und die Filter anschließend für 24 h getrocknet. Die Analytik

erfolgte am UFZ Magdeburg mit einem Elementaranalysator vario EL-cube. Von den gefriergetrockneten Sedimentproben wurde ebenfalls ein Aliquot zur Analyse des TOC verwendet. Die ermittelten TOC-Gehalte sind Tabelle 25 und Tabelle 26 dargestellt.

Tabelle 25: TOC-Gehalt der Sedimentproben

Messstelle	TOC [mg/g]	Einwaage [g]	m (TOC) [mg]
M1	126,0	8,1	1023
M2	65,2	7,5	486
M3	12,4	10,2	126
M4	20,1	10,3	207
M5	37,1	7,9	294
M6	79,5	7,7	611
M7	12,7	13,2	168
M8	52,4	8,6	450
M9	20,2	10,0	202
M10	45,8	9,9	452
M11	28,1	9,9	277
M12	144,0	5,4	780
M13	15,6	12,4	193
M14	33,2	11,0	366

Tabelle 26: TOC-Gehalt der Schwebstoffproben. Bei den leeren Feldern war die Schwebstoffmenge nicht ausreichend für eine TOC-Bestimmung (<1 mg Schwebstoff).

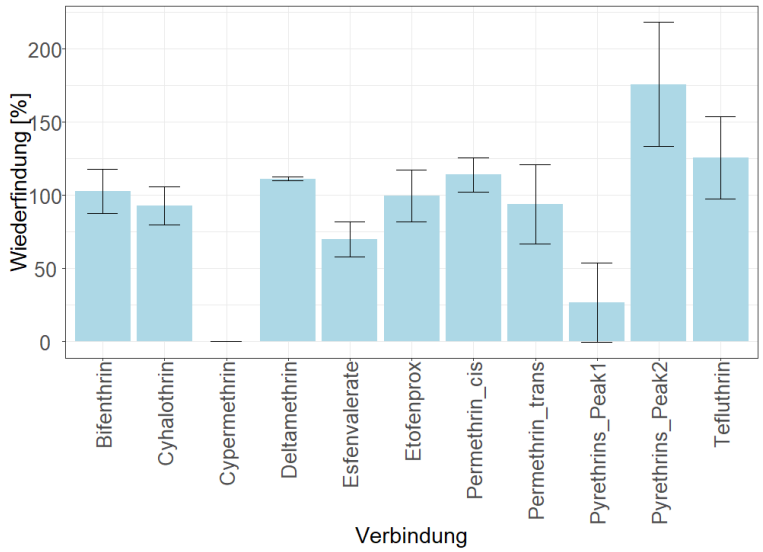
Probe	Datum	Einwaage [g]	TOC [mg/g]	m (TOC) [mg]
M2_event_SM_20210507	07.05.2021	0,015	10,1	0,15
M2_event_SM_20210512	12.05.2021	0,083	15,8	1,31
M2_event_SM_20210528	28.05.2021	0,062		
M2_event_SM_20210621	21.06.2021	0,032		
M2_event_SM_20210630	30.06.2021	0,028		
M3_event_SM_20210507	07.05.2021	0,012		
M3_event_SM_20210607	07.06.2021	0,077	75,8	5,86
M4_event_SM_20210630	30.06.2021	2,033	32,4	65,90
M5_event_SM_20210621	21.06.2021	0,288		
M5_event_SM_20210630	30.06.2021	0,286		
M6_event_SM_20210630	30.06.2021	0,561	134,0	75,20

Probe	Datum	Einwaage [g]	TOC [mg/g]	m (TOC) [mg]
M7_event_SM_20210512	12.05.2021	0,051	18,3	0,93
M8_event_SM_20210430	30.04.2021	0,056	17,0	0,95
M8_event_SM_20210512	12.05.2021	0,100	23,7	2,36
M8_event_SM_20210519	19.05.2021	0,013		
M8_event_SM_20210607	07.06.2021	0,084		
M8_event_SM_20210621	21.06.2021	0,136		
M8_event_SM_20210630	30.06.2021	0,081		
M9_event_SM_20210512	12.05.2021			
M9_event_SM_20210527	27.05.2021	0,010		
M9_event_SM_20210607	07.06.2021	0,482		
M9_event_SM_20210705	05.07.2021	0,153		
M10_event_SM_20210512	15.05.2021	0,032	11,5	0,37
M10_event_SM_20210607	07.06.2021	0,062		
M11_event_SM_20210621	21.06.2021	0,305	63,1	19,30
M13_event_SM_20210607	07.06.2021	0,945	34,8	32,90
M13_event_SM_20210621	21.06.2021	5,836	45,6	266,00
M13_event_SM_20210630	30.06.2021	4,562	42,7	195,00
M14_event_SM_20210605	05.06.2021	4,557	74,2	338,00

3.1.3.1.7 Pyrethroid-Konzentrationen in den Wasserproben

Im Zuge der Etablierung der Extraktionsmethode für die Wasserproben nach Rösch et al. (2019) wurden Wiederfindungsversuche durchgeführt (Rösch et al. 2019). Hierfür wurde eine Stammlösung mit allen Analyten hergestellt (c = 10 µg/mL). Für die Wiederfindungsversuche wurden 500 mL Wasser mit 1 µL Stammlösung (entspricht 10 ng Analyt absolut) gemischt. Anschließend wurde das Wasser mit n-Hexan extrahiert und die Proben wie in Abschnitt 3.1.3.1.3 beschrieben aufgearbeitet. Abbildung 64 zeigt die mittlere Wiederfindung (N = 3) des Versuchs. Cypermethrin, Pyrethrin I und Pyrethrin II konnten in dem Versuch nicht quantifiziert werden, da die Konzentrationen dieser Verbindungen unterhalb der analytische Nachweisgrenze lagen (Tabelle 27). Für die anderen untersuchten Pyrethroide liegen die Wiederfindungen zwischen 70% für Esfenvalerat und 114% für cis-Permethrin. Sie sind somit vergleichbar mit den Wiederfindungen, welche von Rösch et al. (2019) ermittelt wurden. Diese schwankten zwischen 67% für Bifenthrin und 114% für Chlorpyrifos.

Abbildung 64: Prozentuale Wiederfindungsraten für die untersuchten Pyrethroide



Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ

Zur Ermittlung der instrumentellen und matrixbezogenen Nachweis- und Bestimmungsgrenzen wurde das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (Signal-to-Noise-Ratio, S/N) verwendet. Dabei wurde der Kalibrierstandard, bei welchem bei wiederholten Messen S/N > 10 war, als Bestimmungsgrenze gewählt. Für die Nachweisgrenze wird im Allgemeinen ein Signal-zu-Rausch-Verhältnis von 3 angenommen. Diese wurde ermittelt, indem die Bestimmungsgrenze (S/N =10) durch 3 geteilt wurde. Die ermittelten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für die Wasserproben sind in Tabelle 27 zusammen mit den regulatorisch akzeptierten Konzentrationen (RAK) dargestellt.

Tabelle 27: Instrumentelle und matrixbezogenen (Wasser) Nachweis- (NG) und Bestimmungsgrenzen (BG) für die untersuchten Pyrethroide

Analyt	Instrument		Wasser		
	NG [ng/mL]	BG [ng/mL]	NG UFZ [ng/L]	BG UFZ [ng/L]	RAK [ng/L]
Bifenthrin	0,6	2	0,03	0,1	0,5
Cyhalothrin	1,5	5	0,075	0,25	0,91
Cypermethrin	300	1000	15	50	1
Deltamethrin	150	500	7,5	25	0,64
Esfenvalerat	1,5	5	0,075	0,25	4
Etofenprox	3	10	0,15	0,5	25
cis-Permethrin	1,5	5	0,075	0,25	*
trans-Permethrin	6	20	0,3	1	*
Pyrethrin I	15	50	0,75	2,5	14
Pyrethrin II	15	50	0,75	2,5	14
Tefluthrin	0,3	1	0,015	0,05	0,23

*Es liegt lediglich ein RAK-Wert für Permethrin vor. In den weiteren Auswertungen (Kapitel 3.2.1.2) wurden die cis- und trans-Permethrinkonzentrationen zu Permethrin aufsummiert.

Die absoluten Nachweisgrenzen, bezogen auf ein Probenvolumen von 2 L, liegen zwischen 50 pg/L Wasser für Tefluthrin und 50 ng/L Wasser für Cypermethrin. Diese Werte liegen deutlich über den von Rösch et al. (2019) ermittelten Konzentrationen (12,5 pg/L bis 25 pg/L). Um Pyrethroide genauer quantifizieren zu können, wäre eine andere Ionisationsquelle im Massenspektrometer sinnvoll. Im verwendeten Gerät befindet sich eine Elektronenionisationsquelle (EI). Recherchen ergaben, dass für Pyrethroide eine NCI (Negative Chemical Ionisation, negative chemische Ionisation) oder eine APCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionisation, chemische Ionisation unter Atmosphärendruck), wie bei Rösch et al. (2019) verwendet, besser geeignet sind. Darüber hinaus führt die Verwendung einer APCI-Quelle dazu, dass die Moleküle nach der Ionisation nicht fragmentiert als [M+H]+-Molekülionen vorliegen. Dies ermöglicht eine genauere Kalibrierung und Quantifizierung, da deuterierte interne Standards verwendet werden können. Davon musste hier abgesehen werden, da die MRM-Übergänge denen der Analyten glichen und somit eine massenspektrometrische Unterscheidung zwischen internen Standard und Analyt nicht möglich war. Eine chromatographische Trennung von Standard und Analyten war ebenfalls nicht möglich. Da keine internen Standards verwendet werden konnten, musste beim Einengen der Proben mit großer Sorgfalt gearbeitet werden. Um ein möglichst genaues Probenvolumen zu erhalten, wurden die Extrakte bis zur Trockne eingedampft. Damit dabei die Analyten nicht evaporieren und die Konzentration somit unterschätzt wird, wurde der Abdampfvorgang alle zwei bis fünf Minuten kontrolliert und fertige Proben anschließend mit Ethylacetat rekonstituiert.

Insgesamt konnten in den Wasserproben nur sechs der elf untersuchten Substanzen quantifiziert werden. Die Konzentrationen sind in Tabelle 44 zu finden. Es ist bekannt, dass Pyrethroide stark an organischen Kohlenstoff sorbieren (log K_{oc} > 3,47) und somit in der Wasserphase schwer nachweisbar sind (Albaseer et al. 2010). Deswegen gab es auch deutlich mehr Positivnachweise im Sediment und in den Schwebstoffproben (s.u.).

Aufgrund der relativ hohen Bestimmungsgrenzen (BG), liegen die regulatorisch akzeptablen Konzentrationen (RAK) teilweise unter den detektierbaren Konzentrationen. Besonders gut waren Tefluthrin (BG = 0,05 ng/L) und Bifenthrin (BG = 0,1 ng/L) nachweisbar. Bei diesen Verbindungen konnten Überschreitungen des RAK-Werts in den ereignisbezogenen Proben gemessen werden. In den Sorbstar-Passivsammlern konnte ebenfalls hauptsächlich Tefluthrin quantifiziert werden (siehe Kapitel 3.1.3.2).

In den Schwebstoffproben konnten insgesamt acht von elf Verbindungen quantifiziert werden. Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen sind in Tabelle 28 zusammengefasst. Die gemessenen Konzentrationen sind in Tabelle 45 und Tabelle 46 im Anhang gezeigt.

Tabelle 28: Instrumentelle und matrixbezogenen (Schwebstoffe) Nachweis- (NG) und Bestimmungsgrenzen (BG) für die untersuchten Pyrethroide

Analyt	Instrument		Schwebstoff	
	NG [ng/mL]	BG [ng/mL]	NG [ng/100 mg TOC]	BG [ng/100 mg TOC]
Bifenthrin	1,5	5	7,5	25
Cyhalothrin	15	50	7,5	250
Cypermethrin	60	200	300	1000
Deltamethrin	60	200	300	1000
Esfenvalerat	6	20	30	100
Etofenprox	15	50	75	250

Analyt	Instrument		Schwebstoff	
cis-Permethrin	6	20	30	100
trans-Permethrin	15	50	75	250
Pyrethrin I	60	200	300	1000
Pyrethrin II	60	200	300	1000
Tefluthrin	0,15	0,5	0,75	2,5

Normiert auf den organischen Kohlenstoffgehalt, sind die Konzentrationen der Pyrethroide in den Sedimenten ca. eine Größenordnung niedriger, als die Konzentrationen in den Schwebstoffproben). Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für Sediment sind in Tabelle 29 zusammengefasst. Die Sediment-Konzentrationen finden sich in Tabelle 47 und Tabelle 48 im Anhang. Der TOC-Gehalt in beiden Probenarten ist in einem ähnlichen Bereich zwischen 10 mg/g d.w. und 100 mg/g d.w. Die vermehrten Nachweise von Pyrethroiden in den Schwebstoffen lassen darauf schließen, dass der Austrag aus der Agrarfläche während Regenereignissen eine signifikante Eintragsquelle von Pyrethroiden in kleine Fließgewässer ist. Die Substanzen werden also in bereits gebundener Form ins Gewässer eingetragen. Jedoch sind die Verbindungen aufgrund starker Sorption an die Schwebstoffe im Wasser wenig für passiv-diffusive Aufnahme in Organismen verfügbar (log K_{oc} ≥ 2,8, siehe Tabelle 22).

Tabelle 29: Instrumentelle und matrixbezogenen (Sediment) Nachweis- (NG) und Bestimmungsgrenzen (BG) für die untersuchten Pyrethroide

Analyt	Instrument		Sediment	
	NG [ng/mL]	BG [ng/mL]	NG [ng/100 mg TOC]	BG [ng/100 mg TOC]
Bifenthrin	1,5	5	7,5	25
Cyhalothrin	15	50	7,5	250
Cypermethrin	60	200	300	1000
Deltamethrin	60	200	300	1000
Esfenvalerat	6	20	30	100
Etofenprox	15	50	75	250
cis-Permethrin	6	20	30	100
trans-Permethrin	15	50	75	250
Pyrethrin I	60	200	300	1000
Pyrethrin II	60	200	300	1000
Tefluthrin	0,15	0,5	0,75	2,5

3.1.3.2 Analyse von Pyrethroiden in Passivsammlern

3.1.3.2.1 PDMS (Polydimethylsiloxan, Silikon)-Folien

Vor der Ausbringung wurden die Silikonfolien (5,5 cm x 15 cm) 40 Stunden mit Ethylacetat im Soxhlet-Extraktor und danach 2 x 36 Stunden in Methanol auf einem Horizontalschüttler bei 150 rpm gereinigt. Dies geschah, um im Polymer vorhandene Mono- und Oligomere zu beseitigen.

Nach der Exposition wurden die Silikonfolien zunächst mit feuchter Küchenrolle möglichst vollständig von Biofilm befreit und danach mit 3 x 20 mL Aceton für jeweils 60 Minuten auf einem Horizontalschüttler bei 200 rpm extrahiert. Die Extrakte wurden vereinigt und im Stickstoffstrom auf weniger als 100 µL eingeengt. Dabei wurden die Wände der Eindampfgefäße mehrmals mit Ethylacetat gespült, um daran haftende Analyten wiederaufzunehmen. Zum Schluss wurden die eingeengten Proben mit Ethylacetat auf 1 mL aufgefüllt. Anschließend wurde dem Extrakt eine Spatelspitze wasserfreies Na_2SO_4 beigemischt, ca. 1 Minute geschüttelt und dann bei 13000 rpm für 5 Minuten zentrifugiert. Vom Überstand wurden 850 µL abgenommen und in GC-Vials zur Messung überführt (Messmethode, siehe Kapitel 3.1.3.1.5). Es wurde eine Method-Matched-Kalibrierung durchgeführt, um eventuelle Verdunstungsverluste der Pyrethroide beim Einengen zu berücksichtigen. Dabei wurde ein Kalibrierbereich von 0,5 bis 2000 ng/mL (in Ethylacetat) abgedeckt. Die Bestimmungs- und Nachweisgrenzen, sowie die gemessenen Konzentrationen sind in Tabelle 31 und Tabelle 49 im Anhang zu finden.

3.1.3.2.2 Sorbstars

Sorbstars sind Silikonstäbe mit einer Länge von 2 cm und einem Durchmesser von 0,2 cm. Sie müssen vor Benutzung nicht konditioniert oder gereinigt, sondern können direkt verwendet werden. Nach der Exposition werden sie mit feuchter Küchenrolle von Biofilm befreit und können mittels Thermodesorptionsgaschromatographie gemessen werden. Dafür wurde die in Abschnitt 1.5 „Analysemethode“ beschriebe Methode verwendet. Die Kalibrierung erfolgte durch Flüssiginjektion einer Kalibrierlösung in die Thermodesorptionskammer. Dabei wurde eine Kalibrierbereich von 10 fg bis 10 ng Absolutmasse abgedeckt. Die Bestimmungs- und Nachweisgrenzen sowie die gemessenen Konzentrationen sind in Tabelle 32 bzw. Tabelle 50 im Anhang zu finden.

3.1.3.2.3 SPME-Messungen

GC-Messungen mittels SPME (solid phase microextraction - Festphasenmikroextraktion) wurden durchgeführt, um die freigelöste Konzentration von Pyrethroiden in der Wasserphase zu bestimmen, also den Anteil, welcher nicht an Schwebstoffe oder Kolloide gebunden ist.

Vor jeder Messung wurde die verwendete SPME-Faser (100 µM PDMS) für 10 Minuten bei 260°C ausgeheizt. Anschließend wurde sie in 15 mL einer filtrierten Wasserprobe (Vgl. Kapitel 3.1.3.1.2) getaucht und mittels im Magnetrührer bei 500 rpm für 30 Minuten gerührt. Danach erfolgte die Thermodesorption der Faser bei 260°C im Injektor des Gaschromatographen. Die anschließende Analyse erfolgte analog zu der in Abschnitt 3.1.3.1.5 beschriebenen Methode. Die Kalibrierung wurde mit derselben SPME-Methode durchgeführt. Der Kalibrierbereich umfasste 0,005 bis 1000 ng/mL (in Wasser). Die Bestimmungs- und Nachweisgrenzen sind in Tabelle 33 zu finden. Die Quantifizierung der frei gelösten Pyrethroid-Konzentration in den Wasserproben war jedoch mit der verwendeten GC-MS/MS-Methode nicht möglich, da die als interne Standards verwendeten deuterieren Pyrethroide sehr intensive Signale lieferten, die chromatographisch und massenspektrometrisch nicht von den in der Probe befindlichen nicht deuterierten Pyrethroiden zu unterscheiden waren. Hauptursache hierfür ist in der Elektronenstoß-Ionisation der Analyten zu sehen. Diese führte dazu, dass der deuterierte Teil der Molekülstruktur bei der Ionisierung verloren geht und somit deuterierte und nicht deuterierte Pyrethroide identische Massenübergänge lieferten. Eine Erfassung der Analyten anhand der Molekülionen war ebenfalls nicht möglich. Abhilfe könnte hier die Generierung der Analytionen mit sanfteren Verfahren, wie z.B. der chemischen Ionisierung leisten.

3.1.3.2.4 Auswertung der Messungen

Um von der Schadstoffmenge im Passivsammler (m_{PS}) auf die zeitgemittelte Gewässerkonzentration (c_{TWA}) schließen zu können, sind die Aufnahmegeschwindigkeit, in Form der Sammelrate R_s, und die Expositionsdauer t notwendig.

$$c_{TWA} = \frac{m_{PS}}{R_s \cdot t}$$

Die zur Auswertung genutzten Sammelraten sind Abschätzungen und unterliegen Schwankungen, da sie u.a. von der vorherrschenden Fließgeschwindigkeit der Gewässer abhängig sind. In der Literatur werden teilweise über mehrere Stoffe und Stoffklassen gemittelte Sammelraten verwendet (Moschet et al. 2014). Dort schwanken die Sammelraten um den Faktor 5.

Hier wurden Substanz-spezifische Sammelraten verwendet. Der Unterschied der verwendeten Sammelraten für Sorbstars und PDMS-Folien beträgt im Schnitt etwa Faktor 3, in Bezug auf einen stellvertretenden Literaturwert (0,117 L/(d·cm²) (Moschet et al. 2014) liegen die Sammelraten in der gleichen Größenordnung. Die berechneten Gewässerkonzentrationen sind also als Abschätzungen mit entsprechenden Fehlern zu betrachten.

Tabelle 30: Verwendete Sammelraten der Pyrethroide für Sorbstars und PDMS-Folien

	Sammelrate (L/d) Sorbstar (Somoal 2019)	Sammelrate (L/d) PDMS-Folie (Christian Geheb 2019)
Tefluthrin	0,0697	0,1610
Pyrethrin	0,2046	0,1769
Bifenthrin	0,0620	0,1399
Permethrin	0,0784	0,1882
alpha-Cypermethrin	0,0660	0,1159
Etofenprox	0,0834	0,3137
Esfenvalerat	0,0612	0,1896
Deltamethrin	0,0451	-
Durchschnitt	0,0838 L/d (1,32 cm²)	0,1842 (10 cm²)
normiert auf Oberfläche	**0,063 L/(d·cm²)**	**0,018 L/(d·cm²)**

In PDMS-Folien werden aufgrund der höheren Oberfläche und Masse der Sammelphase im Vergleich zu den Sorbstars wesentlich mehr Analyten angereichert. Jedoch zeigen die Ergebnisse der Silikonfolien auch eine überproportional höhere Hintergrundbelastung, da vermutlich parallel zu den Ziel-Analyten auch mehr andere Stoffe gesammelt werden und eine höhere Biofilmbildung stattfindet. Dies äußert sich in einem niedrigerem (schlechteren) Signal/Rausch-Verhältnis der Pyrethroid-Peaks.

In Tabelle 31 sind die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für die Messungen der PDMS-Folien sowie die RAK-Werte der untersuchten Pyrethroide zusammengefasst.

Tabelle 31: Instrumentelle und matrixbezogene (Wasser) Nachweis- (NG) und Bestimmungsgrenzen (BG) für die untersuchten Pyrethroide der PDMS-Folien

Analyt	Instrument		Wasser		
	NG [ng/mL]	BG [ng/mL]	NG UFZ [ng/L]	BG UFZ [ng/L]	RAK [ng/L]
Bifenthrin	6,7	20	0,14	0,41	0,5
Cyhalothrin	166,7	500	2,61	7,83	0,91
Cypermethrin	333,3	1000	8,30	24,90	1
Deltamethrin	166,7	500	2,61	7,83	0,64
Esfenvalerat	166,7	500	2,54	7,61	4
Etofenprox	66,7	200	0,61	1,84	25
cis-Permethrin	66,7	200	1,02	3,07	
trans-Permethrin	66,7	200	1,02	3,07	
Pyrethrin	333,3	1000	5,44	16,31	14
Tefluthrin	6,7	20	0,006	0,018	0,23

Der Vergleich der RAK-Werte mit den Nachweis-/Bestimmungsgrenzen zeigt, dass für Cyhalothrin, Cypermethrin und Deltamethrin die Nachweisgrenzen deutlicher über den RAK-Werten liegen und so die regulatorische Überwachung dieser Substanzen mit dieser Methode Lücken aufweist. Für Pyrethrin und Esfenvalerat liegen die RAK-Werte zwischen Nachweis- und Bestimmungsgrenze, erlauben also eine begrenzte Abschätzung des Gefahrenpotentials. Aufgrund der oben beschriebenen Unsicherheit der Sammelraten, sind die per Passivsammler ermittelten Konzentrationen ohnehin nur zur groben Abschätzung der Belastung geeignet. In Tabelle 49 im Anhang finden sich die zeitgemittelten Konzentrationen für die PDMS-Folien.

Tabelle 32: Instrumentelle und matrixbezogene (Wasser) Nachweis- (NG) und Bestimmungsgrenzen (BG) für die untersuchten Pyrethroide für die Sorbstars

Analyt	Instrument		Wasser		
	NG [pg]	BG [pg]	NG UFZ [pg/L]	BG UFZ [pg/L]	RAK [ng/L]
Bifenthrin	8,33	25	3,61	10,82	0,5
Cyhalothrin	8,33	25	4,74	14,21	0,91
Cypermethrin	8,33	25	2,48	7,44	1
Deltamethrin	8,33	25	3,97	11,90	0,64
Esfenvalerat	8,33	25	3,31	9,92	4
Etofenprox	3,33	10	1,06	3,17	25
cis-Permethrin	8,33	25	0,88	2,65	
trans-Permethrin	8,33	25	0,88	2,65	
Pyrethrin	0,333	1,0	0,05	0,16	14
Tefluthrin	0,003	0,010	0,001	0,003	0,23

Beim Vergleich der NG und BG aus Tabelle 32 mit den entsprechenden RAK-Werten fällt auf, dass diese mehrere Größenordnungen unterhalb liegen und daher alle Substanzen sicher auch unterhalb der RAK-Werte quantifiziert werden können. Die oben beschriebene Ungenauigkeit trifft jedoch auch hier zu. Nachfolgend sind die bestimmten zeitgemittelten Konzentrationen in Tabelle 50 im Anhang zusammengefasst.

Tabelle 33: Nachweis- (NG) und Bestimmungsgrenzen (BG) für die untersuchten Pyrethroide für die SPME-Messungen

Analyt	Wasser		
	NG UFZ [ng/mL]	BG UFZ [ng/mL]	RAK [ng/L]
Bifenthrin	0,2	0,5	0,5
Cyhalothrin	66,7	200	0,91
Cypermethrin	66,7	200	1
Deltamethrin	66,7	200	0,64
Esfenvalerat	66,7	200	4
Etofenprox	66,7	200	25
cis-Permethrin	66,7	200	
trans-Permethrin	66,7	200	
Pyrethrin	66,7	200	14
Tefluthrin	0,2	0,5	0,23

Die Nachweisgrenzen der SPME-Messungen liegen mindestens 3 Größenordnungen (Faktor 1000) über den RAK-Werten. Somit sind sie ungeeignet, Wasserproben ohne vorherige Anreicherung auf Pyrethroide zu untersuchen.

Die gemessenen Schadstoffmengen in den Passivsammlern unterscheiden sich von PDMS-Folien zu Sorbstars gravierend: in PDMS-Folien reichert sich etwa die 1000-fache Menge an Pyrethroiden an. Wenn man die Oberflächen und Volumina der Sammler vergleicht, haben PDMS-Folien etwa die 100-fache Oberfläche (165 vs 1,32 cm^2) und die 30-fache Masse (2400 vs. 75 mg). Diese Faktoren erklären jedoch nicht den vollen Umfang der Differenz der akkumulierten Schadstoffe. Eine Erklärung für die verbliebene Diskrepanz wäre entweder eine Blockade von verfügbarem Sammlervolumen der Sorbstars durch gebildeten Biofilm, welche die PDMS-Folien nicht betrifft (aufgrund des höheren Oberflächen-/Volumen-Verhältnisses der PDMS-Folien) oder es gab bei der Probenausbringung eine konkurrierende Abreicherung des umgebenden Gewässers an Pyrethroiden, welche zu Gunsten der PDMS-Folien erfolgte. Der Fakt, dass die Sorbstars scheinbar in ihrer Sammlerkapazität gehemmt wurden, legt den Schluss nahe, dass die bestimmten, zeitgemittelten Konzentrationen zu niedrig ausfallen und die tatsächlichen Konzentrationen besser durch PDMS-Folien beschrieben werden. Dem gegenüber steht der Fakt, dass die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für Sorbstars wesentlich geringer sind als bei den PDMS-Folien. Mit den Sorbstars konnten daher auch an Stellen Pyrethroide nachgewiesen werden, an denen die PDMS-Folien keine Ergebnisse lieferten. Da Sorbstars direkt per Thermodesorption analysiert und PDMS-Folien per Flüssigextraktion aufgearbeitet wurden, ist die unterschiedliche Analyse der Passivsammler eventuell ein Grund für die unterschiedlichen Nachweisgrenzen. Ein weiterer Grund könnte sein, dass sich bei den PDMS-Folien, aufgrund des höheren Oberflächen-/Volumen-Verhältnisses der Sammelphase, eine höhere Hintergrundbelastung durch zusätzlich angereicherte Stoffe und gebildeten Biofilm einstellt.

Diese Hintergrund- oder Matrixbelastung sorgt für ein höheres (schlechteres) Signal/Rausch-Verhältnis bei den Analysen.

Insgesamt ist festzustellen, dass sich Sorbstars besser zur Analyse eignen, da sie durch bessere Nachweisgrenzen sensitiver Pyrethroide anzeigen können. Die oben genannten Gründe für die gehemmte Sammlerkapazität lassen sich durch alleinige Ausbringung und kürzere Ausbringungszeiträume beheben. Passivsammler können jedoch nur zur groben Abschätzung der Schadstoffbelastung genutzt werden, da aufgrund stark schwankender Sammelraten die bestimmten zeitgemittelten Konzentrationen fehlerbehaftet sind. Selbst die hier genutzten substanzspezifischen Sammelraten des gleichen Sammlermaterials (PDMS) unterscheiden sich um den Faktor 3 (Tabelle 30).

3.1.3.3 Überblick über die Ergebnisse

Die Stoffe Bifenthrin, Esfenvalerat, Tefluthrin und Permethrin wurden am häufigsten gefunden, vor allem in Sedimentproben, Schwebstoffen und Passivsammlern. Diese Stoffe besitzen tendenziell auch die höchsten K_{OC}-Werte und sind damit zur Anreicherung in organischen Kompartimenten prädestiniert. Bei den Eventproben waren Nachweise in den Schwebstoffen weitaus häufiger als in der filtrierten Wasserprobe.

Tabelle 34: Zusammenfassung der Nachweise in den untersuchten Kompartimenten. Die Anzahl der Nachweise ist in % der Gesamtproben (n) angegeben, die absolute Anzahl der Nachweise ist in Klammern dahinter angegeben.

	log K_{OC}	Nachweise in Sedimentproben (n=12)	Nachweise in Eventproben (n=28)		Nachweise in Passivsammlern (n=53)	
			Schwebstoff	Wasser	Sorbstars	PDMS-Folien
Tefluthrin	3,96	**100%**	**93%** (26)	14% (4)	**94%** (50)	13% (7)
Pyrethrin	3,14	0%	4% (1)	0%	0%	0%
Bifenthrin	4,37	**58%** (7)	**54%** (15)	**54%** (15)	15% (8)	21% (11)
Cyhalothrin	3,91	42% (5)	7% (2)	18% (5)	0%	0%
Cypermethrin	3,67	0%	0%	11% (3)	6% (3)	0%
Etofenprox	4,15	8% (1)	4% (1)	7% (2)	26% (14)	6% (3)
Esfenvalerat	4,15	**83%** (10)	**89%** (25)	29% (8)	19% (10)	0%
Deltamethrin	3,80	8% (1)	0%	0%	2% (1)	0%
Permethrin	3,78	8% (1)	39% (11)	11% (3)	**70%** (37)	2% (1)
RAK-Überschreitungen		-	-	**5** Bif (1), Cyp (3), Esf (1)	**0**	**12** Bif (11), Tef (1)

Vergleicht man die in Tabelle 34 aufgeführten Pyrethroid-Nachweise in Sediment-, Event- und Passivsammler-Proben zeigt sich, dass die Nachweishäufigkeit am größten für Sediment (37 Nachweise bei 12 x 9 Analysen) und Schwebstoffe (81 Nachweise bei 28 x 9 Analysen) ist, gefolgt von den Sorbstars (123 Nachweise bei 53 x 9 Analysen), den Wasserproben (40 Nachweise bei 28 x 9 Analysen) und den PDMS-Folien (22 Nachweise bei 53 x 9 Analysen). Mit Sorbstar-Passivsammlern lassen sich Pyrethroid-Belastungen demnach besser erfassen als durch Wasserproben. Die Überschreitung der RAK-Werte kann mit diesem Passivsammler-Typ

jedoch nicht überprüft werden, da die maximale Anreicherung im Sammler zu gering ist. Soll jedoch nur das Vorkommen der Pyrethroide geprüft werden, erscheint der Sorbstar als Alternative zur herkömmlichen Eventwasserprobe. Ein direkter Rückschluss auf die Pyrethroidkonzentration in Schwebstoffen kann mit Hilfe der Sorbstars nicht erfolgen.

Mit den PDMS-Folien hingegen wurden nur 22 Nachweise erzielt, wovon 12 auf eine Überschreitung des RAK-Wertes hindeuten. Die PDMS-Folien reichern demnach, im Gegensatz zu den Sorbstars, genug Analyt an, um Pyrethroide auch oberhalb des RAK-Wertes zu erfassen. Dies und die vergleichsweise hohe RAK-Überschreitung pro Nachweis (12 von 22) lassen die PDMS-Folien als potentielles Monitoring-Werkzeug erscheinen, wenn es das Ziel ist, RAK-Überschreitungen bei Pyrethroiden zu erfassen.

Durch den kombinierten Einsatz beider Passivsammlertypen könnte zudem die Pyrethroid-Konzentration an sich (Sorbstar) sowie RAK-Überschreitungen (PDMS-Folie) erfasst werden. Inwieweit dies herkömmliche Probenahmeverfahren ergänzen bzw. ersetzen kann, sollte in Zukunft weiter untersucht werden.

Durch das Kleingewässermonitoring-Projekt 2018-19 (Liess et al. 2022, UBA-Text 07/2022) wurde zudem gezeigt, dass ein großräumiger Einsatz von Passivsammlern (vgl. Schulze et al. 2011; UBA-Texte 25/2015 und 110/2020) in fließenden und stehenden Oberflächengewässern mit vergleichsweise wenig Aufwand möglich ist. Sammler-spezifische Kenngrößen (Sammelraten, Verteilungskoeffizienten) können aus diesbezüglich stetig erweiterter Literatur (z. B. Taylor et al. 2020; Schreiner et al. 2020; Grodtke et al. 2021; Glanzmann et al. 2023; Römerscheid et al. 2023) entnommen werden, um bewertungsrelevante Gewässerkonzentration daraus abzuleiten.

3.2 Ergebnisse der Messkampagne 2021

3.2.1 Chemische Auswertung

3.2.1.1 Entwicklung der Neonicotinoidbelastung

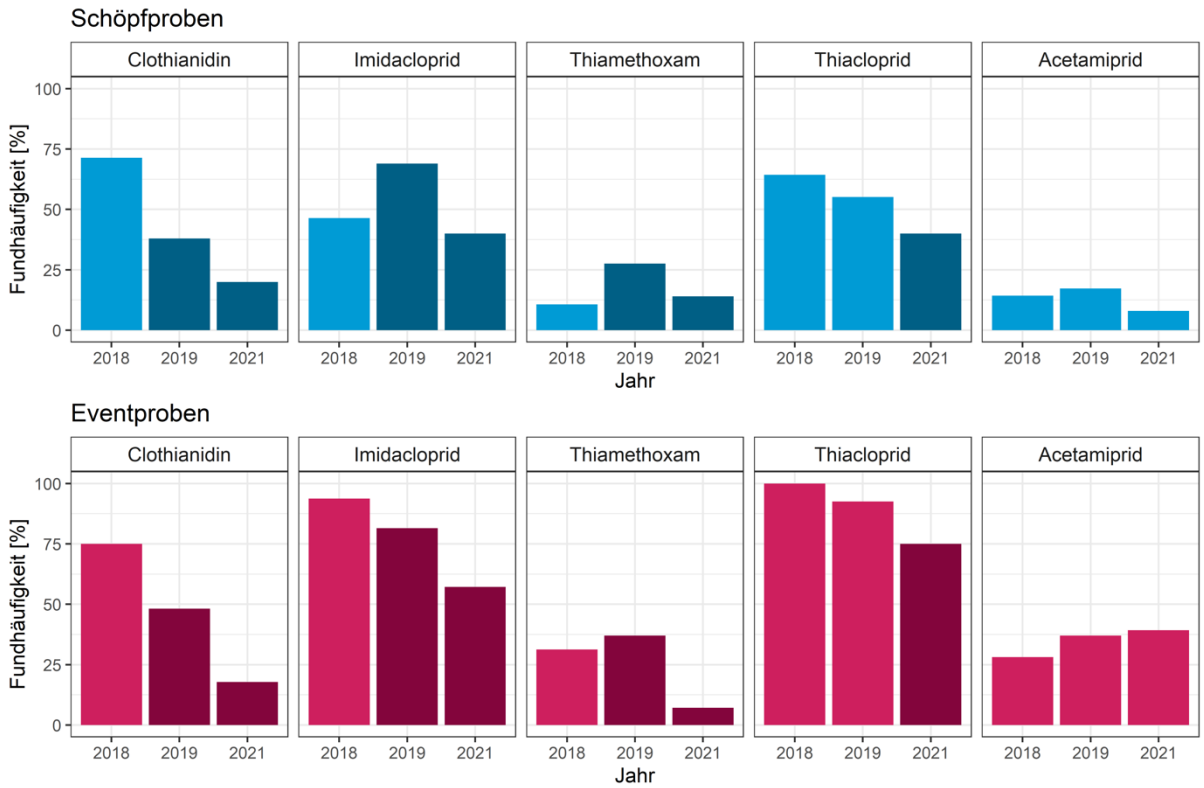
Neonicotinoide stellen ein hohes Risiko für Nicht-Zielorganismen dar (Hladik et al. 2018, Liess et al. 2021, Morrissey et al. 2015, Szöcs et al. 2017). Die Anwendung von Neonicotinoiden hat seit ihrer Zulassung in den 1990er und 2000er Jahren stark zugenommen. 2014 machten Wirkstoffe aus der Gruppe der Neonicotinoide über ein Viertel des weltweiten Insektizid-Absatzes aus (Bass et al. 2015, Bonmatin et al. 2015, Goulson 2013, Hladik et al. 2018, Morrissey et al. 2015). Dies führte zu einer weitreichenden Kontamination der Umwelt (Pflanzen, Böden, Wasser) und einer zunehmenden Exposition von Nicht-Zielorganismen (Bonmatin et al. 2015, Goulson 2013, Hladik et al. 2018). Über Drift, Auswaschung und Abschwemmung gelangen die Wirkstoffe auch in Oberflächengewässer (Bonmatin et al. 2015, Goulson 2013, Pietrzak et al. 2020) und stellen ein Risiko für aquatische Organismen dar (Hladik et al. 2018, Liess et al. 2021, Morrissey et al. 2015, Szöcs et al. 2017). Im KgM 2018/2019 zeigten die Neonicotinoide den höchsten Beitrag zur Toxizität gegenüber aquatischen Invertebraten (Liess et al. 2021). Dabei traten die Stoffe Thiacloprid und Clothianidin am häufigsten in Konzentrationen oberhalb der jeweiligen RAK auf. Auch Imidacloprid, Thiamethoxam und Acetamiprid finden sich unter den 20 PSM mit den häufigsten RAK-Überschreitungen.

Aufgrund des hohen Risikos wurden die Zulassungen für Freilandanwendungen für Clothianidin, Imidacloprid und Thiamethoxam zum 18.09.2018 durch die Europäische Kommission widerrufen, die Aufbrauchfrist endete am 19.12.2018 (Europäische Kommission 2018a, b, c). Der Widerruf der Zulassung von Thiacloprid folgte zum 03.08.2020 mit einer Aufbrauchfrist bis zum 03.02.2021 (Europäische Kommission 2020). Acetamiprid ist aktuell der einzige in Deutschland für Freilandanwendungen noch zugelassene Wirkstoff aus der Gruppe der

Neonicotinoide. Um zu ermitteln, welche Auswirkungen die Verbote auf die Belastung und das Risiko durch Neonicotinoide in kleinen Fließgewässern haben, wurden die Veränderungen der Konzentrationen zwischen 2018 und 2021 untersucht. Auf Basis von zehn landwirtschaftlichen Messstellen, welche entweder 2018 und 2021 (n = 4), 2019 und 2021 (n = 3) oder 2018, 2019 und 2021 (n = 3) beprobt wurden, sollen folgende Fragen beantwortet werden: Lassen sich im Jahr 2021 geringere Neonicotinoidkonzentrationen als während der Pilotphase 2018/2019 finden? Welche Ersatzstoffe treten anstelle der Neonicotinoide und geht mit diesen ein niedrigeres Risikopotential einher?

Bei den nicht mehr zugelassenen PSM-Wirkstoffen Clothianidin, Imidacloprid, Thiamethoxam und Thiacloprid ist eine Abnahme der Nachweishäufigkeiten zwischen 2018 und 2021 bzw. zwischen 2019 und 2021 zu erkennen (Abbildung 65). Der stärkste Rückgang ist in den ereignisbasierten Proben zu verzeichnen. Zwischen 2018 und 2019 nehmen trotz Zulassungswiderruf die Nachweishäufigkeiten von Imidacloprid (Schöpfproben) und Thiamethoxam (Schöpf- und ereignisbasierten Proben) zu. Acetamiprid, als einziges noch zugelassenes Neonicotinoid, zeigt insbesondere in den ereignisbasierten Proben einen Anstieg der Nachweise.

Abbildung 65: Nachweishäufigkeiten der Neonicotinoide in Schöpf- und ereignisbasierten Proben in den Jahren 2018, 2019 und 2021. In dunkelblau/-rot ist angezeigt, wenn der Wirkstoff nicht mehr zugelassen war.



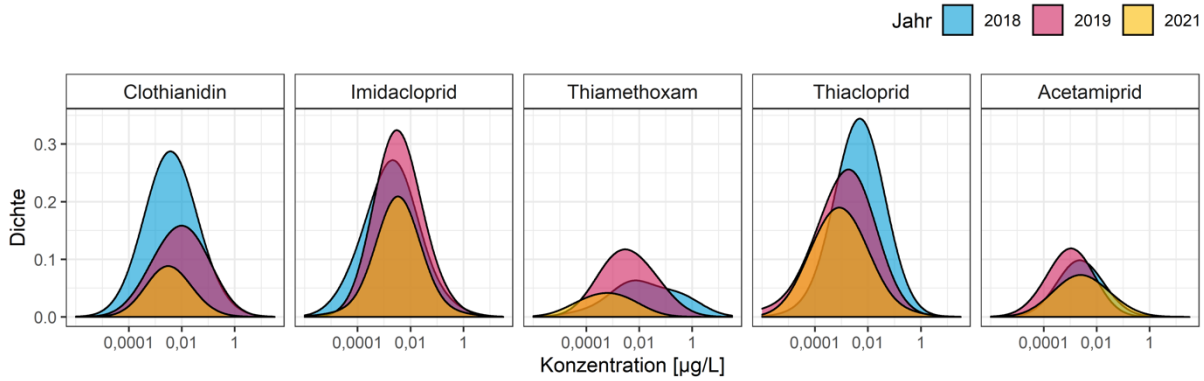
Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ

Die gemessenen Konzentrationen der seit Ende 2018 nicht mehr zugelassenen PSM-Wirkstoffe Clothianidin, Imidacloprid und Thiamethoxam nehmen zwischen 2018 bzw. 2019 und 2021 im Mittel um den Faktor 10, 2 und 118 ab (Abbildung 66). Die Veränderungen an den jeweiligen Messstellen variieren dabei zwischen −0,0355 bis +0,0017 µg/L für Clothianidin, −0,0435 bis +0,0177 µg/L für Imidacloprid und −0,0853 bis +0,0002 µg/L für Thiamethoxam. Die Konzentrationen von Thiacloprid, welches seit Beginn 2021 nicht mehr im Freiland angewendet

werden darf, gingen im Vergleich zu 2018 bzw. 2019 um den Faktor 1,6 (−0,0149 bis +0,0090 µg/L) zurück. Die Acetamipridkonzentrationen stiegen hingegen im selben Zeitraum um den Faktor 2,7 (−0,0014 bis +0,0048 µg/L).

Bei den Peaks der Häufigkeitsverteilungen zeigt sich bei Thiamethoxam und Thiacloprid eine deutliche Verschiebung hin zu niedrigeren Konzentrationen (Abbildung 66). Im Unterschied dazu ist bei Clothianidin und Imidacloprid, trotz Abnahme der mittleren Konzentrationen, keine Verschiebung der Peaks in den Konzentrationsverteilungen zu erkennen. Dies kann möglicherweise durch die deutlich höhere Halbwertszeit im Boden (Clothianidin 121 Tage und Imidacloprid 174 Tage gegenüber Thiamethoxam 39 Tage und Thiacloprid 8 Tage) (Lewis et al. 2016) erklärt werden, weshalb sich die Stoffe durch wiederholte Anwendungen auf landwirtschaftlichen Flächen akkumulieren und auch nach dem Verbot weiter in größeren Mengen ausgetragen werden können.

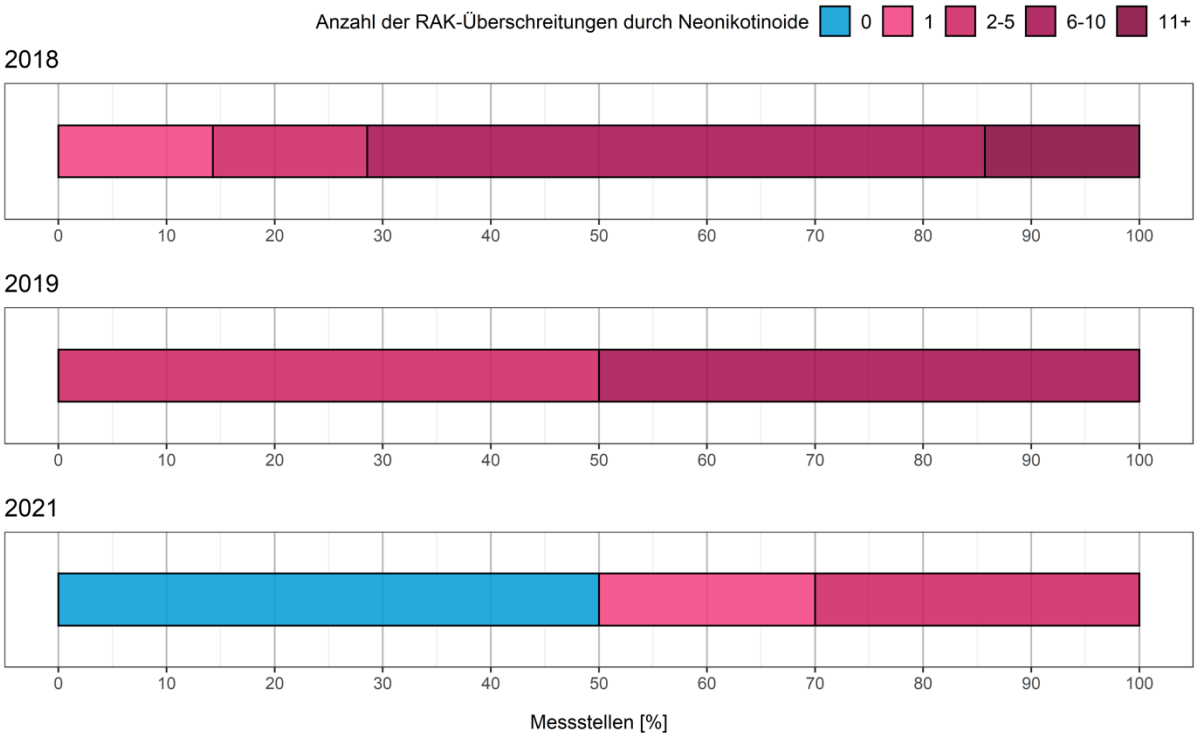
Abbildung 66: Verteilung der Neonicotinoidkonzentrationen in den Jahren 2018, 2019, 2021



Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ

Mit den zumeist abnehmenden Konzentrationen reduziert sich auch die Anzahl der Messstellen, bei denen RAK-Überschreitungen durch Neonicotinoide festgestellt wurden. 2018 und 2019 traten an allen zehn untersuchten Stellen mindestens eine RAK-Überschreitung während der Messperiode auf (Abbildung 67). So wurden im Jahr 2018 an über 70 % der Messstellen 6 oder mehr Überschreitungen festgestellt. 2019 ging dieser Anteil auf 50 % zurück. Die Überschreitungen gehen größtenteils auf die Stoffe Thiacloprid und Clothianidin zurück. Nur Acetamiprid lag in allen Proben unterhalb des Grenzwertes. 2021 wurden an 50 % der Messstellen keine RAK-Überschreitung durch Neonicotinoide festgestellt. 20 % der Stellen wiesen eine und 30 % zwei bis fünf Überschreitungen auf. Die Acetamipridkonzentrationen lagen 2021 an zwei Messstellen erstmals oberhalb der RAK. In der Folge der Verbote von Freilandanwendungen der Neonicotinoide Clothianidin, Imidacloprid, Thiamethoxam und Thiacloprid konnten an den untersuchten Messstellen ein Rückgang der Nachweishäufigkeiten sowie eine Abnahme der Konzentrationen beobachtet werden. Bei den ereignisbasierten Proben ist dieser Effekt am stärksten ausgeprägt, sodass vor allem Konzentrationsspitzen gemindert werden. Dies lässt sich auf einen verringerten Eintrag über Oberflächenabfluss zurückführen, welcher infolge von Regenereignissen den wesentlichen Eintragspfad ausmacht (Bonmatin et al. 2015, Morrissey et al. 2015, Pietrzak et al. 2020). Bei den Schöpfproben hingegen nehmen Nachweishäufigkeiten und Konzentrationen langsamer ab. Insbesondere für Imidacloprid und Thiamethoxam zeigt sich eine zeitliche verzögerte Reaktion auf die Verbote. Es kann angenommen werden, dass sich die PSM durch die mehrjährige Anwendung im Boden angereichert haben (Bonmatin et al. 2015, Goulson 2013, Hladik et al. 2018) und weiterhin sukzessive über Drainagen oder Grundwasser eingetragen werden (Bonmatin et al. 2015, Goulson 2013, Morrissey et al. 2015, Pietryzak et al. 2020).

Abbildung 67: Anteil der RAK-Überschreitungen durch Neonicotinoide pro Messstelle nach Jahr



Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ

Trotz der Abnahme wurden Neonicotinoide noch in ökologisch relevanten Konzentrationen gefunden. So konnten weiterhin RAK-Überschreitungen durch Clothianidin, Imidacloprid und Thiacloprid festgestellt werden. Während der Messperiode 2021 machten Neonicotinoide noch an etwa einem Drittel der Messstellen die Spitzenbelastung (TU_{max}, vgl. Liess et al. 2021) aus. Durch das Zusammenwirken mit anderen Umweltstressoren (Liess et al. 2021) oder aufgrund erhöhter Mischungstoxizität (Weisner et al. 2021) ist zudem auch bei niedrigeren Konzentrationen von einem weiterhin bestehenden Risiko für PSM-sensitive Arten auszugehen.

Infolge des Verbotes der Neonicotinoide ist davon auszugehen, dass verstärkt Ersatzprodukte eingesetzt werden. Als mögliche insektizide Ersatzstoffe kommen insbesondere Chlorantraniliprol, Cyantraniliprol, Pirimicarb sowie Wirkstoffe aus der Gruppe der Pyrethroide in Frage. Die Nachweishäufigkeiten und Konzentrationen von Chlorantraniliprol und Pirimicarb, welche bereits während der Pilotphase 2018 und 2019 gemessen wurden, zeigten an den 2021 beprobten Gewässern keine Zunahme. Für Cyantraniliprol liegen keine Vergleichsmessungen vor. Bei der Spitzenbelastung (TU_{max}) spielen die drei Insektizide bislang eine untergeordnete Rolle (2 Messstellen mit TU_{max} durch Pirimicarb). Auf Basis der steigenden Absatzmengen und der in den Gewässern auftretenden Konzentrationen wird hingegen den Pyrethroiden eine zunehmende Relevanz zugemessen (siehe Kapitel 3.2.1.2).

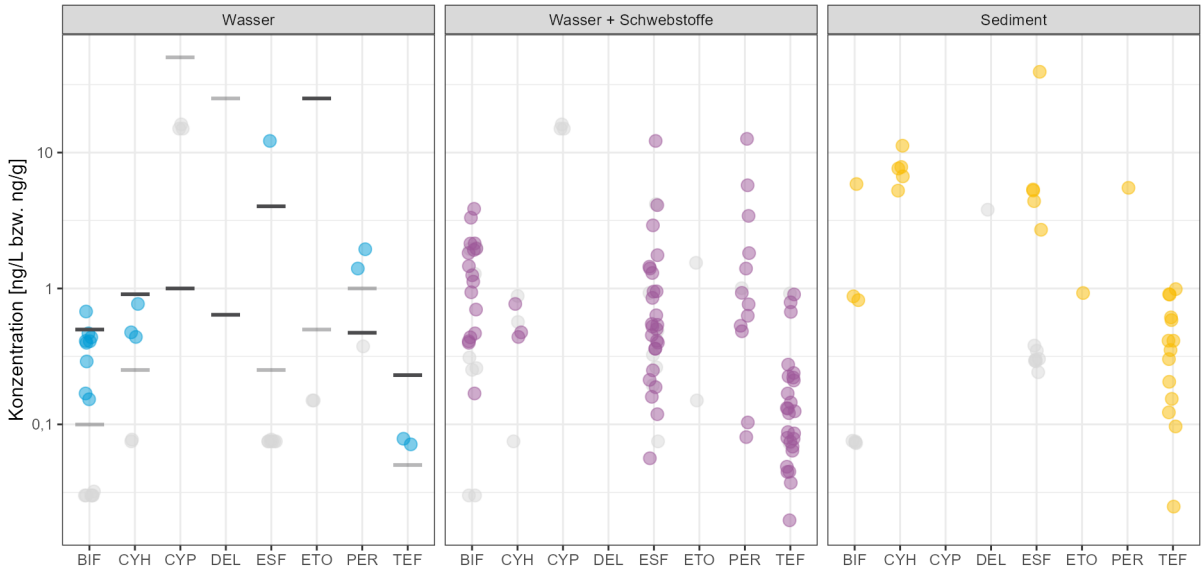
3.2.1.2 Pyrethroidbelastung

Um die Exposition und das Risiko durch Pyrethroide abzuschätzen, wurden im Rahmen des vorliegenden Projektes erstmalig Pyrethroid-Konzentrationen in Wasser-, Schwebstoff- und Sedimentproben untersucht (siehe Kapitel 3.1.3).

In den filtrierten Wasserproben wurden die Stoffe Bifenthrin, lambda-Cyhalothrin, Cypermethrin, Esfenvalerat, Etofenprox, Permethrin und Tefluthrin detektiert (Abbildung 68). Dabei wurden die RAK/PNEC-Werte für Bifenthrin, Cypermethrin, Esfenvalerat und Permethrin überschritten. Zusätzlich wurden in den Schwebstoffproben insbesondere Bifenthrin,

Esfenvalerat, Permethrin und Tefluthrin häufig gefunden. Überschreitungen der RAK/PNEC-Werte in den Wasserproben inklusive der Schwebstoffe gab es für Bifenthrin, Cypermethrin, Esfenvalerat, Permethrin und Tefluthrin. In den Sedimentproben konnten Bifenthrin, lambda-Cyhalothrin, Esfenvalerat, Permethrin und Tefluthrin nachgewiesen werden.

Abbildung 68: Pyrethroid-Konzentrationen in Wasser, Suspension (Wasser inkl. Schwebstoffe) und Sediment. Die schwarzen Linien markieren die RAK (bzw. PNEC für das Biozid Permethrin). Die grauen Linien markieren die LOQ der Wasserkonzentrationen. Konzentrationen < LOQ sind in grau dargestellt.



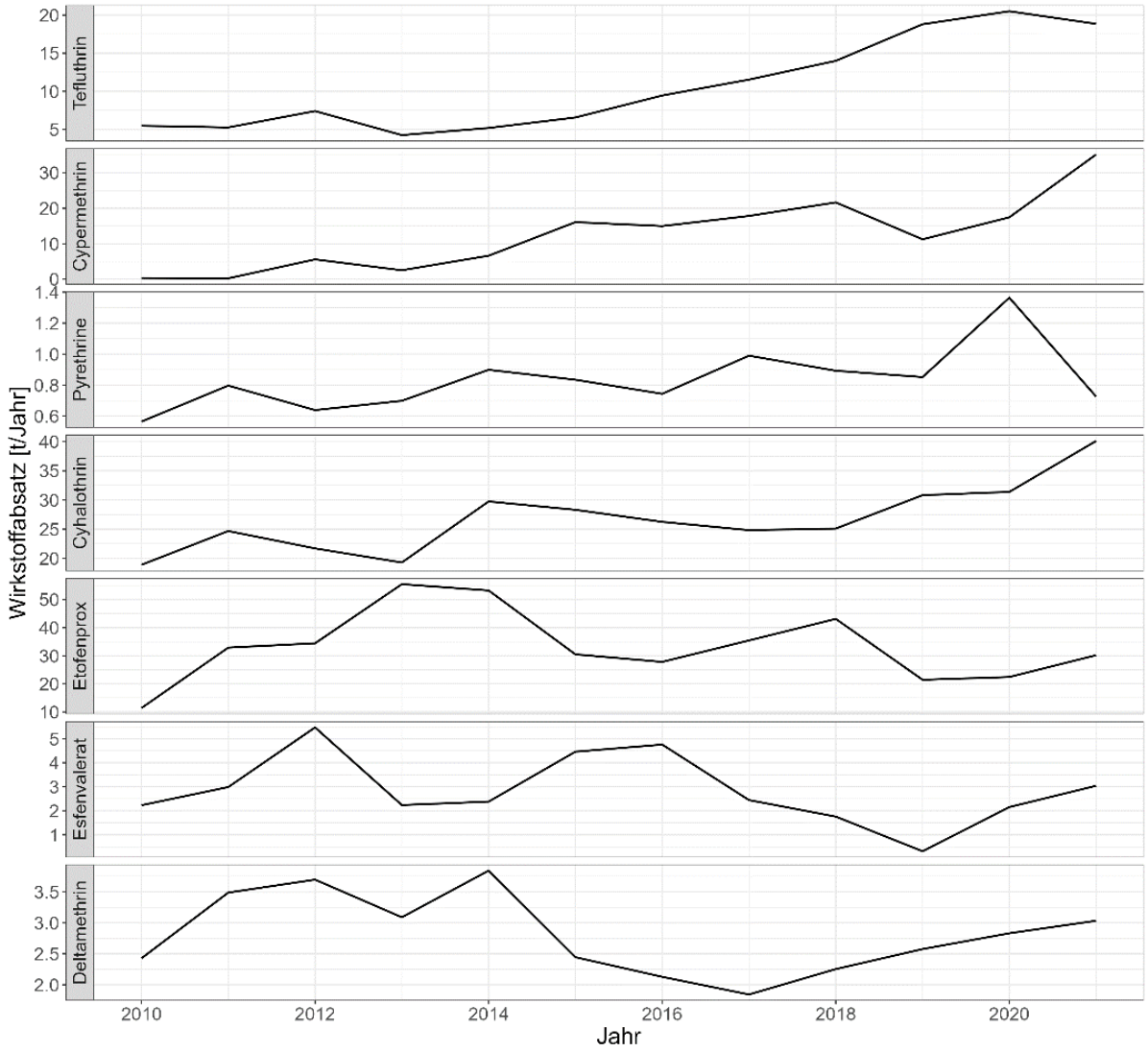
BIF = Bifenthrin, CYH = lambda-Cyhalothrin, CYP = Cypermethrin, DEL = Deltamethrin, ESF = Esfenvalerat, ETO = Etofenprox, PER = Permethrin, TEF = Tefluthrin, Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ

Die Analysen zeigen, dass die Pyrethroide in Schwebstoffen und Sediment gegenüber den im Wasser gelösten Pyrethroiden in höherer Menge vorhanden sind. Erste Auswertungen der Zusammenhänge zwischen der potentiellen Pyrethroid-Toxizität und dem $SPEAR_{pesticides}$-Indikator deuten darauf hin, dass es aufgrund der geringeren Bioverfügbarkeit allerdings keinen deutlichen Effekt der partikulär gebundenen Pyrethroide auf das Makrozoobenthos gibt. Auch Toxizitätstest von Rasmussen et al. (2016), Schulz & Liess (2001) und Yang et al. (2006) belegen, dass die Bioverfügbarkeit von Pyrethroiden im Wasser durch Schwebstoffe stark reduziert wird und somit vor allem die Wasserkonzentrationen effektrelevant sind.

Ein Vergleich der mittels Sorbstars gemessenen Pyrethroidkonzentrationen in den Jahren 2018, 2019 und 2021 ist aufgrund der häufigen Unterschreitung der Bestimmungs- und Nachweisgrenzen nicht möglich. Einen Hinweis auf die Entwicklung von Eintrag und Exposition von Pyrethroiden in Gewässern bieten aber die jährlichen PSM-Absatzdaten des BVL (BVL 2022) (Abbildung 69). Der Inlandsabsatz von lambda-Cyhalothrin, Pyrethrinen, Cypermethrin und Tefluthrin hat sich seit 2010 kontinuierlich erhöht. Bei den Wirkstoffen Deltamethrin, Esfenvalerat und Etofenprox ist seit etwa 2019, mit dem Verbot der Neonicotinoide, wieder eine leichte Zunahme erkennbar. Dementsprechend wird davon ausgegangen, dass die Pyrethroide in Zukunft eine zunehmend relevante Rolle hinsichtlich des Risikos für Gewässerorganismen einnehmen werden. In der Monitoringkampagne 2021 machten Pyrethroide an der Hälfte der Stellen die Spitzenbelastung TU_{max} aus und ersetzten damit gegenüber 2018/2019 die Neonicotinoide als Haupt-Toxizitätstreiber. Unter Einbezug der gelösten Pyrethroide unterscheidet sich die Toxizität der Proben aus der Monitoringkampagne 2021 nicht signifikant im Vergleich zu 2018/2019. Somit kann, auf der Basis der bisherigen Monitoringdaten, weder

eine Verbesserung noch eine Verschlechterung des ökologischen Gewässerzustandes durch die Verminderung der Neonicotinoidbelastung und dem verstärkten Einsatz von Pyrethroiden festgestellt werden.

Abbildung 69: Entwicklung des Inlandabsatzes von Pyrethroid-Wirkstoffen seit 2010



Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ, Datengrundlage: BVL 2022

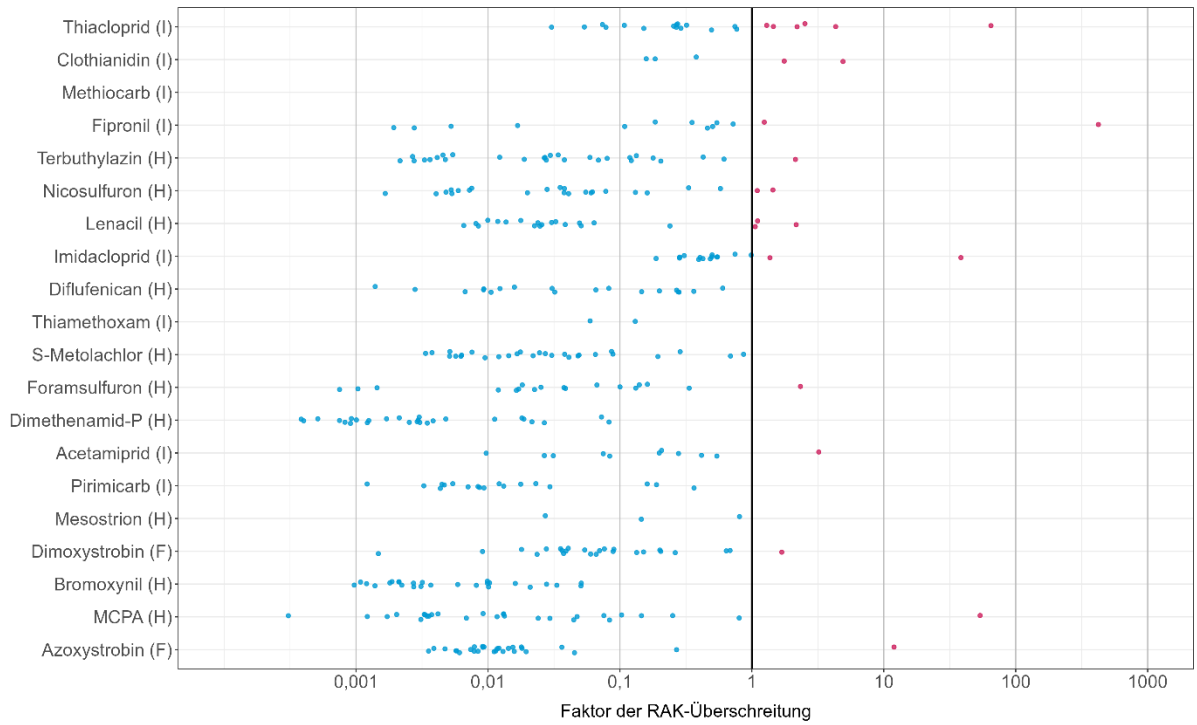
3.2.1.3 Grenzwertüberschreitungen

Im Kleingewässermonitoring 2018 und 2019 wurden an über 80 % der Messstellen Überschreitungen der RAK-Werte festgestellt (Liess et al. 2021). Ein Vergleich mit den PSM-Messungen aus dem Jahr 2021 zeigt einen Rückgang dieser Überschreitungen. In den 28 ereignisbezogenen Proben an den landwirtschaftlich geprägten Messstellen gab es 2021 insgesamt 27 RAK-Überschreitungen (im Mittel 0,96 Überschreitungen pro Probe; Pyrethroide sind für den Vergleich ausgenommen, da 2018/2019 nicht gemessen). Während in der Pilotphase 2018/2019 noch 60 % der Proben mindestens eine RAK-Überschreitung aufwiesen, reduzierte sich 2021 der Anteil auf 46 %. Bei den 49 Schöpfproben kam es 2021 zu 8 RAK-Überschreitungen (im Mittel 0,16 Überschreitungen pro Probe). Der Anteil der Proben mit mindestens einer RAK-Überschreitung hat sich von 25 % (2018/2019) auf 12 % (2021) reduziert. Insgesamt wurden an 80 % der Messstellen mindestens eine RAK-Überschreitung festgestellt (im Mittel 3,5 Überschreitungen pro Messstelle). Der Rückgang der RAK-

Überschreitungen beruht insbesondere auf der Abnahme der Neonicotinoidkonzentrationen (vgl. Kapitel 3.2.1.1). Eine Betrachtung der Entwicklungen der RAK-Überschreitungen durch Pyrethroide ist aufgrund fehlender Vergleichswerte für 2018/2019 zwar nicht möglich. Die 2021 gemessenen RAK-Überschreitungen von Bifenthrin, Cypermethrin und Esfenvalerat und die Zunahme des Pyrethroid-Absatzes deuten jedoch darauf hin, dass diese Stoffgruppe nun vermehrt zu RAK-Überschreitungen führen wird, was aktuell durch weitere Detailauswertungen geprüft wird (vgl. Kapitel 3.2.1.2)

Für acht der 20 PSM-Wirkstoffe, welche 2018/2019 am häufigsten RAK-Überschreitungen aufwiesen, konnten 2021 keine Überschreitungen mehr festgestellt werden (Abbildung 70). Dies betrifft die Insektizide Methiocarb*, Thiamethoxam* und Pirimicarb sowie die Herbizide Diflufenican, S-Metolachlor, Dimethenamid-P, Mesotrion und Bromoxynil. Relevant hinsichtlich der RAK-Überschreitungen sind weiterhin die Insektizide Thiacloprid*, Clothianidin*, Imidacloprid* und Fipronil* sowie die Herbizide Nicosulfuron und Lenacil (* keine Zulassung im Untersuchungszeitraum).

Abbildung 70: Faktoren der RAK-Überschreitung ausgewählter PSM-Wirkstoffe in den Proben der Monitoringkampagne 2021. Die Stoffauswahl umfasst die PSM mit den meisten RAK-Überschreitungen während der Pilotphase 2018/2019.

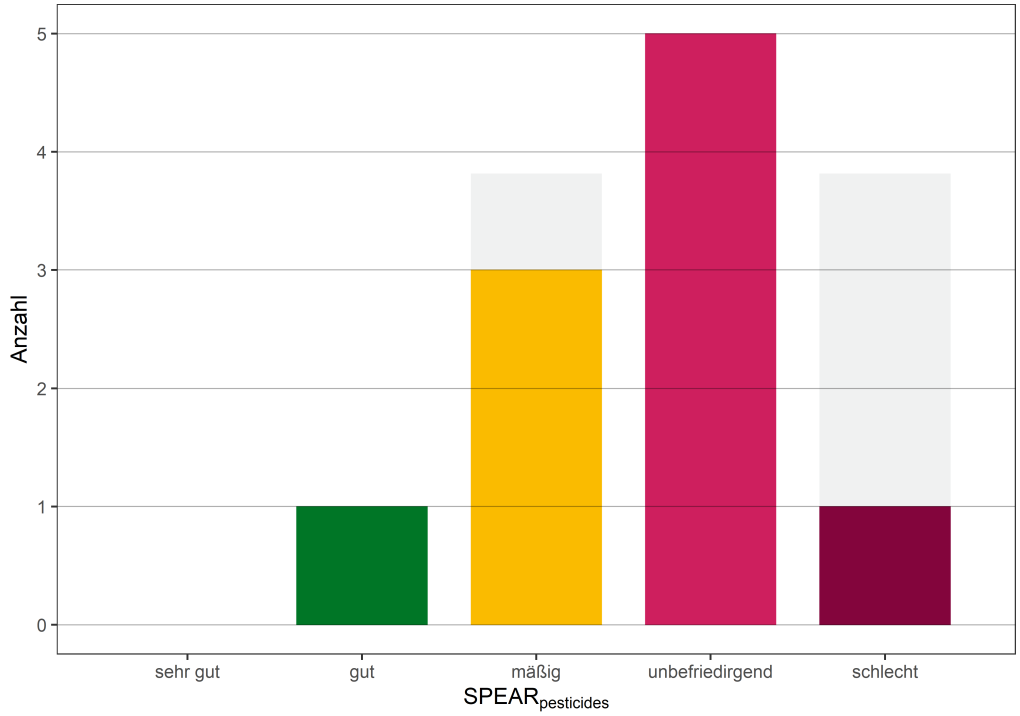


Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

3.2.2 Biologischer Zustand

Zur Effektbewertung der PSM-Belastung im Jahr 2021 auf die Makroinvertebratengemeinschaft wurde der Indikator $SPEAR_{pesticides}$ berechnet (Abbildung 71). Bezogen auf das Vorkommen PSM-empfindlicher Arten liegt eine der Messstellen im „guten“ Bereich. Die übrigen Messstellen liegen in den Bereichen „mäßig“ (n = 3), „unbefriedigend“ (n = 5) oder „schlecht“ (n = 1). Vier der 14 Gewässerabschnitte wiesen vor den Beprobungen Anfang Juni aufgrund von Trockenheit eine sehr geringe Fließgeschwindigkeit (< 0,05 m/s) auf oder waren ausgetrocknet und wurden daher von der biologischen Auswertung ausgeschlossen.

Abbildung 71: Verteilung der $SPEAR_{pesticides}$-Klassen der in 2021 beprobten Fließgewässerabschnitte. 4 der 14 Messstellen (hellgrau) wurden aufgrund von Austrocknung oder geringer Fließgeschwindigkeit im Zeitraum vor der MZB-Beprobung von der Auswertung ausgeschlossen.



Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ

4 Gekoppelte Analyse von PSM-Anwendungsdaten und gemessenen PSM-Wirkstoffkonzentrationen

4.1 Hintergrund

Untersuchungen zum Verhalten und Verbleib von PSM in der Umwelt sind ohne detaillierte Informationen zu PSM-Anwendungen stark limitiert (Mesnage et al. 2021, vgl. Kapitel 2.2.1). Zwar veröffentlicht das Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) jährlich die Absatzmengen angewandter PSM. Wo jedoch wann und wie viel ausgebracht wird, wurde bisher der Öffentlichkeit nicht zugänglich gemacht, auch wenn landwirtschaftliche Betriebe dies nach Maßgabe des Pflanzenschutzgesetzes (§ 11 PflSchG) dokumentieren.

Im Sommer 2021 entschied der Verwaltungsgerichtshof Mannheim auf eine Klage des Naturschutzbundes (NABU) Baden-Württemberg und des Zweckverbands Landeswasserversorgung (LW) hin, dass die Daten über ausgebrachte PSM auf Anfrage verfügbar gemacht werden müssen. Auf dieser Grundlage forderte der NABU Deutschland von den verantwortlichen Behörden der Bundesländer die Erhebung und Übermittlung der PSM-Anwendungsdaten für die landwirtschaftlichen Flächen flussaufwärts der im KgM in 2018, 2019 und 2021 untersuchten Gewässermessstellen, mit dem Ziel, sie dem vorliegenden Vorhaben zur wissenschaftlichen Auswertung zur Verfügung zu stellen. Daten aus 11 von 12 beteiligten Bundesländern bzw. 115 von 140 untersuchten Messstellen wurden für das Vorhaben vom NABU bereitgestellt.

Da die Verfügbarkeit von PSM-Anwendungsdaten aus dem Zeitraum des KgM zum Zeitpunkt der ursprünglichen Projektplanung nicht absehbar war und die umfangreichen Daten analog in Papierform bzw. im PDF-Format erhoben und übermittelt wurden, konnte im laufenden Vorhaben nur ein Teil der Daten digital aufbereitet und erste grundsätzliche Analysen erprobt werden. In einer Machbarkeitsstudie wurde eine gekoppelte Analyse der PSM-Anwendungsdaten mit den im KgM gemessenen PSM-Rückständen durchgeführt. Es wurde untersucht, inwieweit detaillierte Informationen zum Zeitpunkt, Ort und Umfang von PSM-Anwendungen die Wirkstoffkonzentrationen in benachbarten Fließgewässern erklären können und welche Faktoren (Einzugsgebietscharakteristika, Stoffeigenschaften) den Eintrag beeinflussen. So wurden außerdem Mängel in den zur Risikobewertung genutzten Expositionsmodellen identifiziert, welche in der Realität zur Überschreitung der vorhergesagten Gewässerkonzentrationen führen können. Die Dokumentation zur Anwendung von PSM gemäß §11 PflSchG umfasst keine Verwendung gebeizten Saatgutes, da diese nicht als PSM-Anwendung gilt. Auch Angaben zu den bei der Applikation umgesetzten Risikomanagementmaßnahmen müssen nicht dokumentiert werden. So ist zwar grundsätzlich davon auszugehen, dass die mit der Zulassung des jeweiligen PSM verknüpften Anwendungsbestimmungen eingehalten wurden, allerdings lässt sich den Daten beispielsweise nicht entnehmen, ob auf Flächen in Nachbarschaft zum Gewässer oder zufließenden Gräben ein bewachsener Randstreifen angelegt war, oder ob dieser nicht vorhanden war, weil die Fläche z.B. im Mulchsaatverfahren bewirtschaftet wurde.

4.2 Digitalisierung und Aufbereitung der PSM-Anwendungsdaten

Die Anwendungsaufzeichnungen umfassen alle PSM-Anwendungen im unmittelbaren Einflusskorridor der Messstellen (3 km flussaufwärts, 500 m oder bis zur Einzugsgebietsgrenze zu beiden Gewässerseiten, s. Beispiel in Abbildung 72). Für die Machbarkeitsstudie wurden 12 Messstellen ausgewählt. Es wurden nur Messstellen in die Auswahl einbezogen, für die sowohl Anwendungsdaten als auch Katasterdaten für die Verortung der Flächen vorlagen. Die Auswahl

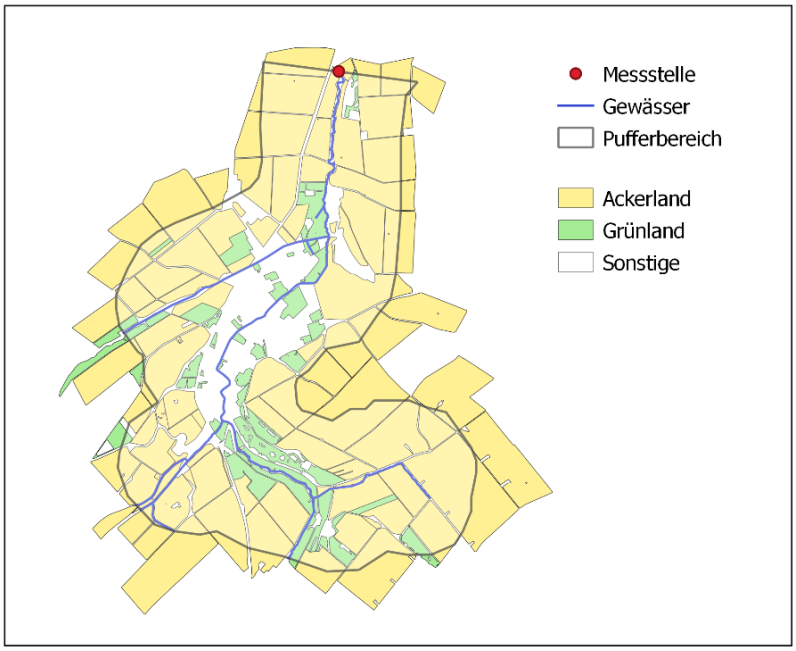
der Messtellen erfolgte anhand der im KgM festgestellten Belastungssituation und verschiedener Einzugsgebietsparameter. Hierfür wurden folgende Kriterien definiert:

1. Mindestens 3 ereignisbasierte Probenahmen vorhanden
2. Geringe Konzentration von Abwassermarkern
3. Eine möglichste große Abdeckung des gesamten Einzugsgebietes durch die PSM-Anwendungsdaten (>25%)

Die Stellen wurden darüber hinaus so ausgewählt, dass ein möglichst großer Gradient an PSM-Belastung abgedeckt wird. Die 12 ausgewählten Messstellen liegen in den Bundesländern Hessen, Nordrhein-Westfalen, Sachsen und Thüringen.

Zur Weiterverarbeitung wurden die Daten zunächst in eine digitale Datenbank überführt. Hierbei wurden Angaben zu Produkt, Anwendungsdatum, Anwendungsmenge, behandelter Fläche, behandelter Kultur sowie der Feldblock bzw. das Flurstück erfasst. Die Verortung der Flächen erfolgte über die von den Bundesländern bereitgestellten Feldblock- bzw. Flurstückkataster (HVBG 2022[39], Landwirtschaftskammer NRW 2022[40], SMEKUL Sachsen 2022[41], TLLLR 2022[42]). Im nächsten Schritt wurden die im PSM enthaltenen Wirkstoffe und Wirkstoffmengen aus Daten der Zulassungsdatenbank des BVL oder der Hersteller ergänzt. Zusätzlich wurden die Distanzen der behandelten Flächen zum Gewässer bzw. zur Messstelle mittels GIS abgeleitet und aggregiert.

Abbildung 72: Ackerflächen im Einflusskorridor einer Messstelle – Beispiel. Der Einflusskorridor erstreckt sich 3 km flussaufwärts der Messstelle, 500 m oder bis zur Einzugsgebietsgrenze zu beiden Gewässerseiten.



Die Kategorie „Sonstige“ umfasst Wald- und urbane Flächen. Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ, Datengrundlage: Landwirtschaftskammer NRW (2022)

[39] HVBG (Hessische Verwaltung für Bodenmanagement und Geoinformation) (2022): Flurstücke in Hessen (Stand: 01.08.2022)

[40] Landwirtschaftskammer NRW (2022): Feldblöcke in Nordrhein-Westfalen (Stand: 03.11.2022). Datenlizenz Deutschland - Namensnennung - Version 2.0 (www.govdata.de/dl-de/by-2-0)

[41] SMEKUL Sachsen (Sächsisches Staatsministerium für Energie, Klimaschutz, Umwelt und Landwirtschaft) (2022): Feldblöcke in Sachsen (Stand: 1.11.2022)

[42] TLLLR (Thüringer Landesamt für Landwirtschaft und Ländlichen Raum) (2022): Feldblöcke in Thüringen (Stand: 02.11.2022). GDI-Th – Datenlizenz Deutschland - Namensnennung - Version 2.0

Die Einflusskorridore der 12 Messstellen umfassen 347 Ackerflächen (≙ 102 bis 619 ha Ackerland pro Messstelle), auf denen mindestens eine PSM-Anwendung stattfand. 96% der Flächen (86% bis 100% pro Messstelle) waren mittels der Feldblock-/Flurstückskataster verortbar. Die Abdeckung der Einzugsgebiete durch die Einflusskorridore beträgt 26% bis 80%.

In den jeweiligen Kalenderjahren der Probenahmen wurden dort insgesamt 305 unterschiedliche Produkte mit 152 unterschiedlichen Wirkstoffen eingesetzt. 57 dieser Wirkstoffe wurden im KgM analysiert. Diese umfassen 21 Fungizide, 30 Herbizide und 6 Insektizide.

Innerhalb der jeweiligen Einflusskorridore fanden im Mittel 106 (9 – 338) Anwendungen mit Fungiziden, 91 (13 – 230) Anwendungen mit Herbiziden und 12 (2 – 37) Anwendungen mit Insektiziden statt. Dabei wurden im Mittel 71,7 kg (5,3 – 260 kg) Fungizide, 161,0 kg (3,8 – 674 kg) Herbizide und 6,0 (0,2 – 27 kg) Insektizide ausgebracht. Die am häufigsten ausgebrachten Fungizide waren Tebuconazol, Epoxiconazol und Azoxystrobin. Bei den Herbiziden wurden Florasulam, Diflufenican sowie Flufenacet und bei den Insektiziden Thiacloprid, Pirimicarb sowie Chlorantraniliprole am häufigsten eingesetzt. Die meisten unterschiedlichen Wirkstoffe wurden in Weizen eingesetzt (n = 36). Dahinter folgen Gerste (n = 31) und Raps (n = 25). Die Hauptanwendungsperiode aller PSM erstreckt sich über die Monate April und Mai und wurde damit durch die im KgM gewählten Untersuchungszeiträume von April bis Juli abgedeckt. Eine Übersicht der Aufwandmengen, behandelten Fläche im Einflusskorridor und Anwendungshäufigkeit findet sich in Tabelle 51 im Anhang. In Tabelle 52 im Anhang sind die PSM-Anwendungen nach Kultur aufgeschlüsselt.

4.3 Zusammenhang zwischen PSM-Anwendungen und Wirkstoffkonzentrationen im Gewässer

4.3.1 Nachweise zuvor angewendeter Wirkstoffe

Die folgenden Auswertungen beziehen sich nur auf das KgM-Wirkstoffspektrum (57 Wirkstoffe, die im Rahmen des KgM chemisch analysiert wurden).

Pro Messstelle wurden 9 – 41 Stoffe des KgM-Wirkstoffspektrums ausgebracht. 85% davon konnten im KgM an den jeweiligen Messstellen in den Wasserproben detektiert werden. Stoffe, welche trotz Applikation häufig nicht detektiert wurden, sind Metribuzin, Kresoxim-methyl, Aclonifen, Difenoconazol, Cyprodinil, Pyraclostrobin und Bentazon. Diese wurden allerdings nur selten (höchstens 3-mal) oder in vergleichsweise geringen Mengen (bis maximal 5,8 kg) im Einflusskorridor der jeweiligen Stelle ausgebracht. Eine Ausnahme mit Anwendungsmengen bis zu 39,3 kg bildet Aclonifen, welches jedoch als nicht-mobil (K_{foc} = 7126) klassifiziert wird und Nachweise in wässrigen Proben daher nicht erwartet werden (Lewis et al. 2016).

Gleichzeitig wurden an jeder Messstelle im Mittel 33 Wirkstoffe detektiert, die im Jahr des Monitorings nicht im Einflusskorridor angewendet wurden. Diese umfassen insbesondere die Stoffe Fipronil, Flurtamon, Imidacloprid, Isoproturon, Metazachlor, Propyzamid und Clothianidin. Die Nachweise der Herbizide Flurtamon, Isoproturon, Metazachlor und Propyzamid sind vermutlich auf Anwendungen im Herbst des Vorjahres zurückzuführen, was aus Anwendungsaufzeichnungen der Jahre vor den Beprobungen hervorgeht. Daten zu den Vorjahren liegen jedoch nur für fünf der zwölf Stellen vor. Anwendungen der Insektizide Imidacloprid und Clothianidin sind in den Aufzeichnungen nicht enthalten. Da der Wirkstoff Clothianidin gleichzeitig auch ein Metabolit von Thiacloprid ist, könnten die Nachweise zum Teil auch auf dessen Abbau zurückgehen. Beide Stoffe wurden außerdem bis zum Verbot von Freilandanwendungen im Dezember 2018 auch häufig als Saatgutbeizmittel für Zuckerrüben/Futterrüben eingesetzt. Die Verwendung gebeizten Saatgutes gilt nicht als PSM-

Anwendung und muss bisher nicht in den Anwendungsaufzeichnungen erfasst werden. Eine Ausbringung von Imidacloprid und Clothianidin mit dem Saatgut ist daher sehr wahrscheinlich. Zukünftig wäre es wünschenswert, wenn die Aufzeichnungen auch diese Information sowie weitere Ausbringungen von Chemikalien (Düngemittelzusätze) umfassen würden, um den landwirtschaftlichen Einsatz von Wirkstoffen umfassend abzubilden. Darüber hinaus weisen Imidacloprid und Clothianidin, ebenso wie Fipronil, eine hohe Persistenz im Boden (DT_{50} Imidacloprid: 174 d, Clothianidin: 131 d, Fipronil: 65 d, Lewis et al. 2016) auf, wodurch auch Jahre nach der letzten Anwendung noch Einträge in Gewässer erwartbar sind (Hladik et al. 2018). Da alle drei Stoffe auch als Biozid (Fipronil, Clothianidin) und/oder Tierarzneimittel (Fipronil, Imidacloprid) (s. Kapitel 2.2.5) eingesetzt werden, sind auch Einträge aus diesen Quellen möglich.

4.3.2 Fallstudie eines Einzugsgebietes

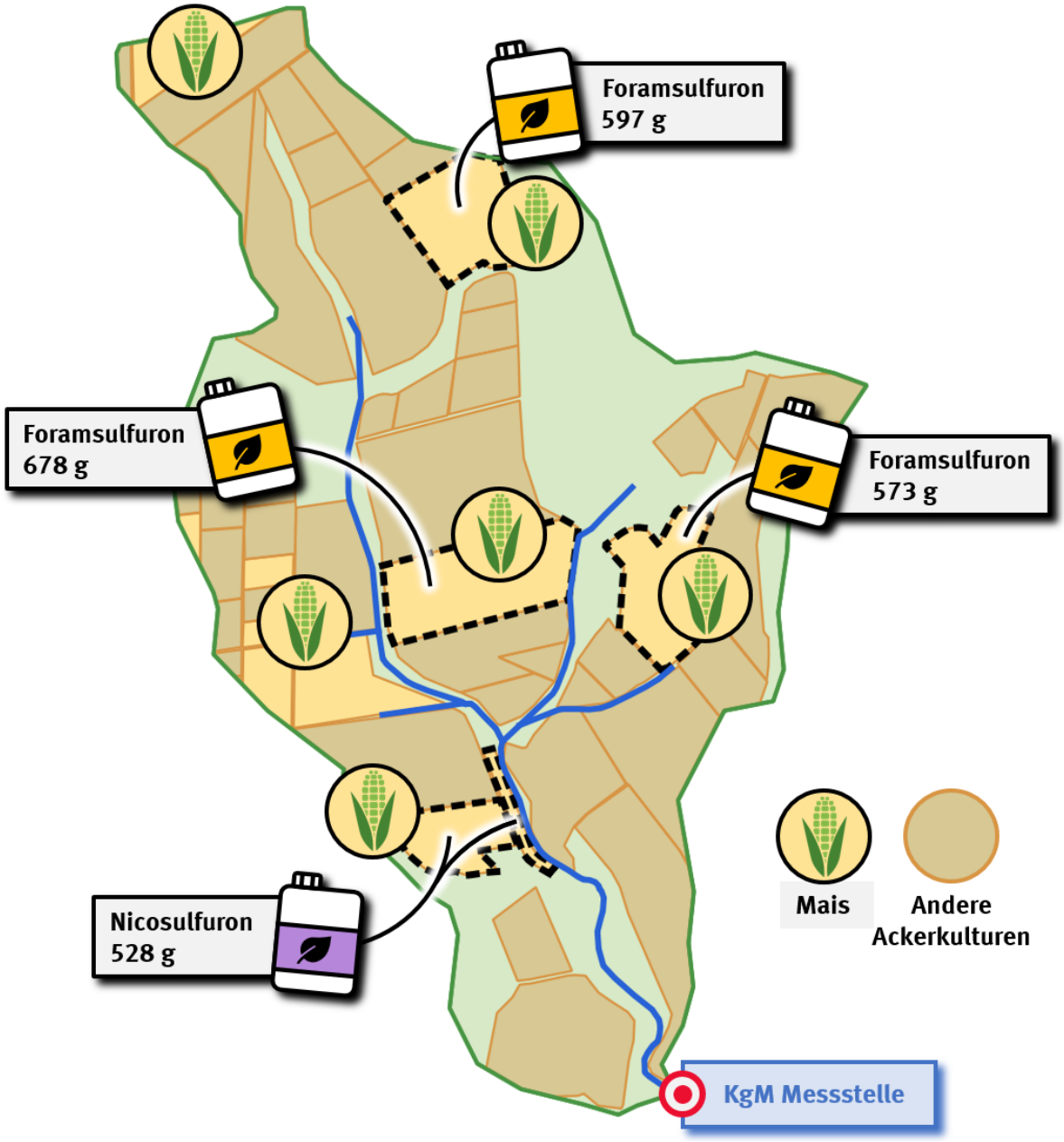
Anhand der Anwendungsdaten lässt sich für einzelne Messtellen, die im Rahmen des Monitorings beprobt wurden, ermitteln, ob ein Zusammenhang zwischen tatsächlicher PSM-Anwendung und gemessenen Wirkstoffrückständen im Gewässer besteht. Dazu wurden beispielhaft für eine landwirtschaftlich geprägte Messstelle sowohl PSM-Anwendungen in der Kultur Mais als auch Monitoringbefunde im Jahr 2019 im Detail analysiert. Zwischen Mai und Juni des Jahres 2019 wurden im Einflusskorridor der gewählten Messstelle sechs unterschiedliche Herbizide mit insgesamt neun Wirkstoffen in der Kultur Mais eingesetzt (s. Tabelle 35). Mittels Analyse von Satellitenbildern aus 2019 wurde abgeleitet, dass, mit Ausnahme eines Teilschlags ganz am Ende des Einzugsgebiets, Anwendungsdaten für alle Maisfelder im hydrologischen Einzugsgebiet vorliegen.

Tabelle 35: Übersicht über angewendete Pflanzenschutzmittel und deren Wirkstoffe für die Kultur Mais im Einflusskorridor der gewählten Messstelle im Jahr 2019

Datum der Anwendung	Angewendetes Pflanzenschutzmittel (Wirkstoffe)
10.05.2019	Successor T (Pethoxamid, Terbuthylazin)
27.05.2019	MaisTer Power (Foramsulfuron, Thiencarbazone, Iodosulfuron)
29.05.2019	MaisTer Power (Foramsulfuron, Thiencarbazone, Iodosulfuron) Aspect (Terbuthylazin, Flufenacet) B235 (Bromoxynil) Nicogan (Nicosulfuron) Successor T (Pethoxamid, Terbuthylazin)
09.06.2019	Calaris (Mesotrione, Terbuthylazin)

Im Folgenden wird beispielhaft detaillierter auf die Wirkstoffe Nicosulfuron und Foramsulfuron eingegangen, die im Rahmen des Kleingewässermonitorings in den Jahren 2018/19 zu den 20 Substanzen mit den meisten RAK-Überschreitungen gehörten. Die Lage der Felder, die mit Nicosulfuron- oder Foramsulfuron-haltigen PSM behandelt wurden, ist in Abbildung 73 visualisiert. An der gewählten Messstelle erfolgten 2019 insgesamt vier ereignisgesteuerte Probenahmen (20.05., 11.06., 13.06. und 21.06.).

Abbildung 73: Lage der Maisfelder und ausgebrachte Mengen an Nicosulfuron und Foramsulfuron im hydrologischen Einzugsgebiet der Messstelle.



Quelle: eigene Darstellung, Umweltbundesamt – UBA.

Nicosulfuron

Die Ausbringung von Nicosulfuron erfolgte am gleichen Tag auf zwei benachbarten Feldabschnitten, von denen einer unmittelbar am beprobten Gewässer lag. Die ereignisbezogene Probenahme führte in drei Fällen zu Wasserkonzentrationen mit RAK-Überschreitungen (s. Abbildung 74). Dabei wurde die RAK um ein Vielfaches (bis zu Faktor 68) überschritten. Die RAK-Überschreitungen traten erst nach Ausbringung des nicosulfuronhaltigen PSM auf, während in einer ereignisbezogenen Probe vor der Anwendung dieses Produktes kein Nicosulfuron oberhalb der Bestimmungsgrenze gemessen werden konnte (Abbildung 74). Ein kausaler Zusammenhang zwischen der Ausbringung von nicosulfuronhaltigem PSM auf diesen landwirtschaftlichen Flächen mit Maisanbau und dem Auftreten entsprechender Rückstände im Gewässer ist anzunehmen, zumal der betreffende Wirkstoff nur in PSM zum Einsatz kommt und

im Jahr 2019 nur für Anwendungen im Mais zugelassen war. An dieser Stelle kann die Überschreitung der RAK für Nicosulfuron also mit hoher Wahrscheinlichkeit direkt auf diese Anwendungen zurückgeführt werden und der Eintragspfad scheint durch Niederschlag ausgelöst zu werden. Das Produkt Nicogan, das im gewählten Einflusskorridor eingesetzt wurde, ist zum Schutz vor Einträgen über Oberflächenabflüsse mit der Anwendungsbestimmung NW706[43] (20 m bewachsener Randstreifen zur Verringerung des Runoffs) verbunden. Die Anwendungsbestimmung tritt allerdings erst ab einer Hangneigung von >2 % in Kraft (s. Wortlaut in Fußnote). Laut Geodateninformationsportal des betreffenden Bundeslandes haben die Feldabschnitte, die mit dem Produkt Nicogan behandelt wurden, eine geringere Hangneigung. Eine Anwendung des Produkts auf diesen Feldabschnitten ist trotz unmittelbarer Nähe zum Gewässer von einer derartigen Anwendungsbestimmung bzw. dem darin vorgesehenen Risikomanagement ausgenommen. Ob im Zuge der Anwendung dieses Mittels trotzdem bodenschonende Bearbeitung wie Mulchsaat oder Direktsaat zum Einsatz kamen, geht aus den Anwendungsdaten leider nicht hervor, da nur die PSM-Anwendungen keine Details zu Bearbeitungsform oder Risikomanagement dokumentiert werden müssen. Solchen Bearbeitungsformen wird ebenfalls ein Potential zur Minderung von Oberflächenabfluss zugeschrieben wird (s. Wortlaut NW706) und es kann durchaus sein, dass deren positiver Beitrag auf die Gewässerkonzentration schon mit abgebildet wird.

Dieses Beispiel wirft die Frage auf, ob niederschlagsbedingter Austrag von Nicosulfuron wirklich erst bei einer Hangneigung von 2 % auftreten kann bzw. ob eine solche Ausnahme in der Anwendungsbestimmung überhaupt sinnvoll ist. Die Ergebnisse von Vormeier et al. 2023b zeigen, dass durchgehend bewachsene Gewässerrandstreifen einen deutlichen Beitrag zum Erreichen von Reduktionszielen leisten können und die Hangneigung weniger Einfluss auf die Gewässerkonzentrationen zu haben scheint. Im Vergleich sind die Gewässerkonzentrationen für Nicosulfuron (max. 3,4 µg/L) und die Höhe der RAK-Überschreitung (bis Faktor 68) deutlich größer als für Foramsulfuron (Abbildung 74), obwohl die Wirkstoffeigenschaften (Halbwertszeit im Boden, Koc) dieser beiden Wirkstoffe vergleichbar sind. Darüber hinaus wurde im Einzugsgebiet in Summe deutlich weniger Nicosulfuron ausgebracht und wäre die Hangneigung ausschlaggebend müsste ein geringerer Eintrag an Nicosulfuron über Oberflächenabfluss angenommen werden. Auch die Lage der Felder zum Gewässer sind vergleichbar, Teile des Feldes grenzen unmittelbar an den Gewässerlauf an. Betrachtet man zusätzlich noch die im Zulassungsverfahren abgeschätzte erwartete Umweltkonzentration PEC_{Runoff} ohne Abstand (bzw. ohne NW706) zum Gewässer (0,55 µg Nicosulfuron/L), die für Nicogan ermittelt wurde, so wird auch diese um ein Vielfaches (bis zu Faktor 6) in der Realität an dieser Messstelle überschritten. Da das KgM an mehreren Stellen (n=10) Überschreitungen des Nicosulfuron RAKs ermittelt hat, und auch die UQN mehrfach (n=8) überschritten wurden - und damit die Gewässerabschnitte lt. WRRL auf Grund der Nicosulfuronkonzentrationen einen guten Zustand nach WRRL verfehlen - unterstreicht auch diese beispielhafte Analyse einer einzelnen Stelle die Notwendigkeit einer Überprüfung der bestehenden Annahmen bei der Zulassung und Ausnahmen bei der Anwendungsbestimmung von nicosulfuronhaltigen PSM. Darüber hinaus zeigen die Auswertungen der bisher digitalisierten Anwendungsdaten, dass Nicosulfuron auf ca. 40 % aller Maisfelder zum Einsatz kommt (s. Tabelle 52 im Anhang), der hier betrachtete Fall von nur einer Anwendung im Einzugsgebiet wohl eher die Ausnahme abbildet.

[43] NW706 Wortlaut: Zwischen behandelten Flächen mit einer Hangneigung von über 2 % und Oberflächengewässern - ausgenommen nur gelegentlich wasserführender, aber einschließlich periodisch wasserführender - muss ein mit einer geschlossenen Pflanzendecke bewachsener Randstreifen vorhanden sein. Dessen Schutzfunktion darf durch den Einsatz von Arbeitsgeräten nicht beeinträchtigt werden. Er muss eine Mindestbreite von 20 m haben. Dieser Randstreifen ist nicht erforderlich, wenn: - ausreichende Auffangsysteme für das abgeschwemmte Wasser bzw. den abgeschwemmten Boden vorhanden sind, die nicht in ein Oberflächengewässer münden, bzw. mit der Kanalisation verbunden sind oder - die Anwendung im Mulch- oder Direktsaatverfahren erfolgt.

Abbildung 74: Zeitlicher Verlauf der im Einflusskorridor der gewählten Messstelle ausgebrachten Wirkstoffmengen und der in den ereignisbasierten Proben detektierten Gewässerkonzentrationen für die Wirkstoffe Nicosulfuron und Foramsulfuron

Quelle: eigene Darstellung, Umweltbundesamt – UBA.

Foramsulfuron

Im Einflusskorridor der betrachteten Messstelle wurde auf drei Feldern das PSM MaisTer Power mit dem Wirkstoff Foramsulfuron ausgebracht, wobei zwei Felder unmittelbar am beprobten Gewässer bzw. dessen Seitenarmen lagen und sich ein Feld etwas oberhalb des Gewässerverlaufs befand (Abbildung 73). Analog zu Nicosulfuron traten Funde im Gewässer erst nach Ausbringung von Foramsulfuron auf, wobei zwei RAK-Überschreitungen (bis zu Faktor 5) festgestellt wurden (s. Abbildung 74). Auch für das hier eingesetzte Produkt MaisTerPower ist die Anwendungsbestimmung NW706 (Wortlaut siehe Fußnote oben) obligatorisch. Die beiden Maisfelder, die unmittelbar am Gewässer bzw. dessen Seitenarmen lagen, hatten laut Geodateninformationsportal eine Hangneigung >2 %, Risikominderungsmaßnahmen mussten also mit der Verwendung getroffen werden. Diese können entweder ein bewachsener Randstreifen auf dem Acker oder der Einsatz von bodenkonservierender Bearbeitung (Mulchsaat/Direktsaat) bzw. Auffangsysteme für abgeschwemmtes Wasser sein (s. Wortlaut der Anwendungsbestimmung in der Fußnote). Welche Maßnahme an den betreffenden Feldern gewählt wurde ist nicht bekannt und wird auch mit den Anwendungsaufzeichnungen nicht vermerkt. Foramsulfuron ist ebenfalls ein Wirkstoff, der nur in PSM zum Einsatz kommt und im Jahr 2019 nur in Produkten für die Kultur Mais zugelassen war. Funde sind also auf die Verwendung dieses Wirkstoffes als Maisherbizid zurück zu führen. Insgesamt konnte an mehreren Stellen (n=9) im KgM RAK-Überschreitungen durch Foramsulfuron festgestellt werden. Darüber hinaus wurden auch die im Zulassungsverfahren erwarteten Umweltkonzentrationen (PECRunoff) für Oberflächenabfluss überschritten. Diese erwartete Umweltkonzentration nach einem Regenereignis und Oberflächenabfluss wurde zum Zeitpunkt der Zulassung (2015) ohne Risikomanagement für MaisTer Power und Foramsulfuron bei 0,55 µg/L erwartet, unter Einbezug der in NW706 verpflichtenden Maßnahmen wurden nur noch Foramsulfuron Konzentrationen von 0,09 µg/L erwartet. Die an dieser Messstelle gemessenen realen Konzentrationen in den Ereignisproben lagen oberhalb der erwarteten PECRunoff mit

NW706, aber mit maximal 0,17 µg/L auch unterhalb dessen, was in der Zulassung ohne NW706 prognostiziert wurde (Abbildung 74 unten). Die Funde werfen daher die Frage auf, warum das Risikomanagement nach NW706 scheinbar nicht ausreichend wirksam werden kann. Denkbar wäre, dass der 20 m breite, bewachsene Randstreifen (hier im Falle der beiden Felder, auf die Foramsulfuron ausgebracht wurde) nicht die angenommene, ausreichend hohe Rückhaltewirkung hatte und damit das Gewässer nicht effektiv genug vor Einträgen durch Oberflächenabfluss geschützt wurde. Denkbar wäre auch, dass von der Ausnahmeregelung Gebrauch gemacht wurde (s. Wortlaut NW706) und anstelle des Randstreifens Mulchsaat als Managementmaßnahme zum Einsatz kam, die dann aber ebenfalls nicht den in der Zulassung angenommenen Schutz gewährleistet hat. Da mit den Anwendungsdaten leider nicht auch das gewählte Risikomanagement dokumentiert wird, kann die Frage nach der Effektivität beider Risikominderungsmaßnahmen hier nicht weiter geklärt werden. Wenn solche Analysen in Zukunft möglich sein sollen, so sollten künftig auch Information zum mit einer Anwendung gewählte Risikomanagement dokumentiert werden. Nach heutigem Bewertungsstand (aktualisiertes Expositionsmodell und aktuelle Wirkstoffdaten (Efsa Jounal 2016;14(3):4421)) wäre das verwendete Produkt MaisTer Power für die Verwendung mit der höchsten Aufwandmenge nur noch mit einer zusätzlichen Verfeinerung des Rückhaltevermögens des bewachsenen Randstreifens zur Vergabe der Anwendungsbestimmung NW706 überhaupt zulassungsfähig. Hierbei wird das Rückhaltevermögen des Randstreifens unter Einbezug der Stoffeigenschaften modelliert, anstatt wie im Standartverfahren eine feste Minderung (bei 20 m Minderung des Stoffeintrags um 80 %) angenommen. Im Lichte der im KgM ermittelten RAK-Überschreitungen für Stoffe wie Foramsulfuron und Nicosulfuron, deren Produkte mit NW706 Auflage zugelassen sind und die trotzdem in Konzentrationen oberhalb der RAKs bzw. PECs in kleine Gewässer eingetragen werden, erscheint es fraglich, ob derartige Verfeinerungsoptionen in der Risikobewertung weiterhin Anwendung finden sollten.

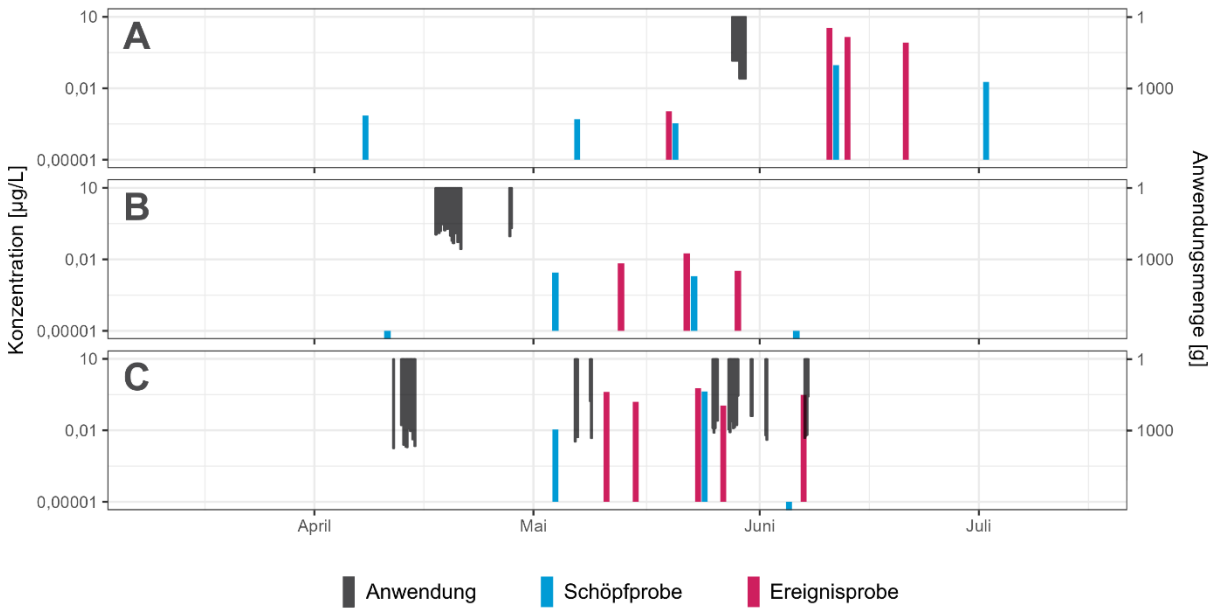
Generell zeigt sich sowohl für Nicosulfuron als auch für Foramsulfuron an der betrachteten Messstelle ein enger zeitlicher Zusammenhang zwischen der Ausbringung entsprechender Produkte und Funden der Wirkstoffe im Gewässer bzw. RAK-Überschreitungen. Somit kann für diese untersuchte Messstelle die Gewässerbelastung durch Nicosulfuron und Foramsulfuron mit einer hohen Wahrscheinlichkeit auf die Anwendung von PSM auf landwirtschaftlichen Flächen zurückgeführt werden. Weitere Informationen zu anwendungsbegleitenden Maßnahmen um Oberflächenabfluss zu reduzieren sind nicht bekannt; eine weiterführende Analyse und Befragung der Landwirte und Landwirtinnen könnte aber Aussagen zum Wirksamkeit der Anwendungsbestimmung NW706 liefern.

Darüber hinaus liefert die hier betrachtete Einzelanalyse sowie weitere Überschreitungen von Nicosulfuron und Foramsulfuron einen Hinweis darauf, dass die Anwendung von PSM in der Reihenkultur Mais generell anfällig für Oberflächenaustrag und damit für RAK-Überschreitungen von in Maisherbiziden eingesetzten Wirkstoffen sein könnte. Zusätzlich zu den hier detailliert betrachteten Wirkstoffen Nicosulfuron und Foramsulfuron konnten an der gewählten Messstelle ebenfalls RAK-Überschreitungen für Pethoxamid, Terbuthylazin und Bromoxynil nach Ausbringung der entsprechenden Wirkstoffe auf Maisanbauflächen nachgewiesen werden. Mit Ausnahme von Pethoxamid waren alle diese Wirkstoffe fast ausschließlich in Produkten zur Anwendung in Mais zugelassen. Daher sollte eine kulturspezifische Auswertung an weiteren Messstellen unter Einbezug der Anwendungsdaten erfolgen, um diesen Hinweisen nachzugehen und zu untersuchen, ob es prinzipiell Kulturen gibt, bei denen es bei PSM-Anwendungen zu vermehrten Austrägen in Gewässer kommt, damit dann das Risikomanagement gezielt für diese Kulturen verbessert oder in der Zulassung nachgesteuert werden kann.

4.3.3 Zusammenhang zwischen PSM-Anwendungsmenge und Wirkstoffkonzentration

Wie in dem Fallbeispiel exemplarisch aufgezeigt, findet bei Niederschlagsereignissen ein Eintrag zuvor ausgebrachter PSM in die Gewässer statt. In Abbildung 75 A ist beispielhaft gezeigt, dass beim ersten Niederschlagsereignis nach mehreren Anwendungen des Wirkstoffs Nicosulfuron die höchste Wirkstoffkonzentration im Gewässer gemessen wurde. Je länger die Anwendungen zurückliegen, desto geringer sind die Konzentrationen. Dass diese Dynamik nicht immer so eindeutig gegeben ist, ist beispielhaft in Abbildung 75 B (Thiacloprid) und C (Tebuconazol) gezeigt. Oftmals wurden die höchsten Konzentrationen erst während des zweiten oder dritten Regenereignisses nach der letzten Anwendung gemessen (B). Sobald viele Anwendungen auf mehreren Feldern zu unterschiedlichen Zeitpunkten erfolgen, ist ein Zusammenhang zu den Gewässerkonzentrationen weniger klar (C).

Abbildung 75: Zeitreihe der PSM-Anwendungen und Wirkstoffkonzentrationen am Beispiel von Nicosulfuron (A), Thiacloprid (B) und Tebuconazol (C) an ausgewählten Messstellen. Die Höhe der Säulen gibt die Menge einer PSM-Anwendung im Einflusskorridor (grau) bzw. die gemessene Wirkstoffkonzentration in den Schöpfproben (blau) und ereignisbasierten Proben (rot) an.



Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ

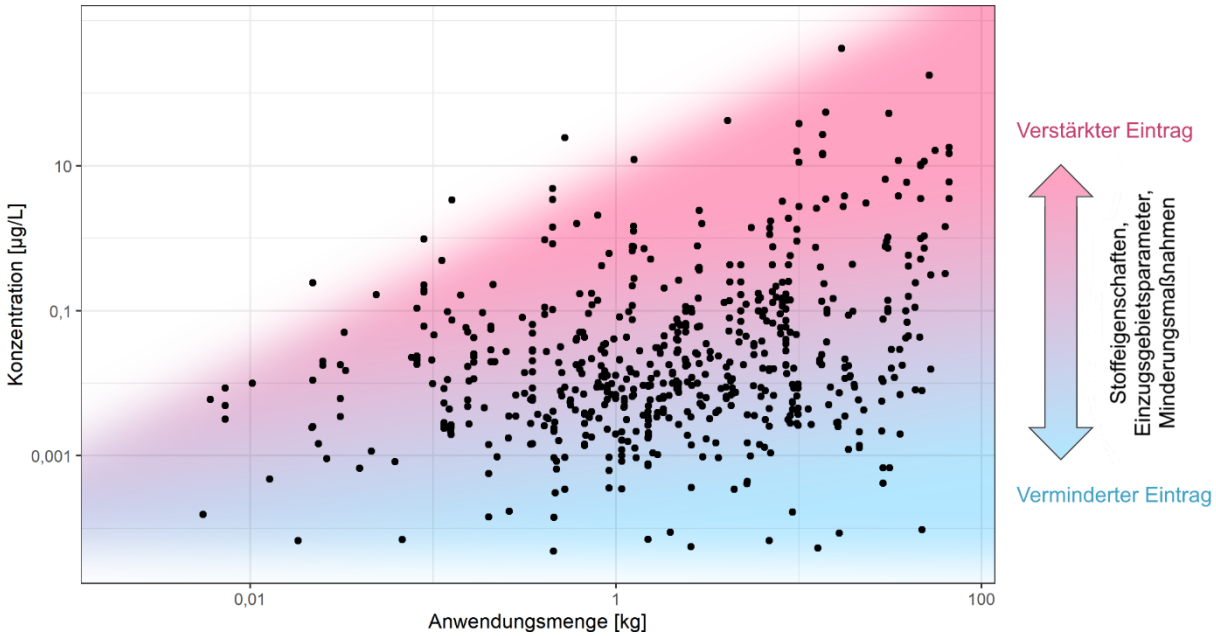
Die Vielzahl an PSM-Anwendungen auf Ackerflächen innerhalb weniger Wochen in unterschiedlicher Entfernung zur Messtelle und zu unterschiedlichen Zeitpunkten erschwert eine Verknüpfung mit den einzelnen gemessenen Wirkstoffkonzentrationen. Darüber hinaus kann der Eintrag von PSM in die Gewässer durch verschiedene Stoffeigenschaften, Einzugsgebietsparameter und mögliche Minderungsmaßnahmen beeinflusst werden. Auch die Stärke des Niederschlags und die Abflussmenge haben ggf. einen Einfluss auf die Konzentrationen. Um trotz dieser spezifischen Unterschiede allgemeine Zusammenhänge zu erfassen, wurden für die weiteren Analysen die Anwendungsdaten und Wirkstoffkonzentrationen für alle Substanzen und alle Messstellen aggregiert ausgewertet.

Hierfür wurden jeder gemessenen Wirkstoffkonzentration eine Anwendungsmenge, der zeitliche Abstand zwischen Anwendung und Probenahme sowie die Distanz der Anwendungsfläche (Mittelpunkt) zum Gewässer zugeordnet. Die Anwendungsmenge ergibt sich aus der Summe aller Anwendungen des Wirkstoffes im Einflusskorridor vor Probenahme. Für die Berechnung des zeitlichen Abstands zwischen Anwendung und Probenahme sowie der Distanz zwischen

Anwendungsfläche und Gewässer wurden die Zeitabstände und Distanzen der einzelnen Anwendungen nach Anwendungsmenge gewichtet gemittelt. Im Weiteren werden nur die ereignisbasierten Proben betrachtet, da im Vergleich zu den Schöpfproben die Konzentration dort deutlich stärker von vorherigen Anwendungen abhängen (Vormeier et al. 2023a).

Die Gegenüberstellung der Anwendungsmengen und der gemessenen Wirkstoffkonzentrationen zeigt, dass mit steigender Anwendungsmenge sowohl die Konzentrationsmaxima als auch die Streuung zunehmen (Abbildung 76). Das heißt je größer die ausgebrachte Wirkstoffmenge ist, desto potenziell höher ist der Eintrag in die Gewässer. Faktoren wie Stoffeigenschaften, Einzugsgebietsparameter oder Minderungsmaßnahmen können den Eintrag reduzieren oder verstärken und damit die Streuung mit bewirken.

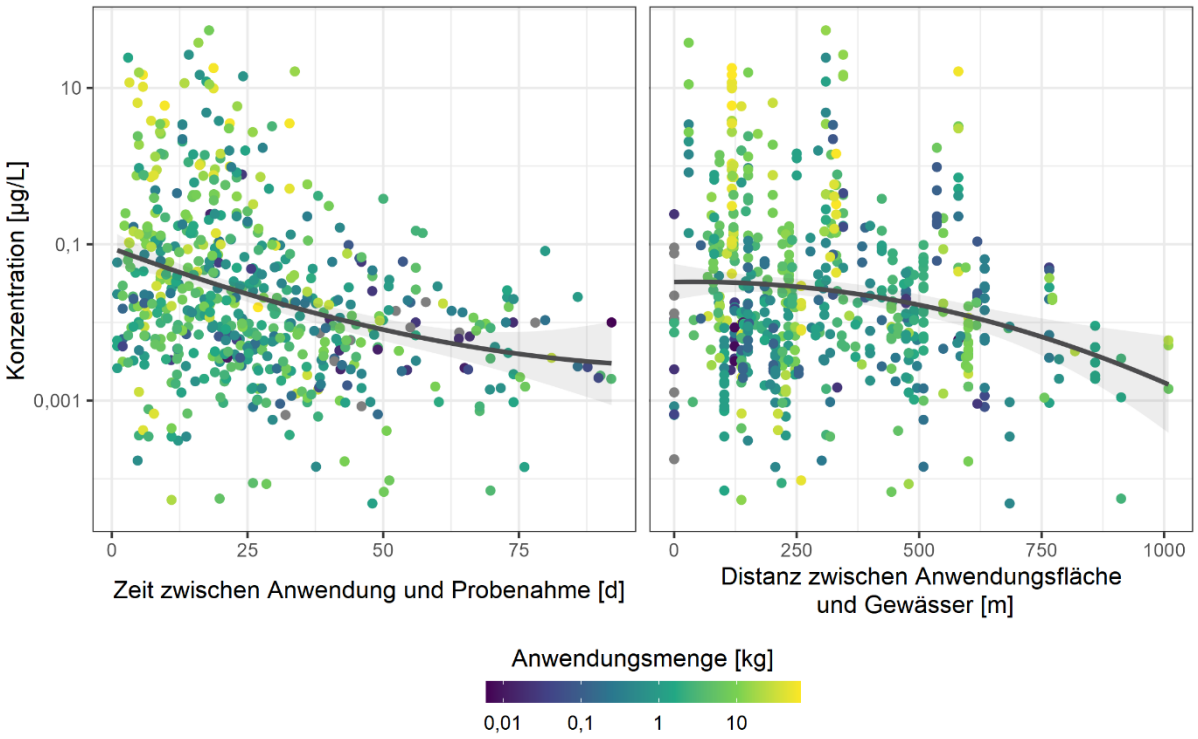
Abbildung 76: Zusammenhang zwischen Anwendungsmenge und Wirkstoffkonzentration in den ereignisbasierten Monitoring-Proben. Die Anwendungsmenge ist hier die Summe aller Anwendungen eines bestimmten Wirkstoffes innerhalb des jeweiligen Einflusskorridors vor Probenahme.



Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ

Zwei wesentliche Faktoren, die den Eintrag der angewendeten PSM in die Gewässer beeinflussen, sind die Zeit zwischen Anwendung und Probenahme sowie die Distanz zwischen der Fläche, auf der PSM appliziert wurden, und dem Gewässer. Die höchsten Konzentrationen wurden bei Regenereignissen in den ersten Tagen nach Anwendung und bei Anwendungen auf Flächen in unmittelbarer Nähe zum Gewässer gemessen (Abbildung 77). Mit zunehmendem zeitlichem Abstand des Regenereignisses vom Anwendungszeitpunkt und zunehmender Distanz der Fläche vom Gewässer zeigt sich eine Abnahme der im Monitoring gemessenen Wirkstoffkonzentrationen. Bei einem zeitlichen Abstand von 13 (± 4) Tage nach der letzten Anwendung oder bei Anwendungen auf Feldern in 472 (± 90) m Entfernung zum Gewässer reduziert sich der Eintrag im Mittel um die Hälfte.

Abbildung 77: Einfluss der Zeit zwischen Anwendung und Probenahme sowie der Distanz zwischen Anwendungsfläche und Gewässer auf die gemessenen Wirkstoffkonzentrationen. Gezeigt werden nur Konzentrationen in ereignisbasierten Proben.



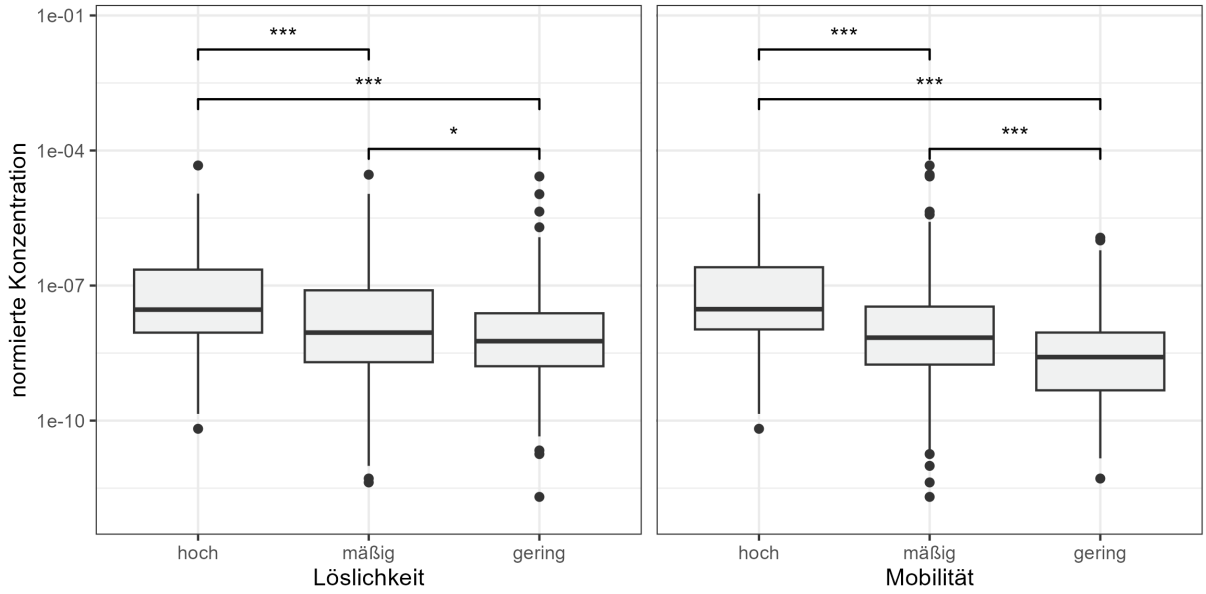
Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ

Von den Stoffeigenschaften zeigen nur Löslichkeit und Mobilität eines Stoffes einen Einfluss auf die Gewässerkonzentration. Je mobiler (geringerer K_{OC}) und löslicher die Substanz, desto höher ist der Anteil, der eingetragen wird (Abbildung 78). Die Persistenz eines Stoffes im Boden zeigt keinen signifikanten Einfluss auf die Wirkstoffkonzentrationen in den Ereignisproben. Auswertungen dieser Art sind für Einzugsgebietsparameter und Minderungsmaßnahmen aufgrund der geringen Stellenanzahl und der damit verbundenen niedrigen Variabilität dieser Parameter in der Machbarkeitsstudie mit nur 12 Stellen nicht aussagekräftig.

Mittels multipler linearer Regression mit den Prädiktoren Anwendungsmenge, Distanz, Zeitpunkt, Adsorptionskoeffizient sowie Hauptbodenart, mittlere Hangneigung und mittlere Gewässerrandstreifenbreite im Einflusskorridor können die Gewässerkonzentrationen mit einem R^2 von 0,63 ($p < 0,001$) erklärt werden. Da der PSM-Eintrag, und somit auch der Einfluss der Anwendungsmenge auf die im Monitoring gemessenen Konzentrationen, von den übrigen Variablen beeinflusst wird, wurden Interaktionseffekte zwischen Anwendungsmenge und den übrigen Prädiktoren in das Regressionsmodell einbezogen (Konzentration ~ Anwendungsmenge × (Distanz + Zeitpunkt + Adsorptionskoeffizient + Bodenart + Hangneigung + Randstreifenbreite).

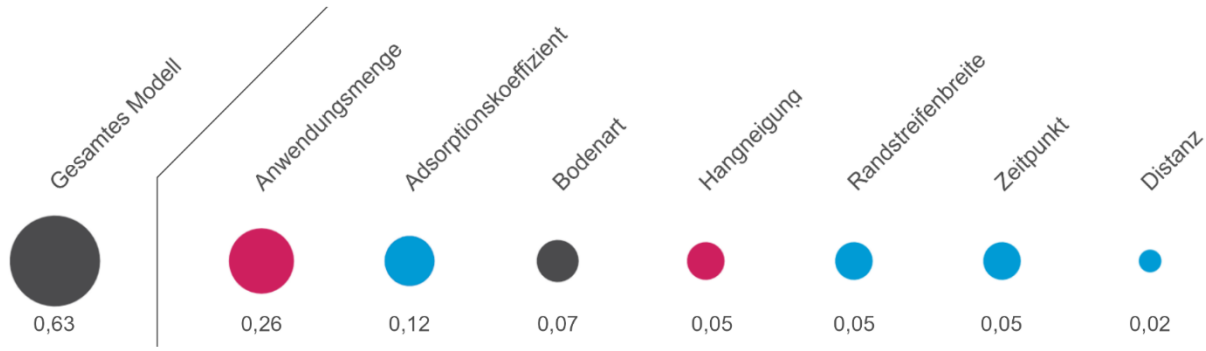
Einträge werden mit zunehmender Zeit zwischen Anwendung und Regenereignis, zunehmender Distanz der Anwendungsfläche zum Gewässer, einem zunehmenden Adsorptionskoeffizienten und zunehmender Gewässerrandstreifenbreite (vgl. Kapitel 2.2.2) vermindert (Abbildung 79). Eine höhere Anwendungsmenge oder Hangneigung im Einzugsgebiet gehen mit erhöhten Gewässerkonzentrationen einher. In Einzugsgebieten mit überwiegend Tonböden (> 65 % Ton, Korngröße < 2µm) ist der Eintrag höher, als in Einzugsgebieten mit hauptsächlich Lehmböden (Gemisch aus Sand, Schluff und Ton, Korngrößen < 2 bis > 63 µm).

Abbildung 78: Einfluss der Löslichkeit und Mobilität der Stoffe auf die mittels Anwendungsmengen normierten Wirkstoffkonzentrationen (Wirkstoffkonzentration [µg/L] / Summe aller Anwendungsmengen vor Probenahme [µg]). Zur Ermittlung statistisch signifikanter Unterschiede zwischen den Klassen wurden Signifikanztests (Wilcoxon-Mann-Whitney-Test) durchgeführt (*: p < 0,05; ***: p < 0,001). Klassifizierung der Löslichkeit (>500 mg/L = hoch, 50-500 mg/L = mäßig, <50 mg/L= gering) und Mobilität (K_{oc} <75 L/kg = hoch, 75-500 L/kg = mäßig, >500 L/kg = gering) nach Lewis et al. 2016.



Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ

Abbildung 79: Beiträge der einzelnen Einflussparameter zur gesamten erklärten Varianz (R^2). Rote Kreise zeigen einen positiven (hohe Werte des Prädiktors gehen mit höheren Gewässerkonzentrationen einher), blaue Kreise einen negativen (hohe Werte des Prädiktors gehen mit niedrigen Gewässerkonzentrationen einher) Zusammenhang an.



Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ

Der starke Zusammenhang zwischen Anwendungsmenge und Gewässerkonzentration belegt, dass die in den Gewässern gemessenen Wirkstoffkonzentrationen im Wesentlichen auf Einträge von zuvor auf landwirtschaftlichen Flächen ausgebrachten PSM zurückzuführen sind. Die Korrelation der Anwendungsmengen mit den Konzentrationen in den Ereignisproben (R^2 = 0,63; p < 0,001) ist stärker, als mit den Konzentrationen in den Schöpfproben (R^2 = 0,41; p < 0.001). Zugleich liegen die Konzentrationen in den Ereignisproben im Mittel um den Faktor 10 höher als in den Schöpfproben (Halbach et al. 2021). Daraus lässt sich ableiten, dass der Eintrag von PSM

von landwirtschaftlichen Flächen in die Gewässer als Peak vor allem in den ersten Stunden nach einem Niederschlagsereignis stattfindet (Probenahme über 3h 20min ab einem Pegelanstieg von 5 cm). Als Haupteintragspfade kommen dementsprechend jene mit geringen Fließzeiten, wie Oberflächenabfluss (Schriever et al. 2007), Entwässerung über zeitweise wasserführende Gräben (Stehle et al. 2016) oder Zwischenabfluss durch präferenzielle Fließwege (Sandin et al. 2018), infrage. Die Korrelationen mit der Hangneigung (positiv) und dem Adsorptionskoeffizienten (negativ) unterstützen diese Annahme. Denkbar wären zukünftig detaillierte Modellierungen auf Basis der Anwendungsdaten, die eine genauere Quantifizierung der Eintragspfade und -mengen ermöglichen sollten.

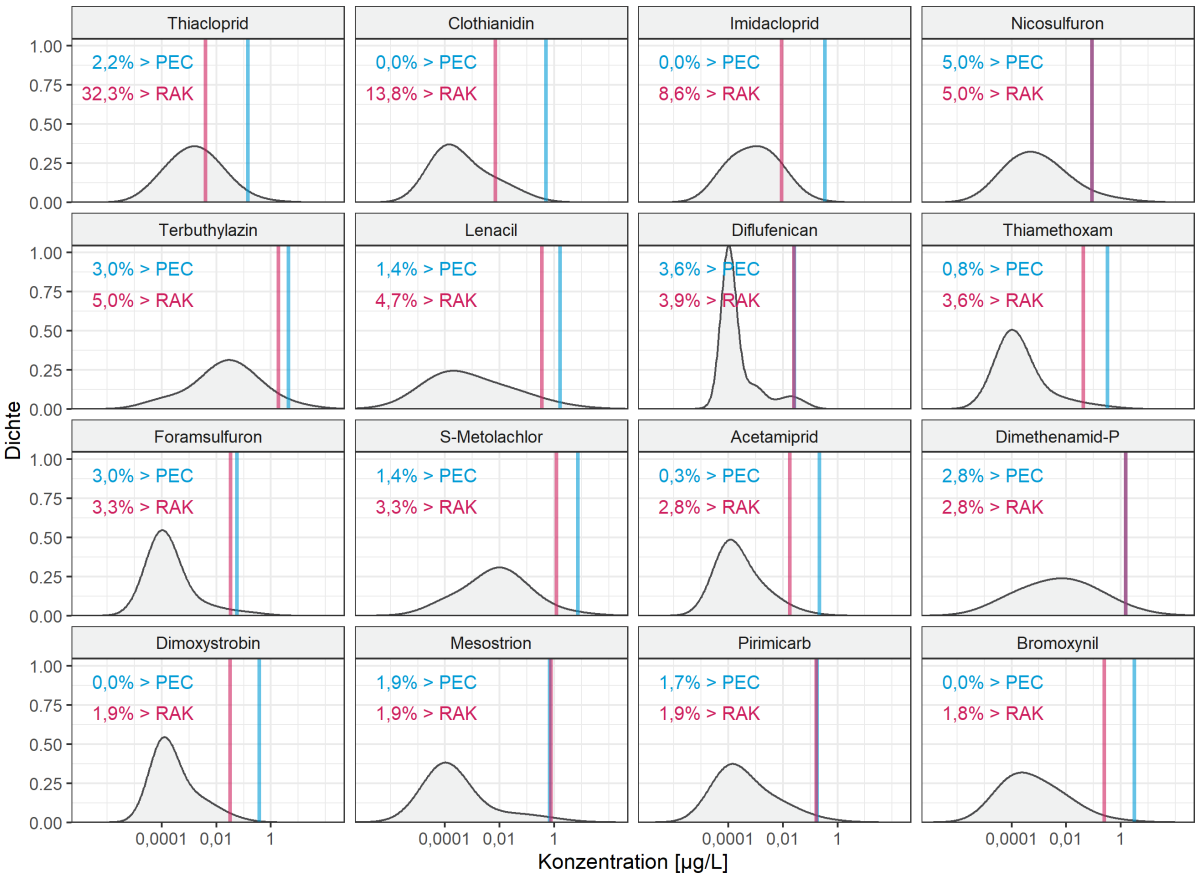
4.4 Validierung der Expositionsmodelle

Im Rahmen der Zulassung von PSM-Produkten werden mittels Expositionsmodellen sogenannte vorhergesagte Umweltkonzentrationen (predicted environmental concentrations, PEC) berechnet. Diese stellen unter sogenannten „realistischen worst-case Annahmen“ zu Stoffeigenschaften und Expositionsszenario sowie unter der Annahme, dass Anwendung und Risikomanagement nach guter landwirtschaftlicher Praxis erfolgen die Gewässerkonzentrationen für ein Modellgewässer (1 m Breite, 30 cm Tiefe, 30 m^3 Volumen) dar, von denen erwartet wird, dass sie in der Realität nicht überschritten werden. Im Rahmen der nationalen Zulassung in Deutschland wird das deterministische Expositionsmodell Exposit zur Berechnung von PEC durch Oberflächenabfluss für Randstreifenbreiten von 0, 5, 10 und 20 m und Drainage verwendet. Für beide Pfade wird in diesem Modell angenommen, dass das ereignisauslösende Niederschlagsereignis drei Tage nach letzter Ausbringung des Pflanzenschutzmittels auftritt und das Gewässer parallel zum behandelten Feld (Größe 1 ha, 100 x 100m) verläuft. Der Gewässereintrag wird prozentual aus der zum Zeitpunkt des Niederschlagsereignisses im Boden befindlichen Wirkstoffmenge (korrigiert über DT_{50} und ggf. Interzeption der behandelten Kultur) errechnet. Für den Oberflächenabfluss werden dabei getrennt nach Runoff (gelöster, nicht partikelgebundener Wirkstoffanteil betrachtet) und Erosion (partikelgebundener Wirkstoffanteil) je nach K_{oc} des Wirkstoffs (Unterteilung in 12 K_{oc}-Klassen) unterschiedliche prozentuale Anteile der Aufwandmenge angenommen, die in das Gewässer gelangen. Für den betrachteten Gewässerkörper wird dabei ein Fließen des Gewässers sowie eine Verdünnung von 1:2 angenommen. Die Reduktionsleistung eines potentiellen Randstreifens wird für unterschiedliche Randstreifenbreiten über feste prozentuale Anteile, ebenfalls getrennt nach gelöstem und partikelgebundenem Wirkstoffanteil, berücksichtigt. Daraus ergeben sich PEC für den gelösten Wirkstoffanteil, die auch im Folgenden weiter betrachtet werden, sowie PEC für den Gesamtaustrag über Oberflächenabfluss (gelöster und partikelgebundener Wirkstoffanteil) für die definierten Randstreifenbreiten. Für Gewässerkonzentrationen, die durch Drainage verursacht werden, wird in Exposit eine Unterteilung zwischen Frühling/Sommer und Herbst/Winter/zeitiges Frühjahr vorgenommen. Für die beiden Zeiträume werden unterschiedliche Drainageabflüsse (10 m^3 im Frühjahr/Sommer und 100 m^3 im Herbst/Winter) sowie unterschiedliche prozentuale Austräge vom Wirkstoffrückstand im Boden zum Zeitpunkt des Niederschlagsereignisses berücksichtigt. Dabei wird zudem in Wirkstoffe mit geringer Mobilität und mit mäßiger bis hoher Mobilität unterschieden, was sich ebenfalls in unterschiedlichen Austragsanteilen niederschlägt.

Demzufolge sollten diese Konzentrationen in der Realität unter Einhaltung der in der Zulassung beschriebenen Aufwandmengen sowie vorgeschriebener Risikominderungsmaßnahmen auch nicht überschritten werden. Für die Stoffe, die im KgM am häufigsten die RAK-Werte überschritten und von denen somit das größte Risiko für aquatische nicht-Zielorganismen ausgeht, sind in Abbildung 80 auch die PEC-Überschreitungen dargestellt. Diese liegen zwischen 0% und 5,0% und damit meist deutlich unterhalb der Anteile der RAK-Überschreitungen mit

1,8% bis 32,3%. Die Gründe für die Abweichungen liegen in der Trägheit des Zulassungsverfahrens. Da RAK-Werte bei jeder neuen Zulassung eines Produktes, sollten neue Effektdaten vorliegen, auf den neuesten Stand von Wissen und Technik hin aktualisiert werden, führt das UBA eine lebendige Liste, die sich nicht erst mit der Wiedergenehmigung des Wirkstoffes auf EU-Ebene ändern kann. Da Änderungen der Stoffeigenschaften meist weniger Einfluss auf die Zulassung haben, werden diese üblicherweise mit der Wirkstoffgenehmigung (List of Endppoints) aktualisiert. Eine Überprüfung und Anpassung bereits zugelassener PSM-Produkte erfolgt allerdings unabhängig vom Vorhandensein neuen Wissens, erst im Zuge der turnusgemäßen Überprüfung, meist nach über 10 Jahren (Liess et al. 2021). Diese Überprüfung und Anpassung der Produkte an den neuesten Stand von Wissenschaft und Technik erfolgt laut PSM-Gesetzgebung im Nachgang der europaweiten Wiedergenehmigung des im PSM enthaltenen Wirkstoffs. Diese Wirkstoffwiedergenehmigungen und damit auch die darauffolgenden Produktüberprüfungen verzögern sich in der Realität deutlich über den vorgesehenen Turnus von 10 Jahren. Diese Trägheit der Prozesse auf EU- und nationaler Ebene scheint, den Analysen des KgM nach, ein Hauptgrund dafür zu sein, dass wider besseren Wissens Produkte angewendet werden dürfen, deren Einsatz dann zu Konzentrationen im Gewässer führen, die aktuelle Schutzziele verfehlen und aktuelle RAKs überschreiten. Diese Problematik ließe sich nur durch eine feste Zulassung für einen bestimmten Zeitraum ohne die automatische Verlängerung der Zulassung bei ausstehender Wirkstoffwiedergenehmigung eingrenzen.

Abbildung 80: Verteilung der im KgM gemessenen Wirkstoffkonzentrationen mit Angabe der PEC- und RAK-Überschreitungen. Ausgewählt wurden die 16 PSM mit den häufigsten RAK-Überschreitungen (nach Liess et al. 2021).



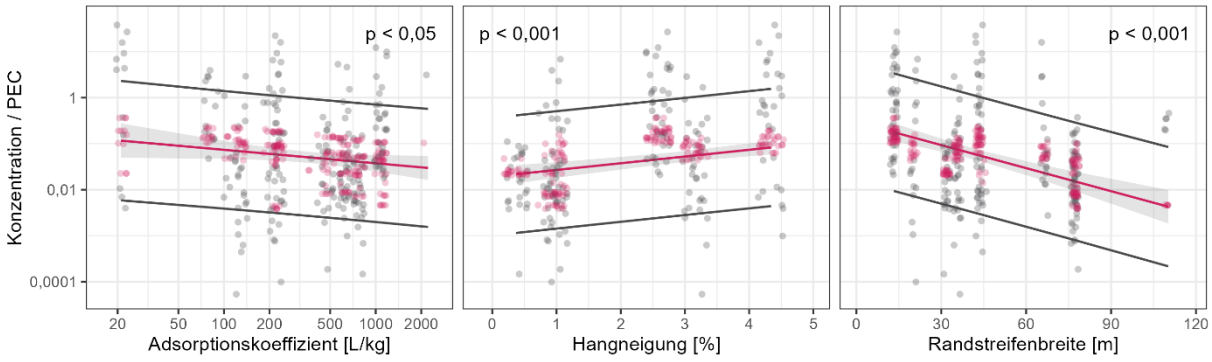
Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ

Die PEC-Werte (maximaler PEC_{Runoff}-Wert aller im Monitoringzeitraum zugelassenen PSM). werden zwar nur selten, aber bis um das 37-fache überschritten. Um Modellparameter zu identifizieren, die während der Expositionsmodellierung zu einer Unterschätzung des Eintrags führen und somit die PEC-Überschreitungen erklären können, wurde das Regressionsmodell auf das Verhältnis von Konzentration zu PEC übertragen. Mit den Prädiktoren Anwendungsmenge, Distanz, Zeitpunkt, Adsorptionskoeffizient, Bodenart, Hangneigung und Randstreifenbreite lassen sich die Konzentration/PEC-Verhältnisse mit einem R^2 von 0,52 ($p < 0,001$) erklären, wobei nur der Adsorptionskoeffizient, die Hangneigung und die Randstreifenbreite signifikant korrelieren (Abbildung 81). Eine signifikante Korrelation weist darauf hin, dass der jeweilige Parameter im Expositionsmodell nicht oder nur unzureichend abgebildet ist.

Mit abnehmendem Adsorptionskoeffizienten K_{oc}, zunehmender Hangneigung und abnehmender Randstreifenbreite werden die Einträge im Expositionsmodell tendenziell unterschätzt (Abbildung 81). Bei einem Adsorptionskoeffizienten von <300 L/kg, bei Hangneigungen >3 % oder bei Gewässerrandstreifenbreiten <44 m werden die PEC-Werte statistisch in mindestens 10 % der Proben überschritten (Abbildung 81). Bei Stoffen mit einem niedrigen Adsorptionskoeffizienten und bei Einzugsgebieten mit starker Hangneigung oder schmalen Randstreifen ist eine PEC-Überschreitung statistisch wahrscheinlicher.

Um die Einflüsse der jeweils anderen Prädiktoren auf das Verhältnis Konzentration/PEC herauszurechnen, wurden mittels des R-Pakets „ggeffects“ sogenannte marginale Effekte bestimmt. Es zeigt sich, dass ein Faktor allein noch keine PEC-Überschreitung erklären kann (siehe Abbildung 81, rote Punkte liegen immer unter 1). Die Parametrisierung des Expositionsmodells ist demnach grundsätzlich valide. Erst aufgrund des Zusammenkommens mehrerer Faktoren, die einen PSM-Eintrag in die Gewässer fördern, kommt es in der Realität mehrfach zu PEC-Überschreitungen. Eine protektive Expositionsmodellierung müsste daher einen größeren Sicherheitsfaktor als bisher angenommen einkalkulieren.

Abbildung 81: Marginale Effekte des Adsorptionskoeffizienten, der Hangneigung und der Gewässerrandstreifenbreite auf das Verhältnis von Konzentration/PEC. Die grauen Punkte zeigen die Konzentration/PEC-Verhältnisse in Abhängigkeit des jeweiligen Prädiktors. Bei den roten Punkten wurden die Einflüsse der zwei jeweils anderen Prädiktoren auf das Konzentration/PEC-Verhältnis mit dem Regressionsmodell herausgerechnet. Die rote Linie stellt die Regressionsgerade (mit Konfidenzintervall in grau) dar. Die grauen Linien stellen das 80%-Vorhersageintervall dar.



Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ

4.5 Fazit und Ausblick

PSM-Anwendungsdaten bilden eine wesentliche Voraussetzung, um Quellen und Einträge identifizieren und quantifizieren zu können. Unter Einbezug der Informationen über Menge, Zeitpunkt und Lage der Anwendungen lassen sich Expositionstreiber identifizieren. Die

Ergebnisse zeigen, dass eine Vielzahl an Faktoren Einfluss auf den Eintrag von PSM in die Gewässer haben. Stoffeigenschaften, Einzugsgebietsparameter und Minderungsmaßnahmen (vgl. Kapitel 2.2.2) können zu einer Verstärkung oder Minderung der Einträge führen. Mit diesem Wissen könnten perspektivisch Flächen mit einem größeren Austragsrisiko identifiziert werden, welche für Risikominderungsmaßnahmen besonders geeignet wären. Zusätzlich könnten auf Grundlage von Anwendungsdaten risikotreibende Wirkstoffe für einzelne Gewässer vorhergesagt (vgl. Kapitel 4.3.2) und in ein zukünftiges Monitoring integriert werden.

Des Weiteren konnten mithilfe der Anwendungsdaten Modellparameter Adsorptionskoeffizient, Hangneigung, Randstreifenbreite) identifiziert werden, deren Einfluss auf die in der Expositionsmodellierung vorhergesagten Konzentrationen unterschätzt wird. Mit diesem Wissen ließen sich die Parametrisierung bestehender Expositionsmodelle verbessern oder gänzlich neue Modelle entwickeln. Deutlich wurde in der Auswertung, dass es für eine protektive Expositionsvorhersage einen größeren Sicherheitsfaktor benötigt, welcher das gleichzeitige Zusammenkommen mehrerer eintragsfördernder Faktoren in der Realität einkalkuliert.

Eine Auswertung der gesamten vorliegenden Anwendungsaufzeichnung für alle im KgM untersuchten Gewässer (über 100 Messtellen) ließe aufgrund der größeren Stichprobengröße und der damit einhergehenden größeren Variabilität von ausgebrachten PSM-Produkten und Einzugsgebietsparametern noch detaillierte Aussagen zu Expositionstreibern und Einflussparametern zu. Zusätzlich erwarten die Autoren, dass auch Analysen zu Einzelstoffen und Empfehlungen zu stoffspezifischen Faktoren, die den Eintrag begünstigen oder verhindern, aufgrund der größeren Anzahl an Anwendungen machbar wären.

Die in dieser Machbarkeitsstudie mit nur 12 Messstellen enthaltenden Auswertungen unterstreichen die Relevanz und den Bedarf an verfügbaren Anwendungsaufzeichnungen mit einer hohen räumlichen und zeitlichen Abdeckung. Die aktuell großen Hürden für den Zugriff auf solche Daten sowie der hohe Aufwand der nachträglichen Sammlung und Digitalisierung (etwa 10 h/Messstelle) verhindern momentan die umfängliche Aufklärung von PSM-Nachweisen in Gewässern, und damit ein effizientes Monitoring und effektive Maßnahmen. Um dies zu ermöglichen bedarf es einer digitalen Datenbank mit PSM-Anwendungsaufzeichnungen. Für ein vollständiges Bild müssten auch PSM-Ausbringungen in Form von gebeiztem Saatgut erfasst werden, da eine Mobilisierung und ein Eintrag dieser Stoffe in die Gewässer nicht ausgeschlossen werden kann. Da die PSM-Zulassungen meist verschiedene Optionen des Risikomanagements und auch Ausnahmetatbestände erlauben, sollten auch die angewendeten Risikominderungsmaßnahmen erfasst werden, um deren Reduktionsleistung besser beurteilen zu können. Nur so können dann Monitoringdaten dazu beitragen das Risikomanagement zu verbessern.

5 Rückschlüsse für …

5.1 … das chemische Monitoring von PSM

Die Messkampagnen in den Jahren 2018, 2019 und 2021 basierten, mit Anpassungen, auf dem zuvor erarbeiteten Monitoringkonzept (Wick et al. 2019). Die Pilotstudie (Liess et al. 2022) konnte zeigen, dass die PSM-Belastung in kleinen Fließgewässern sowie das davon ausgehende Risiko für aquatische Organismen repräsentativ erfasst werden konnte und dabei ein realistischerer Belastungszustand ermittelt werden konnte, als mit üblichen Monitoringkonzepten.

5.1.1 Probenahmetechnik

Mittels ereignisbasierter Probennahme konnte die deutlich erhöhte Belastung kleiner Fließgewässer in Folge von Regenereignissen abgebildet werden. Im Vergleich zu Trockenwetterproben waren die PSM-Konzentrationen aufgrund von Niederschlägen und darauffolgenden Einträgen via Runoff im Mittel um das Zehnfache höher. Damit einhergehend konnte in ereignisbezogenen Proben auch eine wesentlich höhere Anzahl verschiedener detektierter Stoffe gefunden werden (Halbach et al. 2021). Mit den im bisherigen behördlichen Monitoring nach WRRL durchgeführten Schöpfprobenahmen wird dementsprechend das Risiko für aquatische Organismen deutlich unterschätzt (Weisner et al. 2022). Zur Erfassung von Belastungspulsen wie Einträgen über Oberflächenabfluss ist daher eine ereignisbezogene Probenahme mittels automatischer Probennehmer (Liess et al. 1999, Liess & von der Ohe 2005, Liess et al. 2021) notwendig. Der Einsatz von Passivsammlern kann mit vergleichsweise wenig Aufwand das chemische PSM-Monitoring insbesondere für hydrophobe Stoffe ergänzen. Aufgrund von Unsicherheiten hinsichtlich der Sammelraten sowie der Nicht Erfassung von Konzentrationsspitzen bieten diese allerdings nur eine begrenzte Aussagekraft (vgl. Kapitel 3.1.3.2).

5.1.2 Messstellenauswahl

Im Fokus des behördlichen Monitorings nach WRRL liegen momentan vor allem die größeren Flüsse. Kleine Bäche, welche den Großteil des Gewässernetzes ausmachen, sind dementsprechend unterrepräsentiert (Liess et al. 2022, Weisner et al. 2022). Vor dem Hintergrund der im KgM beobachteten Belastung kleiner Gewässer wird empfohlen, kleine Fließgewässer mit einem Einzugsgebiet von < 30 km^2 verstärkt in das behördliche Monitoring einzubeziehen, da diese in besonderem Maße diffusen PSM-Einträgen aus der Landwirtschaft unterliegen. Der in Kapitel 2.2.6.1 dargestellte Vergleich zwischen den gemessenen Konzentrationen des KgM und des Monitorings der Bundesländer legt nahe, dass Gewässer mit einer vergleichbaren Belastung zwar bereits Teil des Monitorings der Bundesländer sind, Befunde an diesen Stellen aber durch das Zusammenfassen mit Stellen ohne vorrangigen landwirtschaftlichen Einfluss kein repräsentatives Bild für die Bewertung von PSM-Rückständen liefern.

5.1.3 Zeitraum

Für die Probenahme von PSM unterstreichen die Befunde der KgM-Analysen, dass der Beprobungszeitraum von April bis Juni der Hauptanwendungszeitraum dieser Stoffe ist. Mittelwerte über das gesamte Kalenderjahr, die die Periodizität der Belastung vernachlässigen, sind demzufolge nicht geeignet, um das Risiko für Invertebraten in kleinen Gewässern realistisch abzubilden (vgl. Kapitel 2.2.1.2 und 4.2). Mehrjährige Untersuchungen an denselben Gewässerabschnitten erlauben Aussagen zu Veränderungen der Belastungssituation, wie für

einige KgM-Stellen anhand von Messungen in 2018, 2019 und 2021gezeigt werden konnte (vgl. Kapitel 3.2). Ein solches regelmäßiges Monitoring ist insbesondere sinnvoll um Auswirkungen eines veränderten Spektrums zugelassener Wirkstoffe abzubilden, die Wirksamkeit von Maßnahmen zum Schutz der Gewässer zu erfassen und längerfristige Trends zu ermitteln, wie z.B. zu dem seit 2018 erfolgten Verbot einzelner Neonicotinoide (Kapitel 3.2.1.1).Das durchgeführte Monitoring erfüllt die im NAP geforderte repräsentative Stichprobe zum Belastungszustand kleiner Gewässer der Agrarlandschaft und ermöglicht es gleichzeitig zu überprüfen, inwieweit das mit der Zulassung angestrebte Schutzniveau für Gewässerorganismen erreicht wird. Für diese Überprüfung und zur Beurteilung der Wirksamkeit von Maßnahmen zum Gewässerschutz ist ein solches Monitoring jedoch regelmäßig zu wiederholen.

5.1.4 Stoffspektrum

Im KgM konnten eine Vielzahl ökologisch relevanter PSM-Wirkstoffe nachgewiesen werden, welche im Rahmen des WRRL-Monitorings bisher nicht erfasst werden (Weisner et al. 2022). Sind Wirkstoffe nicht in der Liste der flussgebietsspezifischen Schadstoffe (OGewV) vermerkt bzw. EU-weit als prioritäre Schadstoffe nach WRRL geregelt, werden sie häufig in den Bundesländern auch nicht analysiert oder berichtet. Der Datenvergleich des KgM-Monitorings mit den Bundesländerdaten (Kapitel 2.2.6.1) zeigt, dass bereits jetzt in einigen Bundesländern weitere Wirkstoffe mit einer geeigneten Analytik zusätzlich gemessen werden. Eine Erweiterung und zeitnahe Anpassung des Stoffspektrums an die auf dem Markt verfügbaren PSM ist erforderlich, um den realen Belastungszustand und auch das Mischungsrisiko beurteilen zu können (Weisner et al. 2021). Insbesondere die Gruppe der Pyrethroide muss in das Monitoring aufgenommen werden, da diese bereits heute zu einem Großteil der Invertebraten-Toxizität beitragen (vgl. Kapitel 3.2.1.2). Erste Auswertungen deuten an, dass insbesondere die Pyrethroid-Konzentrationen in den filtrierten Wasserproben ökologisch relevant sind. Diese bisher vernachlässigte Wirkstoffgruppe der Pyrethroide muss zukünftig unbedingt im Monitoring gemessen werden, wenn Ursachen für den Biodiversitätsverlust in der Agrarlandschaft ermittelt werden sollen.

5.1.5 Grenzwerte

Weiterhin ist es sinnvoll für die Bewertung der gemessenen Wirkstoffkonzentrationen auf die in der Zulassung ermittelten RAK-Werte zurückzugreifen, nicht nur, aber insbesondere falls keine UQN vorliegt. Aufgrund unterschiedlicher Herangehensweisen in den Ableitungen (z. B. angewandte Sicherheitsfaktoren und Endpunkte) können UQN und RAK für denselben Wirkstoff voneinander abweichen (vgl. Kapitel A.2). Auch wenn bei entsprechenden Überschreitungen der RAKs noch keine Maßnahmen nach WRRL ergriffen werden müssen, können diese zur Bewertung der Belastung herangezogen werden. Da UQN und RAK in den Auswertungen als teilweise nicht ausreichend protektiv bewertet wurden (Liess et al. 2021, Weisner et al. 2022), wird zudem die auch die Verwendung des AC_{field} zur Bewertung der Belastung empfohlen.

5.2 … das biologische Monitoring von PSM

Im Rahmen des Kleingewässermonitorings wurden zusätzlich zum chemischen Monitoring auch biologische Qualitätskomponenten erfasst. Hierzu zählt insbesondere die Beprobung des Makrozoobenthos.

Kleine Bäche stellen wichtige Biodiversitäts-Hotspots dar und weisen zugleich oft höhere PSM-Belastungen auf (Meyer et al. 2007). Analog zum chemischen Monitoring wird auch beim biologischen Monitoring eine Ausdehnung des Monitorings im Rahmen der WRRL hin zu mehr Messstandorten an Kleingewässern empfohlen. Um die Effekte stofflicher Belastungen mit dem

ökologischen Zustand verknüpfen zu können, sollten chemisches und biologisches Monitoring an denselben Standorten erfolgen. Der Zeitpunkt der Beprobung sollte in Abhängigkeit des maximal zu erwartenden Risikos für die jeweilige biologische Qualitätskomponente gewählt werden. Zur Bewertung des Einflusses der PSM-Belastung auf das Makrozoobenthos hat sich eine Beprobung im Juni, zum Ende der Hauptanwendungsperiode von Insektiziden, als geeignet erwiesen. Auch hier ist eine mehrjährige Untersuchung derselben Standorte sinnvoll, um mögliche Veränderungen der Artengemeinschaften nachvollziehen zu können.

Für die Bewertung oder zur Ursachenklärung eines unzureichenden ökologischen Zustands in Bezug auf die PSM-Belastung sollte verstärkt der Stressor-spezifische Indikator $SPEAR_{pesticides}$ herangezogen werden. Der Bioindikator $SPEAR_{pesticides}$ wurde entwickelt, um anhand der Invertebratengemeinschaft die Belastung von Gewässern mit Pflanzenschutzmitteln abzuschätzen. Die Ergebnisse des Kleingewässermonitorings zeigen einen klaren Zusammenhang zwischen $SPEAR_{pesticides}$ und der gemessenen PSM-Toxizität in einem Gewässerabschnitt (Liess et al. 2021). Auch ohne entsprechende ereignisbasierte chemische Beprobung, lassen sich so Belastungsspitzen von insektizid-wirkenden PSM-Wirkstoffen grob abschätzen.

Bei der Bestimmung der Taxa sollte die Bestimmungstiefe dabei den Anforderungen der verwendeten Indikatoren entsprechend angepasst werden. $SPEAR_{pesticides}$ spiegelt die PSM-Belastung umso akkurater wider, je niedriger die taxonomische Ebene ist. Als Kompromiss zwischen Aufwand und Genauigkeit ist eine Bestimmung bis auf Familienebene gegebenenfalls ausreichend (Liebmann et al. 2022).

5.3 … die Risikobewertung von PSM

Unter Freilandbedingungen sind die Makrozoobenthos-Artengemeinschaften einer Vielzahl an Stressoren ausgesetzt, wodurch die Sensibilität gegenüber PSM deutlich zunimmt. In Standard-Labortests ist der zu testende PSM-Wirkstoff hingegen der einzige Stressor. Diesem Aspekt und weiteren, die zu einer Unsicherheit über die tatsächlich Wirkung im Freiland beitragen, soll in der Zulassung theoretisch durch Sicherheitsfaktoren Rechnung getragen werden. Die Ergebnisse des Kleingewässermonitorings deuten jedoch darauf hin, dass die bisher verwendeten Sicherheitsfaktoren den Einfluss weiterer Stressoren in der realen Agrarlandschaft unterschätzen und damit die tatsächlichen Effekte von PSM-Rückständen auf reale aquatische Ökosysteme nicht adäquat berücksichtig werden. Daher wurde auf Basis der KgM Monitoringdaten aus 2018/2019 der Schwellenwert AC_{field} für kurzzeitige Höchstkonzentrationen invertebraten-toxischer PSM-Wirkstoffe entwickelt (Liess et al. 2021). Er beschreibt die Konzentration, bei welcher keine negative Auswirkung auf die Makroinvertebratengemeinschaft in 95 % der Bäche erwartet wird und liegt um den Faktor 2000 unterhalb des akuten LC_{50} der jeweiligen Substanz (Liess et al. 2021). Der Vergleich von AC_{field} mit bestehenden Grenzwerten wie RAK bzw. ZHK-UQN verdeutlicht das Ausmaß der Unterschätzung der Sensibilität gegenüber PSM in Freiland und ermöglicht eine Abschätzung der Protektivität dieser Grenzwerte. Um das zu korrigieren wird empfohlen, den AC_{field} in die Risikobewertung von Substanzen mit invertebraten-toxischer Wirkung einzubeziehen.

Ein erster Vergleich von PSM-Anwendungsdaten im Einflusskorridor von zwölf Messstellen und den dort gemessenen Wirkstoffkonzentrationen belegt, dass die Gewässerbelastung im Wesentlichen auf Einträge von zuvor auf landwirtschaftlichen Flächen ausgebrachten PSM zurückzuführen ist. Hohe, grenzwertüberschreitende Belastungen traten insbesondere dann auf, wenn mehrere Faktoren, die einen PSM-Eintrag in die Gewässer fördern, zusammenkommen (vgl. Kapitel 4.3). Eine hohe Hangneigung sowie ein hoher Tongehalt der Böden im Einzugsgebiet konnten als expositionstreibende Einzugsgebietskriterien identifiziert werden. Deutlicher bestimmen neben den Einzugsgebietscharakteristika allerdings die

Anwendungsmenge sowie die Stoffeigenschaften den Eintrag in die Gewässer. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass aktuell in der Risikobewertung wohl der tatsächliche Eintrag von Rückständen der PSM-Anwendung nicht adäquat abgebildet wird bzw. Unsicherheiten und Risiken bei der Zulassung von PSM nicht ausreichend berücksichtigt werden. Entweder die in der Zulassung modellierten maximal zu erwartenden Gewässerkonzentrationen unterschätzen die Einträge in realen worst-case Situationen (z.B. hohe Hangneigung + Tonböden + geringer K_{oc}) oder die angenommene Eintragsminderung des Risikomanagements wird überschätzt. Daher reichen die bisherigen Sicherheitsfaktoren im Zulassungsverfahren scheinbar nicht aus, um umfassend sicherzustellen, dass Effektkonzentrationen unter realen Bedingungen in Gewässern nicht überschritten werden.

5.4 … das Risikomanagement von PSM

Zur Abschätzung der Wirkung von Gewässerrandstreifen und deren Potential Einträge aus Oberflächenabfluss zurückzuhalten, wurden die gemessenen Wirkstoffkonzentrationen auch mit den Breiten von nicht-landwirtschaftlich genutzten Gewässerrandstreifen korreliert (vgl. Kapitel 2.2.2). Es zeigte sich ein starker Zusammenhang zwischen der mittleren Breite des Abstandes landwirtschaftlich genutzter Flächen vom Gewässer und der maximalen PSM-Konzentration. Mit zunehmender Breite des Gewässerrandstreifens nimmt auch die Gewässerkonzentration ab. Aus diesem Zusammenhang und unter Einbezug der PSM-Grenzwerte (RAK, AC_{field}) lässt sich eine für aquatische Organismen protektive Gewässerrandstreifenbreite von mindestens 18 Metern ableiten. Unter der Voraussetzung, dass keine Trockengräben im direkten Einzugsgebiet vorhanden sind, gäbe es bei dieser Breite keine RAK- oder AC_{field}-Überschreitung nach Regenereignissen an 95 % der untersuchten Gewässer. Gewässerrandstreifen können somit insbesondere die durch Oberflächenabfluss generierten Belastungsspitzen in kleinen Gewässern der Agrarlandschaft mindern. Darüber hinaus deuten detaillierte Auswertungen der Anwendungsdaten für ein beispielhaftes Einzugsgebiet darauf hin, dass die Eintragsminderung durch bestehende Anwendungsbestimmungen zur Reduktion von Einträgen durch Oberflächenabfluss in der tatsächlichen landwirtschaftlichen Praxis scheinbar weniger effektiv ist als in der Zulassung angenommen (vgl. Kapitel 4.3.2).

6 Quellenverzeichnis

Adlunger, K., Anke, J. M., Bachem, G., Banning, H., Biegel-Engler, A., Blondzik, K., Braun, U., Eckhardt, A., Gildemeister, D., Hilliges, F., Hoffmann, G., Jentzsch, F., Klitzke, S., Kuckelkorn, J., Martens, K., Müller, A., Pickl, C., Pirntke, U., Rechenberg, J., Sättler, D., Schmidt, U., Speichert, G., Warnke, I., Wehner, J., Wischer, R. (2021): Chemikalieneintrag in Gewässer vermindern – Trifluoracetat (TFA) als persistente und mobile Substanz mit vielen Quellen. Quellen, Eintragspfade, Umweltkonzentrationen von TFA und regulatorische Ansätze. Dessau-Roßlau.

Albaseer, S. S.; Nageswara Rao, R.; Swamy, Y. V.; Mukkanti, K. (2010): An overview of sample preparation and extraction of synthetic pyrethroids from water, sediment and soil. In: Journal of Chromatography A 1217 (35), S. 5537–5554. DOI: 10.1016/j.chroma.2010.06.058.

Altenburger, R., Backhaus, T., Boedeker, W., Faust, M., Scholze, M., Grimme, L. (2000): Predictability of the toxicity of multiple chemical mixtures to Vibrio fischeri: Mixtures composed of similarly acting chemicals. Environmental Toxicology and Chemistry 19 (9): 2341-2347.

Arora, K., Mickelson, S., Helmers, M., Baker, J. (2010): Review of Pesticide Retention Processes Occurring in Buffer Strips Receiving Agricultural Runoff 1. JAWRA Journal of the American Water Resources Association 46 (3): 618-647.

Backhaus, T., Altenburger, R., Boedeker, W., Faust, M., Scholze, M., Grimme, L. (2000): Predictability of the toxicity of a multiple mixture of dissimilarly acting chemicals to Vibrio fischeri. Environmental Toxicology and Chemistry 19 (9): 2348-2356.

Bass, C., Denholm, I., Williamson, M. S., Nauen, R. (2015): The global status of insect resistance to neonicotinoid insecticides. Pesticide Biochemistry and Physiology 121: 78-87.

BAuA (2021): Datenbank der zugelassenen Biozidprodukte. URL: https://www.baua.de/DE/Themen/Anwendungssichere-Chemikalien-und-Produkte/Chemikalienrecht/Biozide/Datenbank-Biozide/Biozide_form.html (gesehen am: 17.11.2021).

Bereswill, R., Golla, B., Streloke, M., Schulz, R. (2012): Entry and toxicity of organic pesticides and copper in vineyard streams: Erosion rills jeopardise the efficiency of riparian buffer strips. Agriculture, Ecosystems & Environment 146 (1): 81-92.

BGR (1998): Bodenübersichtskarte von Deutschland 1:1.000.000.

BMEL (2013): Nationaler Aktionsplan zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln. Verabschiedet durch die Bundesregierung Deutschland am 10. April 2013 gemäß § 4, Pflanzenschutzgesetz, Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz.

Bonmatin, J.-M., Giorio, C., Girolami, V., Goulson, D., Kreutzweiser, D., Krupke, C., Liess, M., Long, E., Marzaro, M., Mitchell, E., Noome, D., Simon-Delso, N., Tapparo, A. (2015): Environmental fate and exposure; neonicotinoids and fipronil. Environmental science and pollution research international 22 (1): 35-67.

Brinke, M., Bänsch-Baltruschat, B., Keller, M., Szöcs, E., Schäfer, R., Foit, K., Liess, M. (2017): Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhalitgen Anwendung von Pestiziden. Bestandsaufnahme zur Erhebung vgo on Daten zur Belastung von Kleingewässern der Agrarlandschaft. Dessau-Roßlau.

Brühl, C., Zaller, J. (2019): Biodiversity Decline as a Consequence of an Inappropriate Environmental Risk Assessment of Pesticides. Frontiers in Environmental Science 7: 1604.

BfN (2021): Gesamtlänge Fließgewässer Einzugsgebiet. URL: https://www.bfn.de/karten-und-daten/gesamtlaenge-der-fliessgewaesser-mit-einem-einzugsgebiet-groesser-10 (gesehen am: 04.07.2022).

BVL (2022): Absatzmengen von Wirkstoffen in Pflanzenschutzmitteln von 1987 bis 2020. URL: http://www.bvl.bund.de/psmstatistiken (gesehen am: 02.12.2021).

BVL (2021): Verzeichnis zugelassener Pflanzenschutzmittel. URL: https://apps2.bvl.bund.de/psm/jsp/index.jsp (gesehen am: 05.12.2021).

Carluer, N., Lauvernet, C., Noll, D., Munoz-Carpena, R. (2017): Defining context-specific scenarios to design vegetated buffer zones that limit pesticide transfer via surface runoff. The Science of the total environment 575: 701-712.

Carluer, N., Tournebize, J., Gouy, V., Margoum, C., Vincent, B., Gril, J. (2011): Role of buffer zones in controlling pesticides fluxes to surface waters. Procedia Environmental Sciences 9 (1-3): 21-26.

CAS (2021): Common Chemistry chemical database. URL: https://commonchemistry.cas.org/ (gesehen am: 16.11.2021).

Cedergreen, N. (2014): Quantifying synergy: a systematic review of mixture toxicity studies within environmental toxicology. PloS one 9 (5): e96580.

Cole, L., Stockan, J., Helliwell, R. (2020): Managing riparian buffer strips to optimise ecosystem services: A review. Agriculture, Ecosystems & Environment 296 (6): 106891.

CURIA (Curia Gerichtshof der europäischen Union) (2021): Urteil des Gerichtshofs (Erste Kammer) vom 6. Mai 2021 in der Rechtssache C-499/18. „Rechtsmittel – Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 – Art. 4 und 21 – Genehmigungskriterien – Überprüfung der Genehmigung – Pflanzenschutzmittel – Durchführungsverordnung (EU) Nr. 485/2013 – Wirkstoffe Clothianidin und Imidacloprid – Saatgut, das mit Pflanzenschutzmitteln behandelt wurde, die diese Wirkstoffe enthalten – Verbot der nicht gewerblichen Verwendung – Vorsorgeprinzip“. URL: https://curia.europa.eu/juris/document/document.jsf?text=&docid=240844&pageIndex=0&doclang=DE&mode=req&dir=&occ=first&part=1&cid=199835 (gesehen am: 24.11.2021).

Dabrowski, J., Peall, S., Vanniekerk, A., Reinecke, A., Day, J., Schulz, R. (2002): Predicting runoff-induced pesticide input in agricultural sub-catchment surface waters: linking catchment variables and contamination. Water Research 36 (20): 4975-4984.

Deneer, J. (2000): Toxicity of mixtures of pesticides in aquatic systems. Pest Management Science 56 (6): 516-520.

Dosskey, M.G., Vidon, P., Gurwick, N.P., Allan, C.J., Duval, T.P., Lowrance, R. (2010): The role of riparian vegetation in protecting and improving chemical water quality in streams 1. JAWRA J. Am. Water Resour. Assoc. 46 (2):261–277.

Dunn, A. M., Julien, G., Ernst, W. R., Cook, A., Doe, K. G., Jackman, P. M. (2011): Evaluation of buffer zone effectiveness in mitigating the risks associated with agricultural runoff in Prince Edward Island. Sience of The Total Environment 409 (5): 868-882.

EEA (2013): Digital Elevation Model over Europe (EU-DEM). URL: http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/eu-dem#tab-metadata.

EFSA (2021): Datenbank wissenschaftlicher und begleitender Veröffentlichungen der EFSA. URL: https://www.efsa.europa.eu/de/publications (gesehen am: 02.12.2021).

EU (2021): EUR-Lex. Der Zugang zum EU-Recht. URL: https://eur-lex.europa.eu/homepage.html (gesehen am: 19.11.2021).

Europäische Kommission (2021): Active substances, safeners and synergists (1466 matching records). EU Pesticides Database (v.2.2). URL: https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/active-substances/ (gesehen am: 09.02.2022).

Europäische Kommission (2020): DURCHFÜHRUNGSVERORDNUNG (EU) 2020/23 DER KOMMISSION vom 13. Januar 2020 zur Nichterneuerung der Genehmigung für den Wirkstoff Thiacloprid gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates über das Inverkehrbringen von

Pflanzenschutzmitteln und zur Änderung des Anhangs der Durchführungsverordnung (EU) Nr. 540/2011 der Kommission.

Europäische Kommission (2018a): DURCHFÜHRUNGSVERORDNUNG (EU) 2018/783 DER KOMMISSION vom 29. Mai 2018 zur Änderung der Durchführungsverordnung (EU) Nr. 540/2011 hinsichtlich der Bedingungen für die Genehmigung des Wirkstoffs Imidacloprid.

Europäische Kommission (2018b): DURCHFÜHRUNGSVERORDNUNG (EU) 2018/784 DER KOMMISSION vom 29. Mai 2018 zur Änderung der Durchführungsverordnung (EU) Nr. 540/2011 hinsichtlich der Bedingungen für die Genehmigung des Wirkstoffs Clothianidin.

Europäische Kommission (2018c): DURCHFÜHRUNGSVERORDNUNG (EU) 2018/785 DER KOMMISSION vom 29. Mai 2018 zur Änderung der Durchführungsverordnung (EU) Nr. 540/2011 hinsichtlich der Bedingungen für die Genehmigung des Wirkstoffs Thiamethoxam.

Europäische Kommission (2000): Richtlinie 2000/60/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zu Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Berich der Wasserpolitik.

Everall, N., Johnson, M., Wilby, R., Bennett, C. (2015): Detecting phenology change in the mayfly Ephemera danica: responses to spatial and temporal water temperature variations. Ecological Entomology 40 (2): 95-105.

Fernández, D., Voss, K., Bundschuh, M., Zubrod, J., Schäfer, R. (2015): Effects of fungicides on decomposer communities and litter decomposition in vineyard streams. The Science of the total environment 533: 40-48.

Geheb C. (2019): PDMS-Membranen zur Bestimmung zeitintegrierter Stoffkonzentrationen von Pestiziden und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gewässern. Masterarbeit. Universität Leipzig, Leipzig. Chemische Fakultät.

Gieswein, A., Hering, D., Feld, C. (2017): Additive effects prevail: The response of biota to multiple stressors in an intensively monitored watershed. The Science of the total environment 593-594: 27-35.

Goulson, D. (2013): REVIEW: An overview of the environmental risks posed by neonicotinoid insecticides. Journal of Applied Ecology 50 (4): 977-987.

Graw (2011): Ökologische Bewertung von Fließgewässern. Band 64. 5. Aufl.

Gustavsson, M., Kreuger, J., Bundschuh, M., Backhaus, T. (2017): Pesticide mixtures in the Swedish streams: Environmental risks, contributions of individual compounds and consequences of single-substance oriented risk mitigation. The Science of the total environment 598: 973-983.

Habibiandehkordi, R., Lobb, D. A., Sheppard, S. C., Flaten, D. N., Owens, P. N. (2017): Uncertainties in vegetated buffer strip function in controlling phosphorus export from agricultural land in the Canadian prairies. Environmental Science and Pollution Research (international) 24 (22): 18372-18382

Halbach, K., Möder, M., Schrader, S., Liebmann, L., Schäfer, R., Schneeweiss, A., Schreiner, V., Vormeier, P., Weisner, O., Liess, M., Reemtsma, T. (2021): Small streams-large concentrations? Pesticide monitoring in small agricultural streams in Germany during dry weather and rainfall. Water Research 203: 117535.

Hladik, M., Main, A., Goulson, D. (2018): Environmental Risks and Challenges Associated with Neonicotinoid Insecticides. Environmental science & technology 52 (6): 3329-3335.

Huber, A., Bach, M., Frede, H. (2000): Pollution of surface waters with pesticides in Germany: modeling non-point source inputs. Agriculture, Ecosystems & Environment 80 (3): 191-204.

Jährling, K., Rehfeld-Klein, M., Wiemann, O., Küchler, A., Gabriel, T. (2013): Erläuterungsdokument zur wichtigen Wasserbewirtschaftungsfrage. „Verbesserung der Gewässerstruktur“. Redaktionsgruppe Gewässerstruktur der Flussgebietsgemeinschaft Elbe.

Knillmann, S., Liess, M., Scholz-Starke, B., Daniels, B., Ottersmanns, R., Schäffer, A., Sybertz, A., Roß-Nickoll, M. (2021): Environmental risks of pesticides between forecast and reality: How reliable are results of the environmental risk assessment for individual products in the light of agricultural practice (tank mixtures, spray series)? Dessau-Roßlau.

Lacas, J.-G., Voltz, M., Gouy, V., Carluer, N., Gril, J.-J. (2005): Using grassed strips to limit pesticide transfer to surface water: a review. Agronomy for Sustainable Development 25 (2): 253-266.

LAWA (1999): Gewässerstrukturgütekartierung in der Bundesrepublik Deutschland. Verfahren für kleine bis mittelgroße Fließgewässer. URL: http://www.lawa.de/documents/Gewaesserstrukturguetekartierung_Verfahren_kleine_ mittelgrosse_Fliessgewaesser.pdf.

LAWA (1998): Beurteilung der Wasserbeschaffenheit von Fließgewässern in der Bundesrepublik Deutschland - chemische Gewässergüteklassifikation.

Lewis, K., Tzilivakis, J., Warner, D., Green, A. (2016): An international database for pesticide risk assessments and management. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal 22 (4): 1050-1064.

Liebmann, L., Vormeier, P., Weisner, O., Liess, M. (2022): Balancing effort and benefit – How taxonomic and quantitative resolution influence the pesticide indicator system $SPEAR_{pesticides}$. Science of The Total Environment 848: 157642.

Liess, M., Schulz, R., Liess, M.H.-D., Rother, B., Kreuzig, R. (1999): Determination of insecticide contamination in agricultural headwater streams. Water Research 33 (1):230-247.

Liess, M., Liebmann, L., Lück, M., Vormeier, P., Weisner, O., Foit, K., Knillmann, S., Schäfer, R., Schulze, T., Krauss, M., Brack, W., Reemtsma, T., Halbach, K., Link, M., Schreiner, V., Schneeweiss, A., Möder, M., Weitere, M., Kaske, O., Tümpling, W. von, Gunold, R., Ulrich, N., Paschke, A., Schüürmann, G., Schmitt-Jansen, M., Küster, E., Borchardt, D. (2022): Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP). Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen. Dessau-Roßlau.

Liess, M., Liebmann, L., Vormeier, P., Weisner, O., Altenburger, R., Borchardt, D., Brack, W., Chatzinotas, A., Escher, B., Foit, K., Gunold, R., Henz, S., Hitzfeld, K., Schmitt-Jansen, M., Kamjunke, N., Kaske, O., Knillmann, S., Krauss, M., Küster, E., Link, M., Lück, M., Möder, M., Müller, A., Paschke, A., Schäfer, R., Schneeweiss, A., Schreiner, V., Schulze, T., Schüürmann, G., Tümpling, W. von, Weitere, M., Wogram, J., Reemtsma, T. (2021): Pesticides are the dominant stressors for vulnerable insects in lowland streams. Water Research 201: 117262.

Liess, M., Foit, K., Knillmann, S., Schäfer, R., Liess, H.-D. (2016): Predicting the synergy of multiple stress effects. Scientific reports 6: 32965.

Liess, M., Ohe, P. von der (2005): Analyzing effects of pesticides on invertebrate communities in streams. Environmental Toxicology and Chemistry 24 (4): 954-965.

Liess, M., Schulz, R. (1999): Linking insecticide contamination and population response in an agricultural stream. Environmental Toxicology and Chemistry 18 (9): 1948-1955.

Loewe, S., Muischnek, H. (1926): Über Kombinationswirkungen. Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie 114 (5-6): 313-326.

Machate, O.; Dellen, J.; Schulze, T.; Wentzky, V. C.; Krauss, M.; Brack, W. (2021): Evidence for antifouling biocides as one of the limiting factors for the recovery of macrophyte communities in lakes of Schleswig-Holstein. In: Environ Sci Eur 33 (1). DOI: 10.1186/s12302-021-00500-3.

Mesnage, R., Straw, E. A., Antoniou, M. N., Benbrook, C., Brown, M. J. F., Chauzat, M.-P., Finger, R., Goulson, D., Leadbeater, E., López-Ballesteros, A., Möhring, N., Neumann, P., Stanley, D., Stout, J. C., Thompson, L. J.,

Topping, C. J., White, B., Zaller, J. G., Zioga, E, (2021): Improving pesticide-use data for the EU. Nature Ecology & Evolution 5: 1560.

Meyer, J.L., Strayer, D.L., Wallace, J.B., Eggert, S.L., Helfman, G.S., Leonard, N.E. (2007): The Contribution of Headwater Streams to Biodiversity in River Networks. Journal of the American Water Resources Association 43 (1): 86-103.

Morrissey, C., Mineau, P., Devries, J., Sanchez-Bayo, F., Liess, M., Cavallaro, M., Liber, K. (2015): Neonicotinoid contamination of global surface waters and associated risk to aquatic invertebrates: a review. Environment international 74: 291-303.

Moschet, C., Vermeirssen, E. L. M., Seiz, R., Pfefferli, H., Hollender, J. (2014): Picogram per liter detections of pyrethroids and organophosphates in surface waters using passive sampling. Water research 66: 411-422.

Münze, R., Hannemann, C., Orlinskiy, P., Gunold, R., Paschke, A., Foit, K., Becker, J., Kaske, O., Paulsson, E., Peterson, M., Jernstedt, H., Kreuger, J., Schüürmann, G., Liess, M. (2017): Pesticides from wastewater treatment plant effluents affect invertebrate communities. The Science of the total environment 599-600: 387-399.

OpenStreetMap contributors: Planet dump. URL: https://planet.openstreetmap.org.

Patt, H. (2018): Naturnaher Wasserbau. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden.

Pietrzak, D., Kania, J., Kmiecik, E., Malina, G., Wątor, K. (2020): Fate of selected neonicotinoid insecticides in soil-water systems: Current state of the art and knowledge gaps. Chemosphere 255: 126981.

Pottgiesser, T., Sommerhäuser, M. (2008): Beschreibung und Bewertung der deutschen Fließgewässertypen - Steckbriefe und Anhang. Begleittext. URL: http://gewaesser-bewertung.de/files/steckbriefe_fliessgewaessertypen_april2008.pdf.

Probst, M., Berenzen, N., Lentzen-Godding, A., Schulz, R. (2005): Scenario-based simulation of runoff-related pesticide entries into small streams on a landscape level. Ecotoxicology and environmental safety 62 (2): 145-159.

Prosser, R., Hoekstra, P., Gene, S., Truman, C., White, M., Hanson, M. (2020): A review of the effectiveness of vegetated buffers to mitigate pesticide and nutrient transport into surface waters from agricultural areas. Journal of environmental management 261: 110210.

Rasmussen, J., Cedergreen, N., Kronvang, B., Andersen, M.-B., Nørum, U., Kretschmann, A., Strobel, B., Hansen, H. (2016): Suspended particles only marginally reduce pyrethroid toxicity to the freshwater invertebrate Gammarus pulex (L.) during pulse exposure. Ecotoxicology (London, England) 25 (3): 510-520.

Rasmussen, J., Baattrup-Pedersen, A., Wiberg-Larsen, P., McKnight, U., Kronvang, B. (2011): Buffer strip width and agricultural pesticide contamination in Danish lowland streams: Implications for stream and riparian management. Ecological Engineering 37 (12): 1990-1997.

Reichenberger, S., Bach, M., Skitschak, A., Frede, H.-G. (2007): Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground- and surface water and their effectiveness; a review. Science of The Total Environment 384 (1-3): 1-35.

Rösch, A.; Beck, Birgit; Hollender, J.; Singer, H. (2019): Picogram per liter quantification of pyrethroid and organophosphate insecticides in surface waters: a result of large enrichment with liquid-liquid extraction and gas chromatography coupled to mass spectrometry using atmospheric pressure chemical ionization. Analytical and bioanalytical chemistry 411 (14), S. 3151–3164. DOI: 10.1007/s00216-019-01787-1.

Sandin, M., Piikki, K., Jarvis, N., Larsbo, M., Bishop, K., Kreuger, J. (2018): Spatial and temporal patterns of pesticide concentrations in streamflow, drainage and runoff in a small Swedish agricultural catchment. Science of the Total Environment 610-611: 623-634.

Schriever, C., Ohe, P. von der, Liess, M. (2007): Estimating pesticide runoff in small streams. Chemosphere 68 (11): 2161-2171.

Schulz, R., Liess, M. (2001): Toxicity of aqueous-phase and suspended particle-associated fenvalerate: Chronic effects after pulse-dosed exposure of Limnephilus Lunatus (Trichoptera). Environmental Toxicology and Chemistry 20 (1): 185.

Schwertmann, U., Vogl, W., Kainz, M. (1990): Bodenerosion durch Wasser. Vorhersage des Abtrags und Bewertung von Gegenmaßnahmen. 2. Aufl. Stuttgart: 64 S.

Shahid, N., Liess, M., Knillmann, S. (2019): Environmental Stress Increases Synergistic Effects of Pesticide Mixtures on Daphnia magna. Environmental science & technology 53 (21): 12586-12593.

Siviter, H., Bailes, E., Martin, C., Oliver, T., Koricheva, J., Leadbeater, E., Brown, M. (2021): Agrochemicals interact synergistically to increase bee mortality. Nature 596 (7872): 389-392.

Soares, M., Jesus, F., Almeida, A., Domingues, I., Hayd, L., Soares, A. (2019): Effects of pH and nitrites on the toxicity of a cypermetrin-based pesticide to shrimps. Chemosphere 241: 125089.

Somoal, S. H. (2019): Passive sampling of hydrophobic pesticides and PAHs with PDMS Sorb-Star – Impact of flow velocity and molecular parameters. Masterarbeit. Universität Koblenz Landau, Landau. Institute of Environmental Sciences.

Stehle, S., Dabrowski, J., Bangert, U., Schulz, R. (2016): Erosion rills offset the efficacy of vegetated buffer strips to mitigate pesticide exposure in surface waters. The Science of the total environment 545-546: 171-183.

Stehle, S., Schulz, R. (2015): Agricultural insecticides threaten surface waters at the global scale. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 112 (18): 5750-5755.

Szöcs, E., Brinke, M., Karaoglan, B., Schäfer, R. (2017): Large Scale Risks from Agricultural Pesticides in Small Streams. Environmental science & technology 51 (13): 7378-7385.

Topping, C., Aldrich, A., Berny, P. (2020): Overhaul environmental risk assessment for pesticides. Science (New York, N.Y.) 367 (6476): 360-363.

UFZ Department für Ökologische Chemie (2019): Chemprop. Version 6.7.1.

Ulrich, U., Schulz, R., Hugenschmidt, C., Fohrer, N. (2012): Comparing measurements of herbicide losses on three different scales. Hydrologie und Wasserbewirtschaftung. 56/2012: 215-228.

United States Environmental Protection Agency: Estimation Programs Interface Suite™ for Microsoft® Windows. Version 4.11. Washington DC, USA.

US EPA (2012): Conductivity. In Water: Monitoring and Assessment. U.S. Enviromental Protection Agency. URL: http://water.epa.gov/type/rsl/monitoring/vms59.cfm (gesehen am: 06.03.2020).

Vallotton, N., Price, P. (2016): Use of the Maximum Cumulative Ratio As an Approach for Prioritizing Aquatic Coexposure to Plant Protection Products: A Case Study of a Large Surface Water Monitoring Database. Environmental science & technology 50 (10): 5286-5293.

Vormeier, P., Schreiner, V. C., Liebmann, L., Link, M., Schäfer, S., Schneeweiss, A., Weisner, O. Liess, M. (2023a): Temporal scales of pesticide exposure and risks in German small streams. Science of The Total Environment 871: 162105.

Vormeier, P., Liebmann, Weisner, O., Liess, M. (2023b): Width of vegetated buffer strips to protect aquatic life from pesticide effects. Water Research 231: 119627.

Weisner, O., Frische, T., Liebmann, L., Reemtsma, T., Roß-Nickoll, M., Schäfer, R. B., Schäffer, A., Scholz-Starke, B., Vormeier, P., Knillmann, S., Liess, M. (2021): Risk from pesticide mixtures – The gap between risk assessment and reality. Science of The Total Environment 796 (9): 149017.

Weisner O., Arle J., Liebmann L., Link M., Schäfer R. B., Schneeweiss A., Schreiner V. C., Vormeier P., Liess M. (2022): Three reasons why the Water Framework Directive (WFD) fails to identify pesticide risks. Water Research: 117848

Wick, A., Bänsch-Baltruschat, B., Keller, M., Scharmüller, A., Schäfer, R., Foit, K., Liess, M., Maaßen, S., Lischeid, G. (2019): Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pestiziden Teil 2. Konzeption eines repräsentativen Monitorings zur Beastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft. Dessau-Roßlau.

Wischmeier, W. H., Smith, D. D. (1978): Predicting rainfall erosion losses: A guide to conservation planning. Hyattsville: Science and Education Administration, United States Department of Agriculture.

Yang, W., Gan, J., Hunter, W., Spurlock, F. (2006): Effect of suspended solids on bioavailability of pyrethroid insecticides. Environmental Toxicology and Chemistry 25 (6): 1585-1591.

Zhang, X., Liu, X., Zhang, M., Dahlgren, R., Eitzel, M. (2010): A review of vegetated buffers and a meta-analysis of their mitigation efficacy in reducing nonpoint source pollution. Journal of environmental quality 39: 76-84.

A Anhang

A.1 Beschreibung des AC_{field} - ein evidenzbasierter Grenzwert für PSM-Wirkstoffe aus dem Kleingewässermonitoring

Die im Kleingewässermonitoring gemessenen PSM-Wirkstoffkonzentrationen zeigten einen direkten Zusammenhang mit den beobachteten ökologischen Effekten auf die aquatische Gemeinschaft der Invertebraten. In Abhängigkeit der PSM-Belastung war ein Rückgang PSM-empfindlicher Arten in der Gemeinschaft festzustellen, was sich durch die Abnahme des invertebratenbasierten, PSM-spezifischen $SPEAR_{pesticides}$ Indikator wiederspiegelte (Liess und Von der Ohe 2005). Anhand dieses Zusammenhangs und durch Festlegung eines $SPEAR_{pesticides}$-Zielwerts konnte für gemessene PSM-Wirkstoffe, die primär für Invertebraten toxisch sind, ein Grenzwert auf Basis von im Freiland beobachteten Wirkungen abgeleitet werden – der AC_{field} (field-based acceptable concentration, für Details siehe Liess et al. 2021). Dies ist ein Novum, da bisherige Grenzwerte für PSM auf einer Abschätzung von Freilandwirkungen auf Grundlage von vereinfachten Experimenten beruhen, welche mit vielen Unsicherheiten verbunden ist (wie die regulatorisch akzeptablen Konzentrationen (RAKs) aus der Pflanzenschutzmittelregulatorik oder zulässige Höchstkonzentrationen (ZHK-UQN) aus der Wasserrahmenrichtlinie). Auch der freilandbasierte Ansatz hinter dem AC_{field} beinhaltet Unsicherheiten, da in der Umwelt weitere Stressoren simultan wirken und die Größe des Effekts von den jeweiligen Umgebungsbedingungen abhängt. Der AC_{field} spiegelt somit einen Grenzwert wieder, welcher die tatsächliche Empfindlichkeit der Invertebraten unter realistischen Freilandbedingungen (inkl. parallel vorkommender PSM) berücksichtigt. Der Abgleich des AC_{field} mit bestehenden Grenzwerten stellt einen Ansatz zur Überprüfung der Angemessenheit der jeweiligen Werte dar.

A.2 Unterschiede in der Risikobewertung zwischen der Pflanzenschutzmittel Verordnung (EC) No 1107/2009 und der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL), inklusive der Herleitung der RAK und UQN Vorschläge

Hierbei handelt es sich um einen übersetzten Auszug aus der Scientific Opinion "Guidance on tiered risk assessment for plant protection products for aquatic organisms in edge-of-field surface waters", EFSA Journal 2013;11(7):3290:

In Europa wurden unterschiedliche Rechtsvorschriften (Richtlinien, Verordnungen) mit unterschiedlichen Methoden zur Bewertung der Gewässerrisiken von Pflanzenschutzmitteln entwickelt. Diese Unterschiede werden insbesondere beim Vergleich der Zulassungskriterien für das Kompartiment Wasser nach der PSM-Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 und den Wasserqualitätsnormen nach der WRRL (2000/60/EG) deutlich. Diese Kriterien und Standards spiegeln nicht nur die unterschiedliche Verwendung von Daten zum Umweltverhalten und der Ökotoxikologie von Pflanzenschutzmitteln wider, sondern auch unterschiedliche politische Entscheidungen über die Akzeptanz von Risiken in Bezug auf formulierte Schutzziele.

Ziel der WRRL ist es, die aquatische Umwelt in den EU-Mitgliedstaaten so zu erhalten und zu verbessern, dass ein „guter ökologischer Zustand" und ein „guter chemischer Zustand" erreicht wird. Für einen guten Zustand verlangt die WRRL, dass Umweltqualitätsstandards (EQS) eingehalten werden. Diese Umweltqualitätsnormen sind eines der Instrumente zur Bewertung der Wasserqualität und dienen als Maßstab für die Entscheidung, ob spezifische Maßnahmen erforderlich sind oder nicht. Man unterscheidet zwischen dem Jahresmittel (JD)-EQS und der maximal zulässigen Konzentration (ZHK)-EQS. Das JD-EQS zielt darauf ab, aquatische Ökosysteme und Organismen vor Auswirkungen durch Langzeitexposition zu schützen, der ZHK-EQS dagegen vor kurzfristigen Konzentrationsspitzen. Die Methodik zur Ableitung von Umweltqualitätsnormen ist in der „Technischen Anleitung zur Ableitung von Umweltqualitätsstandards unter der Wasserrahmenrichtlinie" (EG, 2011) beschrieben. Es ist zu beachten, dass beim Vorschlagen einer UQN die Endpunkte einiger Standard- und höherstufiger Studien anders interpretiert und verwendet werden, als sie herkömmlicherweise in der Risikobewertung verwendet werden (s.u.).

A.2.1 Schutzziele

Die der WRRL zugrunde liegenden Schutzziele beziehen sich auf die Gesundheit von Menschen und dem Ökosystem. Im Kontext der Ökosystemgesundheit und der Umweltqualitätsnormen wird davon ausgegangen, dass (1) die Sensitivität der Ökosysteme von der empfindlichsten Art (Population) abhängt und (2) der Schutz der Ökosystemstruktur das Funktionieren der Gemeinschaft schützt. Die Umweltqualitätsnormen werden daher auf der Grundlage vorhergesagter Nicht Effekt-Konzentrationen (PNECs) für alle relevanten Populationen von Wasserorganismen (vergleichbar mit der Ecological Threshold Option - ETO) abgeleitet. Obwohl sich die generischen Schutzziele der WRRL und der Pflanzenschutzmittelverordnung nicht wesentlich unterscheiden, schließen die Bewertungsrichtlinien der Pflanzenschutzmittelverordnung nicht aus, dass unter bestimmten Bedingungen kurzfristige Wirkungen, gefolgt von einer Erholung, akzeptabel sind (d.h. der Ecological Recovery Option - ERO). Dahingegen beruhen die Umweltqualitätsnormen im Kontext der WRRL grundsätzlich auf der ETO. Dabei fokussiert das aquatische Risikobewertungs-Verfahren der WRRL auf meist größeren Gewässern im Rahmen von Flusseinzugsgebieten, inklusive ganzer Seen, Flüsse und Übergangsgewässer. Die PSM-Verordnung wiederum hat Ihren Schwerpunkt auf relativ kurzen, feldrandbehafteten Gewässer-Abschnitten in Agrarlandschaften.

A.2.2 Effektbewertung

Die Effektbewertung der PSM-Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 folgt einem gestuften Ansatz, während die UQN-Ableitung gemäß der WRRL einem Weight-of-Evidence-Ansatz folgt. Die Hauptunterschiede beider Bewertungsansätze betreffen (1) die Verwendung von Toxizitätsdaten für Algen und Makrophyten, (2) die Verwendung zusätzlicher Toxizitätsdaten (z. B. zur Konstruktion von SSDs) und (3) die Art und Weise, wie Mikro-/Mesokosmosstudien verwendet werden.

Daher sollte eine Risikobewertung gemäß der PSM-Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 nicht in jedem Fall direkt verwendet werden, um eine UQN abzuleiten. So werden z.B. gemäß PSM-Verordnung Daten zur akuten Toxizität niemals dazu verwendet, um auf chronische Effekte zu extrapolieren. Die Risikobewertung für chronische Exposition erfolgt hingegen ausschließlich unter Verwendung von Daten zur chronischen Toxizität, da dies eine Mindestanforderung für die Registrierung ist. Jedoch liefert die für den Review-Prozess erstellte und im Internet veröffentlichte Endpunktliste (List of Endpoints – LoEP, EFSA website) jeweils einen wertvollen Datensatz, welcher aber durch weitere Ökotoxizitätsdaten ergänzt werden kann, wenn die Qualitätskriterien erfüllt sind.

Ein weiterer Unterschied im WRRL-Ansatz besteht darin, dass die EC50-Werte für Algen und Makrophyten lediglich in der akuten Wirkungsbewertung und stattdessen die NOEC/EC10-Werte in der chronischen Wirkungsbewertung verwendet werden. In der Tier-1-Wirkungsbewertung der PSM-Verordnung werden die EC50-Werte von Algen und Makrophyten sowohl in der akuten als auch in der chronischen Bewertung verwendet. Dies hat sich auch unter der PSM-Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 nicht geändert. Dies kann zu einem unterschiedlichen Ergebnis bei der Ableitung des Schwellenwertes (hier des RAK) führen, wenn die Algenstudie der kritische Endpunkt ist.

Darüber hinaus kam bei der deutschen Bewertung von Herbiziden eine deutsche Besonderheit zur Anwendung, um ein vergleichbares Schutzniveau zu den anderen trophischen Ebenen zu gewährleisten: bei der Verwendung des von der EFSA bevorzugten neueren „Growth Rate“ Endpunkts (ErC50) anstelle des klassischen, oft sensitiveren, „Biomasse“ Endpunktes (EbC50) bei der Bewertung in der zentralen Zone kam im nationalen Ansatz von Deutschland ein zusätzlicher Sicherheitsfaktor von 3 zum Einsatz, welcher den mittleren Unterschied der beiden Endpunkte adressiert. Als Beispiel für die Berechnung eines solchen RAK ist das Herbizid Nicosulfuron zu nennen, bei welchem der 7 Tage ErC50 von 2,7 µg/L für die Frondgröße der Wasserlinse Lemna gibba aus der EFSA LoEP 2008 verwendet wurde. Zusammen mit einem generellen AF von 10 und einem zusätzlichen Faktor von 3 wurde eine RAK von 0.09 µg/L abgeleitet (siehe auch Abschnitt 3: Herleitung der RAK). Es sei allerdings angemerkt, dass der hier beschriebene nationale Ansatz mit einem zusätzlichen Faktor von 3 inzwischen vor Gericht angefochten wurde und die RAK Werte in zukünftigen Produktzulassungen ggf. neu abgeleitet werden müssen.

Liegen neben dem Basissatz eine Reihe weiterer Toxizitätsdaten vor, kann der SSD-Ansatz angewendet werden. Für deren Anwendung benötigen die für die Pflanzenschutzmittelverordnung entwickelten Verfahren allerdings mindestens fünf (Fische) bis zu acht (Pflanzen und Wirbellose) Toxizitätsdatenpunkte für verschiedene Taxa der sensiblen taxonomischen Gruppe. Der zur Ableitung von WRRL-Umweltqualitätsnormen entwickelte SSD-Ansatz erfordert mindestens 10 Toxizitätswerte für mindestens acht verschiedene taxonomische Gruppen. Daher wird die spezifische toxische Wirkungsweise der PSM bei der Konstruktion der SSD für eine UQN-Einstellung zunächst nicht berücksichtigt. Das für die RAK-Ableitung (PSM-Verordnung) und die WRRL-UQS-Ableitung entwickelte SSD-Verfahren basiert auf der Berechnung des HC5 und der Anwendung eines Bewertungsfaktors (AF). Die Höhe des

AF unterscheidet sich jedoch bei der RAK-Ableitung und der EQS-Ableitung. Wenn die Anzahl zusätzlicher Toxizitätsdaten geringer ist als für den SSD-Ansatz erforderlich, wählt die WRRL-Methodik den niedrigsten Toxizitätswert aus, um die UQN durch Anwendung eines AF abzuleiten. Für die RAK-Ableitung kann der geometrische Mittelwert verwendet werden.

Für die Ableitung der UQN können Endpunkte für Wirkungen verwendet werden, die aus geeigneten Mikro-/Mesokosmos-Tests abgeleitet wurden, indem ein geeigneter AF angewendet wird. Für die RAK-Ableitung kann auf Basis entsprechender Mikro-/Mesokosmentests sowohl dem „ETO“ als auch dem „ERO“ Ansatz gefolgt werden. Bei der RAK-Ableitung spielt das vorhergesagte Expositions-profil für das betreffende Oberflächenwasser am Feldrand eine herausragende Rolle bei der Interpretation der Ergebnisse von Mikro-/Mesokosmos-Studien. In Brocket al. (2011) wird beschrieben, wie die UQN-Ableitung speziell für PSM durchgeführt werden kann, und die Unterschiede zwischen den Verfahren der WRRL und der PSM-Verordnung werden näher erläutert.“

A.2.3 Herleitung der in diesem Bericht verwendeten RAK und UQN-Vorschläge

Um eine größtmögliche Transparenz zu schaffen, und eventuelle Unterschiede zu bestehenden oder neu abzuleitenden UQN zu ermöglichen, finden sich in der im Kleingewässermonitoring verwendeten RAK Tabelle (UBA (13.11.2019)/BK) und für die auffälligen Stoffe ebenfalls in der Tabelle 36 Informationen zu den Endpunkten und Faktoren, die zur Ableitung der zum Zeitpunkt des Kleingewässermonitorings gültigen RAK verwendet wurden. In Tabelle 36 zu diesem Bericht wiederum sind die Ableitungen für die UQN-Vorschläge des UBA, inklusive der sensitivsten Art, des Effekts des jeweiligen Endpunkts, sowie des verwendeten Bewertungsfaktors (AF) aufgeführt. Die verwendete Methodik zur Ableitung der UQN entstammt der „Technischen Anleitung zur Ableitung von Umweltqualitätsstandards unter der Wasserrahmenrichtlinie“ (EG, 2011). Die hier verwendeten UQN-Vorschläge sind insofern konform zur Ableitung für die Wasserrahmenrichtlinie.

Tabelle 36: Im Kleingewässermonitoring auffällige Stoffe 2018/2019

Stoff	CAS-Nr	LAWA-Code	RAK [µg/L] (KgM)	Datengrundlage RAK-Ableitung	JD-UQN [µg/L]	Datengrundlage JD-Ableitung	ZHK-UQN [µg/L]	Datengrundlage ZHK-Ableitung
Acetamiprid	135410-20-7	4200	0,018	read-across/extrapolation factor of 140 applied on C. riparius 28-day NOEC of 2.5 µg/L (UBA 2014)	-	Prioritäre Substanz Kandidat - Ableitung EQS auf EU-Ebene	-	Prioritäre Substanz Kandidat - Ableitung EQS auf EU-Ebene
Azoxystrobin	131860-33-8	2062	0,55	Mysidopsis bahia LC50 of 55 µg/L, AF 100 (LoEP 2010)	0,2 [a]	Eudiaptomus graciloides NOEC of 2 µg/L, AF10 (Lauridsen et al. 2003)	0,55 [a]	Mysidopsis bahia LC50 of 55 µg/L, AF 100 (LoEP 2010)
Bromoxynil	1689-84-5	2622	0,26	D. magna EC50 of 26 µg/L, AF 100 (Kent et al. 1992)	0,5	OGewV [b]	11,8 [a]	L. gibba ErC50 of 118 µg/L, AF 10 (LoEP 2017)
Chlorantraniliprole	500008-45-7	4478	0,355	D. magna EC50 of 7.1 µg/L, AF 20 (Samel 2006)	0,25 [a]	C. riparius NOEC of 2.5 µg/L, AF 10 (LoEP 2013)	1,2 [a]	D. magna LC50 of 11.6 µg/L, AF 10 (LoEP 2013)
Clothianidin	210880-92-5	4201	0,007	Aquatic insects NOEC of 0.02 µg/L, AF 3 (UBA 2014)	-	Prioritäre Substanz Kandidat - Ableitung EQS auf EU-Ebene	-	Prioritäre Substanz Kandidat - Ableitung EQS auf EU-Ebene
Diflufenican	83164-33-4	2626	0,025	Desmodesmuns subspicatus EbC50 of 0.24 µg/L, AF 10 (Odin-Feurtet 1997)	0,009	OGewV [b]	0,06 [a]	Raphidocelis subcapitata ErC50 0.6 µg/L, AF 10 (LoEP 2018)
Dimethenamid-P	163515-14-8	4266	1,52	SSD primary producers HC5 from EC50 of 13.7 µg/L, AF 9 (LoEP 2018)	0,26 [a]	Monoraphidium griffithii ErC10 of 2.6 µg/L, AF 10 (Backfisch 2013 zitiert in RAR 2016 Vol.3 B9 S.74ff)	2,5 [a]	Monoraphidium griffithii ErC50 of 25 µg/L, AF 10 (LoEP 2018)
Dimoxystrobin	149961-52-4	4129	0,0316	Oncorhynchus mykiss NOEC of 0.316 µg/L, AF 10 (1999)	0,03	OGewV [b]	2 [b]	aber UBA Vorschlag: 0,09 (Crassostrea virginica, EC50 of 90 µg/L, AF 100 (LoEP 2017))

Stoff	CAS-Nr	LAWA-Code	RAK [µg/L] (KgM)	Datengrundlage RAK-Ableitung	JD-UQN [µg/L]	Datengrundlage JD-Ableitung	ZHK-UQN [µg/L]	Datengrundlage ZHK-Ableitung
Fipronil	120068-37-3	4323	0,00077	Mysidopsis bahia NOEC of 0.007 µg/L, AF10 (LoEP 2006)	0,0007 [a]	Mysidopsis bahia NOEC of 0.007 µg/L, AF10 (LoEP 2006)	0,003 [a]	Chironomus EC50 of 0.0325 µg/L, AF10 (Weston and Lydy 2013)
Flufenacet	142459-58-3	2553	vormals 12, ab 2020: 0,357	Skeletonema costatum NOEC of 3.57 µg/L, AF 10 (Bowers 1995, Dorgeloh 1998) (vormals Microcosm NOEC of 12 µg/L, AF 1 (Foekema and Jak 1999))	0,04	OGewV [b]	0,2	OGewV [b]
Foramsulfuron	173159-57-4	4118	0,034	L. gibba ErC50 of 1.01 µg/L, AF 30 (Christ and Ruff 1999)	0,017 [a]	L. gibba NOEC of 0.17 µg/L, AF 10, based on Bruns, 2013 zitiert im RAR 2015 Volume 3 - Annex B.9, S. 55 ff. (Appendix, Tab. A.2)	0,1 [a]	L. gibba ErC50 of 1.01 µg/L, AF 10 (LoEP 2016)
Imidacloprid	138261-41-3	2386	0,009	Aquatic insects HC5 from EC10 of 0.027 µg/L, AF 3 (UBA 2014)	0,002	OGewV [b] sowie Prioritäre Substanz Kandidat	0,1	OGewV [b] sowie Prioritäre Substanz Kandidat
Lenacil	2164-08-1	2630	0,35444	SSD primary producers HC5 from ErC50 of 3.19 µg/L, AF 9 (UBA 2019)	0,7 [a] 6	specific SSD, ErC10, HC5 = 2.29 µg/L, AF3 (LoEP 2020)	0,76 [a]	specific SSD, ErC50, HC5 = 7.57 µg/L, AF10 (due to high uncertainties, no dicots tested)
MCPA	94-74-6	2253	4,33	Myriophyllum spicatum ErC50 of 130 µg/L, AF 30	2	OGewV [b]	6,4 [a]	L. gibba ErC50 of 64.1 µg/L (Drottar und Krüger 1999)
Mesotrione	104206-82-8	2787	0,77	L. gibba EbC50 of 7.7 µg/L, AF 10 (Smyth et al. 1997)	0,2 [a]	L. gibba NOEC of 2 µg/L, AF10 (Smyth et al. 1997d)	3,319 [a]	L. gibba ErC50 of 33.19 µg a.s./L, AF10; (Hernadi 2014b)

Stoff	CAS-Nr	LAWA-Code	RAK [µg/L] (KgM)	Datengrundlage RAK-Ableitung	JD-UQN [µg/L]	Datengrundlage JD-Ableitung	ZHK-UQN [µg/L]	Datengrundlage ZHK-Ableitung
Methiocarb	2032-65-7	2318	0,01	D. magna NOEC of 0.1 µg/L, AF10 (Forbis 2018)	0,01 [a]	D. magna NOEC of 0.1 µg/L, AF10 (LoEP 2018)	0,077 [a]	D. magna EC50 of 7.7 µg/L, AF100 (LoEP 2018)
Nicosulfuron	111991-09-4	2788	0,090	L. gibba ErC50 of 2.7 µg/L, AF 30 (LoEP 2008)	0,009	OGewV [b] sowie Prioritäre Substanz Kandidat	0,09	OGewV [b] sowie Prioritäre Substanz Kandidat
Pirimicarb	23103-98-2	2294	0,17	D. magna NOEC of 1.7 µg/L, AF 10 (Thompson et al 1989)	0,09	OGewV [b]	1,8 [a]	D. magna LC50 of 18.1 µg/L, AF 10 (Andersen et al. 2006)
S-Metolachlor	87392-12-9	2250	1,22	L. gibba ErC50 of 36.7 µg/L, AF=30 (Hoberg 1995)	0,2	OGewV [b]	3,67 [a]	L. gibba ErC50 of 36.7 µg/L, AF=10 (LoEP 2018)
Terbuthylazin	5915-41-3	2248	1,9	D. magna NOEC of 19 µg/L, AF 10 (Shillabeer et al 2002)	0,5	OGewV [b]	1,3 [a]	L. gibba EC50 of 12.8 µg/L, AF10 (Dengler 2001)
Thiacloprid	111988-49-9	4199	0,004	Aquatic insects NOEC of 0.013 µg/L, AF 3 (UBA 2014)	-	Prioritäre Substanz Kandidat - Ableitung EQS auf EU-Ebene	-	Prioritäre Substanz Kandidat - Ableitung EQS auf EU-Ebene
Thiamethoxam	153719-23-4	4197	0,043	Aquatic insects estimated HC5-EC10 of 0.13 µg/L, AF 3 (UBA 2014)	-	Prioritäre Substanz Kandidat - Ableitung EQS auf EU-Ebene	-	Prioritäre Substanz Kandidat - Ableitung EQS auf EU-Ebene

Hier sind die RAK Werte aufgeführt, die in der KgM Pilotstudie 2018/2019 zum Abgleich verwendet wurden. Die letzte Version der UBA-RAK-Liste ist online abrufbar unter: https://webetox.uba.de/webETOX

[a] UQN-Vorschlag UBA 2021

[b] zum Zeitpunkt des Monitorings in Deutschland in Anlage 6 zur OGewV als flussgebietsspezifischer Schadstoff gelistet

A.3 Datengrundlagen der Auswertungen zu Expositionstreibern und Effizienz von Risikominderungsmaßnahmen

Tabelle 37: RAK-Überschreitungen und Konzentrationen

	RAK-Überschreitungen [n]					Mittlere Konzentration [µg/L]			Summierte Konzentration [µg/L]		
Messstelle	**Insektizide**	**Herbizide**	**Fungizide**	**log TU_{max}**	**log TU_{sum}**	**Insektizide**	**Herbizide**	**Fungizide**	**Insektizide**	**Herbizide**	**Fungizide**
S1	0	0	0	-2,38	-2,13	0,00001	0,00058	0,00015	0,00004	0,00173	0,00045
S2	0	0	0	-2,95	-2,88	0,00286	0,01058	0,00070	0,00286	0,01058	0,00070
S3	0	0	0	-2,57	-2,38	0,00050	0,00626	0,00026	0,00050	0,00626	0,00026
S4	1	0	0	-2,55	-2,36	0,00370	0,00180	0,00087	0,00370	0,00180	0,00087
S5	2	4	0	-1,17	-1,15	0,00428	0,30910	0,00125	0,00855	0,61821	0,00251
S6	5	2	0	-1,89	-1,85	0,00268	0,04414	0,02155	0,00803	0,13243	0,06466
S7	4	0	0	-1,26	-1,25	0,00496	0,01703	0,00325	0,01986	0,06812	0,01299
S8	3	0	0	-2,18	-2,09	0,00136	0,00892	0,00198	0,00407	0,02677	0,00595
S9	3	0	0	-2,12	-1,98	0,00211	0,02536	0,00535	0,00845	0,10143	0,02139
S10	2	0	0	-2,45	-2,26	0,00134	0,01161	0,00109	0,00267	0,02323	0,00218
S11	4	0	0	-2,13	-1,82	0,00311	0,02256	0,00315	0,00932	0,06769	0,00946
S12	1	2	0	-2,52	-2,11	0,00115	0,10579	0,00296	0,00346	0,31738	0,00887
S14	2	5	0	-2,49	-2,23	0,00204	0,06618	0,00288	0,00818	0,26473	0,01150
S15	1	0	0	-2,52	-2,51	0,00132	0,01688	0,00112	0,00265	0,03376	0,00223
S16	0	0	0	-2,55	-2,37	0,00005	0,00605	0,00013	0,00005	0,00605	0,00013
S17	0	3	0	-2,80	-2,40	0,00024	0,55053	0,00338	0,00048	1,10106	0,00676

	RAK-Überschreitungen [n]					Mittlere Konzentration [µg/L]			Summierte Konzentration [µg/L]		
S18	1	1	0	-1,43	-1,43	0,00153	0,03251	0,00104	0,00613	0,13002	0,00416
S19	4	1	0	-2,22	-2,03	0,00288	0,03088	0,00168	0,01440	0,15442	0,00839
S20	0	0	0	-3,08	-3,07	0,00002	0,00103	0,00696	0,00010	0,00412	0,02783
S22	0	0	0	-3,07	-2,78	0,00032	0,01144	0,00046	0,00063	0,02288	0,00093
S23	4	0	0	-1,56	-1,48	0,00206	0,02327	0,01346	0,01030	0,11633	0,06730
S24	4	6	0	-1,43	-1,34	0,00650	0,30980	0,00619	0,01949	0,92941	0,01857
S25	7	5	0	-0,88	-0,83	0,01380	1,05823	0,00551	0,04138	3,17468	0,01654
S26	0	0	0	-2,45	-2,44	0,00949	0,00199	0,00064	0,01897	0,00398	0,00128
S27	0	0	0	-2,57	-2,48	0,00163	0,00390	0,00158	0,00163	0,00390	0,00158
S28	0	0	0	-2,90	-2,70	0,00116	0,00278	0,00066	0,00116	0,00278	0,00066
S29	0	0	0	-2,83	-2,78	0,00083	0,00435	0,00149	0,00083	0,00435	0,00149
S31	4	0	0	0,35	0,35	0,10521	0,02781	0,08006	0,31562	0,08343	0,24018
S32	9	3	0	-1,47	-1,38	0,08271	0,38056	0,01934	0,24813	1,13988	0,05802
S33	0	0	0	-2,62	-2,54	0,00074	0,00188	0,00037	0,00148	0,00377	0,00075
S34	2	0	0	-1,99	-1,91	0,00137	0,02389	0,00220	0,00412	0,07167	0,00659
S35	7	7	1	-1,83	-1,38	0,01949	0,84000	0,02971	0,07796	3,35995	0,11884
S35	10	8	0	-1,48	-1,33	0,01500	0,33274	0,01334	0,12002	2,66192	0,10670
S36	2	0	0	-2,38	-2,26	0,00981	0,01323	0,00122	0,01962	0,02645	0,00244
S37	1	0	0	-3,05	-2,85	0,00262	0,00636	0,00036	0,00262	0,00636	0,00036
S38	10	5	0	-1,26	-1,00	0,08291	0,72983	0,01053	0,24874	2,18949	0,03160

	RAK-Überschreitungen [n]					Mittlere Konzentration [µg/L]			Summierte Konzentration [µg/L]		
S39	5	2	0	-1,85	-1,66	0,01012	0,79636	0,00525	0,02025	1,59272	0,01051
S40	5	0	0	-1,90	-1,84	0,00771	0,02017	0,00233	0,03853	0,10084	0,01164
S41	2	5	1	-0,59	-0,51	0,01486	0,49690	0,05338	0,01486	0,49690	0,05338
S42	1	1	0	-2,39	-2,26	0,00515	0,07102	0,00037	0,01030	0,14205	0,00074
S43	8	0	0	-1,74	-1,61	0,00347	0,08419	0,00537	0,02085	0,50506	0,03224
S43	1	3	0	-1,73	-1,69	0,00665	0,10183	0,00333	0,04656	0,71284	0,02333
S44	0	0	0	-3,45	-3,32	0,00014	0,00079	0,00005	0,00041	0,00236	0,00014
S45	0	0	0	-3,14	-3,10	0,00003	0,00183	0,08493	0,00007	0,00367	0,16987
S46	0	0	0	-2,60	-2,23	0,00122	0,00291	0,00105	0,00245	0,00583	0,00211
S47	5	3	0	-1,66	-1,51	0,00471	0,18382	0,00659	0,00942	0,36764	0,01318
S48	2	0	0	-2,37	-1,97	0,03662	0,03027	0,00620	0,03662	0,03027	0,00620
S49	0	0	0	-2,92	-2,79	0,00043	0,00914	0,00181	0,00043	0,00914	0,00181
S50	0	1	0	-1,59	-1,53	0,00222	0,05240	0,00342	0,00444	0,10480	0,00684
S51	5	2	1	-1,31	-1,28	0,00378	0,05252	0,03455	0,01511	0,21007	0,13820
S52	0	0	0	-1,70	-1,69	0,00018	0,01208	0,01888	0,00053	0,03623	0,05663
S53	0	0	0	-1,65	-1,56	0,00497	0,00383	0,03713	0,02979	0,02297	0,22276
S53	0	0	0	-2,74	-2,53	0,00077	0,00339	0,08045	0,00230	0,01018	0,24136
S54	2	0	0	-1,67	-1,58	0,00239	0,00915	0,02621	0,01437	0,05490	0,15729
S55	7	1	0	-0,64	-0,61	0,00547	0,07215	0,05399	0,04374	0,57721	0,43191
S57	9	0	0	-0,22	-0,21	0,01778	0,01038	0,02168	0,05333	0,03115	0,06503

	RAK-Überschreitungen [n]					Mittlere Konzentration [µg/L]			Summierte Konzentration [µg/L]		
S58	2	0	1	-1,68	-1,66	0,00120	0,00438	0,08215	0,00361	0,01315	0,24644
S59	4	1	0	-1,36	-1,22	0,00279	0,06048	0,01711	0,01395	0,30242	0,08554
S59	2	0	0	-2,15	-1,85	0,00494	0,01408	0,02350	0,00989	0,02815	0,04700
S60	4	0	0	-1,67	-1,64	0,00364	0,01935	0,01818	0,02182	0,11612	0,10907
S60	1	0	0	-0,47	-0,47	0,00589	0,00958	0,00484	0,01178	0,01916	0,00969
S61	0	4	0	-3,13	-2,50	0,00071	0,42913	0,00089	0,00071	0,42913	0,00089
S63	2	1	1	-2,19	-1,92	0,00185	0,04804	0,02839	0,00185	0,04804	0,02839
S63	1	0	1	-1,47	-1,44	0,00305	0,03096	0,00644	0,00305	0,03096	0,00644
S65	0	0	0	-3,19	-3,12	0,00006	0,00333	0,00078	0,00018	0,01000	0,00233
S66	0	0	0	-3,03	-2,85	0,00078	0,00289	0,00053	0,00078	0,00289	0,00053
S67	5	6	0	-1,62	-1,48	0,01025	0,35068	0,00594	0,03075	1,05199	0,01781
S68	6	0	0	-1,53	-1,48	0,00311	0,01227	0,00258	0,02491	0,09804	0,02066
S69	3	0	0	-2,10	-2,07	0,00139	0,00592	0,00143	0,01253	0,05326	0,01291
S70	1	0	1	-2,33	-2,16	0,00238	0,05950	0,00582	0,00952	0,23798	0,02330
S71	7	0	1	-1,04	-1,02	0,00373	0,02171	0,00514	0,02236	0,13025	0,03084
S72	0	0	0	-2,58	-2,40	0,00033	0,00398	0,00101	0,00067	0,00796	0,00201
S73	2	0	0	-0,76	-0,75	0,02434	0,00492	0,00319	0,02434	0,00492	0,00319
S74	6	0	0	-1,89	-1,84	0,00213	0,01955	0,00213	0,01280	0,11733	0,01280
S74	5	0	0	-2,25	-2,07	0,00163	0,01557	0,00134	0,00652	0,06228	0,00534
S75	5	0	0	-1,55	-1,54	0,00455	0,01161	0,00157	0,02275	0,05805	0,00784

	RAK-Überschreitungen [n]					Mittlere Konzentration [µg/L]			Summierte Konzentration [µg/L]		
S76	1	0	0	-2,25	-2,24	0,00047	0,00087	0,00058	0,00094	0,00174	0,00116
S76	2	0	0	-1,70	-1,70	0,00139	0,00794	0,00390	0,00556	0,03177	0,01561
S77	5	1	0	-1,42	-1,37	0,00297	0,01388	0,00148	0,02374	0,11028	0,01186
S78	0	0	0	-4,21	-3,95	0,00000	0,00035	0,00050	0,00000	0,00035	0,00050
S78	2	9	0	-2,42	-1,98	0,00405	0,40959	0,00654	0,01621	1,63837	0,02615
S79	1	0	0	-2,22	-2,04	0,00131	0,02480	0,00251	0,00393	0,07439	0,00753
S80	2	5	0	-2,70	-2,24	0,00277	0,17091	0,00136	0,01386	0,85455	0,00678
S81	4	1	0	-1,16	-1,16	0,00449	0,04992	0,00658	0,02692	0,29953	0,03949
S82	1	0	0	-2,55	-2,39	0,00473	0,00485	0,00233	0,00945	0,00970	0,00465
S83	5	14	1	-1,68	-1,55	0,01014	0,84297	0,02014	0,04056	3,37189	0,08057
S84	1	0	0	-2,61	-2,46	0,00080	0,00360	0,00268	0,00160	0,00719	0,00536
S85	11	21	13	-0,14	-0,13	0,04058	0,97202	0,19365	0,20289	4,86010	0,96826
S86	0	0	0	-2,71	-2,37	0,00159	0,02550	0,00399	0,00476	0,07651	0,01197
S92	5	0	1	-1,60	-1,39	0,00920	0,05133	0,10109	0,01839	0,10265	0,20219
S94	1	0	0	-2,31	-2,21	0,00149	0,02584	0,00190	0,00448	0,07752	0,00569
S95	1	0	0	-0,49	-0,48	0,00543	0,01392	0,00394	0,01085	0,02783	0,00789
S97	0	0	0	-2,61	-2,46	0,00133	0,01530	0,00149	0,00133	0,01530	0,00149
S98	12	0	0	-2,01	-1,78	0,00280	0,01209	0,00232	0,02243	0,09670	0,01857
S98	13	0	0	-1,47	-1,42	0,00483	0,02772	0,00126	0,03383	0,19402	0,00879
S99	2	0	0	-1,15	-1,11	0,02171	0,06627	0,01174	0,02171	0,06627	0,01174

	RAK-Überschreitungen [n]					Mittlere Konzentration [µg/L]			Summierte Konzentration [µg/L]		
S101	0	0	0	-3,04	-2,82	0,00246	0,00648	0,00046	0,01229	0,03242	0,00229
S103	0	0	0	-2,61	-2,57	0,00049	0,00281	0,00197	0,00098	0,00562	0,00395
S114	0	0	0	-0,91	-0,89	0,00046	0,00838	0,00997	0,00046	0,00838	0,00997
S120	10	0	0	-1,67	-1,63	0,00428	0,00687	0,01700	0,02996	0,04805	0,11901

Tabelle 38: Gewässerrandstreifenbreiten (GRSB), -flächen und Böschungsneigung

Messstelle	Mittlere GRSB [m]	10% Perzentil GRSB [m]	Standardabweichung GRSB [m]	Source to GRS Area ratio	Fläche GRSB [m²]	Mittlere Böschungsneigung GRSB [%]
S1	72,3	3,5	57,1	1,90	31754374	0,2
S2	28,4	11,1	30,9	0,23	5585306	1,8
S3	66,5	4,4	60,7	1,17	16612758	0,8
S4	74,8	0,6	63,0	1,47	25053936	5,1
S5	90,5	11,5	55,8	1,67	40999085	0,2
S6	48,5	5,9	58,3	4,31	16145957	2,2
S7	48,7	9,5	57,5	7,82	7204690	0,8
S8	77,7	7,1	59,3	5,67	30648675	1,8
S9	55,8	2,1	53,3	1,27	30585650	2,0
S10	76,2	12,3	47,4	1,91	12906552	4,4
S11	63,6	9,0	46,8	4,44	21880727	3,6
S12	51,8	8,3	51,1	2,48	9781430	2,5
S13	16,1	7,3	53,5	0,58	1216180	1,2
S14	34,1	2,4	43,3	1,97	7896378	1,3
S15	52,8	3,6	54,7	3,28	9245301	2,5
S16	69,0	13,2	47,7	5,30	13600767	7,0
S17	61,6	14,8	49,6	3,29	12057760	5,7
S18	37,8	5,7	42,7	2,06	10110779	5,6
S19	39,9	3,4	42,3	2,65	7957041	2,8
S20	27,3	2,2	43,3	3,97	25260407	1,0
S22	70,6	4,9	60,2	0,33	21591114	3,5
S23	69,2	2,7	61,7	0,84	17097183	3,5
S24	69,2	1,3	62,7	0,91	10903450	7,3
S25	66,5	3,9	56,0	0,43	11004226	3,7
S26	37,0	6,6	53,2	0,22	6951694	5,8
S27	36,5	4,4	51,4	0,83	12237184	5,2
S28	56,8	16,4	43,1	0,26	7966378	8,2
S29	73,0	11,0	56,7	0,72	12069521	1,5
S31	75,7	16,5	51,1	0,93	30609450	1,5
S32	12,9	2,8	28,2	0,55	4100473	1,1

Messstelle	Mittlere GRSB [m]	10% Perzentil GRSB [m]	Standardabweichung GRSB [m]	Source to GRS Area ratio	Fläche GRSB [m²]	Mittlere Böschungsneigung GRSB [%]
S33	36,4	2,6	56,8	0,51	12583410	2,3
S34	17,6	2,7	44,8	0,98	15219182	1,1
S35	7,0	2,2	3,8	0,31	2515427	1,5
S35	7,0	2,2	3,8	0,28	2410038	1,5
S36	31,9	3,5	37,2	1,13	5637732	5,3
S37	112,2	44,1	43,4	1,69	48123477	3,3
S38	7,6	2,1	22,7	0,44	3981601	1,2
S39	22,2	2,3	26,7	1,42	6288096	6,1
S40	53,5	2,9	65,6	0,51	75383496	0,6
S41	101,3	40,4	45,0	4,27	18453715	5,2
S42	40,5	3,0	56,5	3,21	42143296	1,1
S43	7,5	1,5	11,6	0,48	1575735	1,5
S43	7,5	1,5	11,6	0,61	1829946	1,5
S44	78,2	5,4	49,9	0,48	14664207	7,1
S45	89,9	21,2	54,1	5,71	19579676	1,7
S46	22,1	3,6	27,3	0,67	10008540	2,2
S47	34,6	5,6	59,5	1,60	4219470	3,3
S48	47,3	4,0	60,6	2,45	11894072	0,8
S49	21,3	2,1	41,5	1,40	3567992	0,6
S50	19,2	3,2	44,2	1,61	7336161	8,3
S51	35,7	2,8	46,3	0,43	4922156	4,6
S52	42,6	3,1	45,4	0,25	698736	1,5
S53	36,1	4,8	38,4	0,62	3123506	13,4
S53	36,1	4,8	38,4	0,14	3742422	13,4
S54	44,6	4,6	44,1	1,41	4112461	11,7
S55	63,8	15,0	40,7	2,17	7229988	2,0
S56	17,3	1,0	16,7	0,24	2686119	5,3
S57	27,1	2,8	44,5	2,79	10098150	0,4
S58	18,4	3,4	22,2	0,24	398669	5,7
S58	18,4	3,4	22,2	0,70	315936	5,7
S59	36,6	4,8	41,3	2,95	6814649	3,8
S59	36,6	4,8	41,3	1,13	5247356	3,8

Messstelle	Mittlere GRSB [m]	10% Perzentil GRSB [m]	Standardabweichung GRSB [m]	Source to GRS Area ratio	Fläche GRSB [m²]	Mittlere Böschungsneigung GRSB [%]
S60	24,0	3,2	30,4	0,32	2770396	5,7
S60	24,0	3,2	30,4	0,91	2358090	5,7
S61	92,3	9,8	55,4	5,23	15500700	0,5
S62	76,9	6,7	63,2	1,79	28138634	4,0
S63	29,8	3,6	39,3	0,52	5020419	11,9
S63	29,8	3,6	39,3	0,20	3954698	11,9
S64	85,4	10,5	62,0	2,86	37903624	4,8
S65	93,0	7,3	59,7	1,12	6982085	4,1
S66	66,0	8,3	51,6	1,59	11842350	11,9
S67	20,4	5,6	53,5	0,33	2253989	1,0
S68	31,8	5,2	56,8	0,59	7526262	1,0
S69	77,1	21,8	46,2	0,48	12000657	3,2
S70	77,5	43,6	41,0	1,94	13888524	2,7
S71	110,2	42,3	40,3	0,39	9845976	0,8
S72	44,7	6,7	50,8	0,41	7728790	1,3
S73	87,3	24,3	52,5	0,61	34325316	4,3
S74	12,5	4,4	11,1	0,07	3318937	2,6
S74	12,5	4,4	11,1	0,11	3265894	2,6
S75	41,6	5,0	50,7	0,87	5923374	1,3
S76	17,0	5,4	21,7	0,40	31011934	0,6
S76	17,0	5,4	21,7	0,72	30545360	0,6
S77	21,8	3,9	37,0	0,27	5972966	1,8
S78	18,2	4,7	21,3	0,26	2922403	6,3
S78	18,2	4,7	21,3	0,43	3495904	6,3
S79	31,8	2,8	41,7	0,52	16066544	1,8
S80	21,0	2,4	34,1	0,25	5140888	1,3
S81	66,8	3,5	61,5	0,95	9570503	5,8
S82	20,0	5,2	22,5	0,19	2592232	2,3
S83	43,4	6,2	41,4	0,83	6362208	9,6
S84	18,9	9,3	34,8	0,27	2455726	3,3
S85	13,2	2,8	15,3	0,26	6356868	5,6
S86	22,5	2,7	34,3	0,41	5890830	0,7

Messstelle	Mittlere GRSB [m]	10% Perzentil GRSB [m]	Standardabweichung GRSB [m]	Source to GRS Area ratio	Fläche GRSB [m²]	Mittlere Böschungsneigung GRSB [%]
S87	78,4	4,1	62,7	2,01	39902280	3,3
S88	50,7	13,6	39,9	0,33	6972783	10,3
S89	34,3	5,0	44,4	0,25	7147882	3,0
S90	26,9	3,3	66,2	0,35	2275736	6,3
S91	70,2	10,6	52,2	3,72	13671489	3,6
S92	41,3	5,6	51,0	1,60	10482526	0,4
S93	33,6	2,4	60,9	1,48	3626340	5,0
S94	38,5	1,8	56,1	1,30	10497815	3,3
S95	19,9	1,5	44,7	0,54	3383433	3,0
S96	37,6	2,2	63,3	1,23	1798234	0,7
S97	43,5	8,1	35,4	0,47	6584064	5,8
S98	25,8	12,4	23,6	0,12	2053650	2,3
S98	25,8	12,4	23,6	0,23	2158173	2,3
S99	4,9	3,6	2,5	0,07	835838	1,4
S100	48,8	4,0	65,5	0,89	16819034	0,4
S101	18,3	3,4	37,8	0,49	16643588	0,6
S102	19,3	7,6	18,7	0,33	3379272	1,3
S103	31,5	4,5	67,4	0,52	22320684	0,7
S114	20,2	8,2	14,4	0,25	545124	9,0
S114	20,2	8,2	14,4	0,32	615518	9,0
S120	34,5	4,5	53,5	0,79	7555444	0,6

Tabelle 39: Einzugsgebietsparameter

Messstelle	Mittlere Hangneigung [%]	Seitenarme [n]	Fließstrecke [m]	Gewässerprofil [m²]	Einzugsgebiet [m²]	Erosionsrillen [n]	Bodentyp	Erodierbarkeit [k]
S1	0,7	15	14754	0,18	20715	0	26	0,10
S2	1,5	0	7531	0,15	14422	4	26	0,18
S3	0,8	6	5580	0,08	4798	2	26	0,18
S4	1,7	7	12054	0,30	9791	1	26	0,18
S5	0,9	7	14401	0,25	17297	1	26	0,18
S6	0,6	6	32638	0,21	10865	1	55	0,23
S7	0,2	2	45902	0,09	19072	0	8	0,16
S8	0,4	3	52430	0,22	17458	3	8	0,17
S9	2,6	4	16733	0,26	18536	3	18	0,40
S10	4,7	3	17929	0,26	19293	5	18	0,40
S11	3,6	9	10474	0,13	5923	8	18	0,39
S12	3,4	2	5599	0,16	5907	6	18	0,40
S13	0,1	0	5675	0,21	5773	0	11	0,24
S14	2,4	2	15035	0,09	12992	2	51	0,21
S15	2,7	2	31212	0,20	14485	5	30	0,40
S16	5,2	2	12132	0,29	12153	4	18	0,40
S17	4,6	2	10742	0,19	10051	2	18	0,40
S18	5,2	2	32018	0,22	21240	5	18	0,40
S19	4,2	2	11019	0,14	11611	4	18	0,40
S20	0,2	4	32913	0,18	21865	2	18	0,37
S22	7,9	1	10593	0,20	11438	1	53	0,32
S23	4,6	3	22867	0,14	17588	1	53	0,44
S24	1,4	1	14128	0,13	22604	0	40	0,36
S25	5,6	1	5898	0,02	5664	0	40	0,49
S26	0,7	2	29698	0,06	8508	1	23	0,27
S27	1,5	2	36221	0,09	23757	1	23	0,24
S28	3,0	1	11205	0,18	10820	1	19	0,24
S29	0,9	4	21324	0,58	12261	1	29	0,28
S31	1,2	3	21546	0,23	13088	1	29	0,30
S32	1,0	4	9780	0,04	6594	0	40	0,49
S33	1,6	4	9037	0,03	9458	0	42	0,49

Messstelle	Mittlere Hangneigung [%]	Seitenarme [n]	Fließstrecke [m]	Gewässerprofil [m²]	Einzugsgebiet [m²]	Erosionsrillen [n]	Bodentyp	Erodierbarkeit [k]
S34	0,2	8	35437	0,18	16838	0	17	0,08
S35	1,5	3	20014	0,16	11994	3	42	0,49
S35	1,5	3	20014	0,16	11994	3	42	0,49
S36	7,2	0	15120	0,08	9269	5	42	0,49
S37	1,4	4	17858	0,28	16182	4	46	0,42
S38	1,7	6	8020	0,09	4487	3	42	0,49
S39	4,1	4	10666	0,14	7512	3	42	0,49
S40	0,7	5	33412	0,15	16793	1	42	0,47
S41	2,4	1	18732	0,19	16465	4	46	0,58
S42	0,3	8	50077	0,33	26621	1	17	0,09
S43	0,4	2	6835	0,11	4017	0	42	0,45
S43	0,4	2	6835	0,11	4017	0	42	0,45
S44	1,8	3	21698	0,31	21019	0	28	0,17
S45	1,0	2	12169	0,08	19080	2	46	0,58
S46	1,4	2	17903	0,35	20644	1	42	0,47
S47	1,1	1	14144	0,24	13640	1	42	0,42
S48	0,2	3	38237	0,77	16470	3	31	0,15
S49	0,5	1	10536	0,18	7040	0	17	0,12
S50	1,4	0	8189	0,14	4396	1	31	0,18
S51	3,2	1	22237	0,20	21186	2	66	0,55
S52	9,2	0	2994	0,00	2151	0	42	0,46
S53	14,5	0	6237	0,08	6191	1	61	0,25
S53	14,5	0	6237	0,08	6191	1	61	0,25
S54	6,0	1	27747	0,55	29109	4	52	0,39
S55	5,1	0	28134	0,23	28628	4	52	0,39
S56	3,1	0	9504	0,04	9591	0	40	0,47
S57	0,5	2	30810	1,18	16184	4	35	0,35
S58	3,8	0	17906	0,56	18880	2	40	0,47
S58	3,8	0	17906	0,56	18880	2	40	0,47
S59	3,5	1	8439	0,19	7301	2	42	0,40
S59	3,5	1	8439	0,19	7301	2	42	0,49
S60	4,3	0	5928	0,10	5672	2	42	0,42

Mess-stelle	Mittlere Hangnei-gung [%]	Seiten-arme [n]	Fließ-strecke [m]	Gewässer-profil [m²]	Einzugsge-biet [m²]	Erosions-rillen [n]	Bodentyp	Erodier-barkeit [k]
S60	4,3	0	5928	0,10	5672	2	42	0,43
S61	0,8	2	6447	0,50	9576	5	31	0,18
S62	1,6	3	26577	0,38	19697	3	19	0,24
S63	1,8	1	17696	0,29	12924	2	19	0,24
S63	1,8	1	17696	0,47	12924	2	19	0,24
S64	1,9	1	44071	0,23	17232	2	19	0,24
S65	0,7	0	7161	0,22	6945	2	19	0,23
S66	5,5	3	14389	0,15	9823	9	42	0,38
S67	1,0	0	16563	0,31	17503	3	46	0,47
S68	0,4	3	25007	0,13	15488	2	46	0,58
S69	1,0	0	27177	0,14	21279	1	46	0,58
S70	6,0	2	16924	0,12	14588	3	46	0,57
S71	0,9	0	52030	0,18	29962	7	46	0,58
S72	1,0	0	16019	0,08	15020	0	46	0,55
S73	2,8	3	7480	0,19	4214	3	59	0,44
S74	0,4	1	31896	0,11	30645	1	41	0,49
S74	0,4	1	31896	0,11	30645	1	41	0,49
S75	2,2	1	13663	0,07	15163	3	36	0,49
S76	1,0	1	11289	0,04	11608	2	9	0,49
S76	1,0	1	11289	0,04	11608	2	9	0,49
S77	1,5	1	9682	0,07	13904	4	37	0,49
S78	1,5	1	4116	0,14	5551	2	9	0,49
S78	1,5	1	4116	0,14	5606	2	9	0,49
S79	3,5	2	18083	0,05	9196	2	59	0,44
S80	1,3	1	19254	0,05	10060	2	42	0,44
S81	5,2	1	8259	0,05	18565	3	36	0,49
S82	1,6	0	11124	0,03	22344	1	9	0,49
S83	4,3	2	5994	0,12	4830	1	61	0,24
S84	6,4	0	21743	0,04	19567	2	51	0,26
S85	2,6	4	28141	0,29	9745	2	36	0,42
S86	0,9	4	5078	0,07	1746	1	36	0,42
S87	0,8	2	14371	0,48	17508	0	26	0,14

Mess-stelle	Mittlere Hangnei-gung [%]	Seiten-arme [n]	Fließ-strecke [m]	Gewässer-profil [m²]	Einzugsge-biet [m²]	Erosions-rillen [n]	Bodentyp	Erodier-barkeit [k]
S88	0,8	0	45547	0,08	27226	2	6	0,24
S89	1,6	1	37630	0,17	14321	3	23	0,24
S90	1,0	3	19428	0,06	15658	0	32	0,16
S91	1,5	2	9115	0,28	9805	1	31	0,13
S92	0,6	22	12581	0,28	13383	3	28	0,35
S93	1,2	0	9346	0,04	8991	2	28	0,15
S94	0,3	2	34992	0,33	43020	2	15	0,21
S95	2,4	0	5756	0,26	4969	0	22	0,23
S96	0,7	5	14001	0,26	6764	1	6	0,18
S97	6,2	0	14399	0,10	13567	2	42	0,49
S98	0,2	0	303349	2,12	267338	NA	9	0,49
S98	0,2	0	303349	2,12	267338	NA	9	0,49
S99	0,0	0	14623	0,29	28273	0	9	0,49
S100	0,1	2	63610	0,15	46385	0	12	0,10
S101	0,2	5	53831	1,85	44396	2	46	0,53
S102	2,0	0	19975	0,15	22523	2	8	0,32
S103	0,8	3	27893	0,86	13091	2	36	0,48
S114	7,6	0	7577	0,22	10704	0	52	0,40
S114	7,6	0	7577	0,22	10704	0	52	0,40
S120	1,9	3	56642	1,24	70225	2	11	0,29

Tabelle 40: Landnutzung im Einflusskorridor der Messstellen

Messstelle	Landwirtschaft EZG [%]	Landwirtschaft Puffer [%]	Siedlung [%]	Wald [%]	Ackerfläche [m²]	Gerste [%]	Mais [%]	Hafer [%]	Raps [%]	Roggen [%]	Zuckerrübe [%]	Wein [%]	Weizen [%]
S1	71	28	4	25	95736	33	0	4	15	0	0	0	22
S2	95	93	1	2	180746	38	19	0	14	13	0	0	13
S3	70	42	1	13	93122	2	23	0	20	44	0	0	0
S4	93	59	4	5	108059	2	9	7	26	19	0	0	38
S5	95	57	3	12	116168	34	24	0	12	0	0	0	14
S6	56	28	18	0	16346	0	61	0	0	0	0	9	15
S7	48	56	8	3	8045	0	21	0	0	0	0	0	26
S8	71	48	4	13	11242	0	52	0	2	0	0	0	19
S9	67	46	18	14	26699	2	34	0	0	0	0	0	20
S10	64	50	4	28	33262	17	10	0	0	0	0	0	31
S11	94	46	3	22	22451	4	58	0	2	1	0	0	4
S12	88	53	4	20	33654	0	58	0	8	0	0	0	8
S13	96	53	9	0	33921	8	61	0	0	0	0	0	17
S14	83	69	11	1	24290	27	36	0	0	5	0	0	17
S15	73	48	13	0	25451	7	51	5	3	3	0	0	10
S16	87	37	4	20	22240	6	46	0	0	0	0	0	30
S17	99	53	4	6	28948	29	26	2	0	0	0	0	16
S18	81	48	9	17	35271	0	24	0	8	1	0	0	39
S19	80	56	6	20	23991	6	27	0	0	0	6	0	19

Messstelle	Landwirtschaft EZG [%]	Landwirtschaft Puffer [%]	Siedlung [%]	Wald [%]	Ackerfläche [m²]	Gerste [%]	Mais [%]	Hafer [%]	Raps [%]	Roggen [%]	Zuckerrübe [%]	Wein [%]	Weizen [%]
S20	82	70	4	5	28367	1	53	1	0	5	1	0	26
S22	60	21	1	52	30480	4	3	0	4	0	43	0	6
S23	41	36	8	28	22650	7	0	7	16	7	0	0	31
S24	83	64	15	0	28047	5	13	0	20	3	2	0	22
S25	60	41	0	40	28362	0	0	0	22	9	5	0	16
S26	56	53	3	9	200256	2	0	0	29	0	0	0	55
S27	86	66	3	6	120589	0	30	0	8	0	0	0	14
S28	96	84	2	0	195656	0	25	10	29	0	2	0	35
S29	84	56	4	27	222374	0	0	0	21	0	0	0	43
S31	68	51	7	34	115462	0	8	0	4	0	0	0	7
S32	97	88	5	0	57195	0	36	0	0	0	13	0	51
S33	50	43	1	51	75476	7	0	0	2	2	11	0	55
S34	96	67	0	20	47350	0	51	0	5	2	0	0	5
S35	83	79	7	0	67493	10	11	0	14	0	12	0	40
S35	83	79	8	0	52119	14	4	0	11	0	7	0	53
S36	61	65	6	17	36722	0	0	5	33	2	13	0	28
S37	79	41	1	40	40402	13	26	0	12	0	0	0	8
S38	85	86	0	5	55252	2	18	0	1	3	27	0	46
S39	92	79	4	3	43465	0	0	0	0	0	34	0	66
S40	70	60	10	25	79995	0	17	0	17	1	9	0	22

Messstelle	Landwirtschaft EZG [%]	Landwirtschaft Puffer [%]	Siedlung [%]	Wald [%]	Ackerfläche [m²]	Gerste [%]	Mais [%]	Hafer [%]	Raps [%]	Roggen [%]	Zuckerrübe [%]	Wein [%]	Weizen [%]
S41	92	70	2	11	58081	0	20	0	3	7	0	0	12
S42	81	73	2	11	46019	0	65	0	1	0	2	0	0
S43	73	76	8	4	48138	9	0	6	12	0	8	0	62
S43	73	79	12	0	23050	7	0	0	1	0	16	0	72
S44	76	30	1	41	36907	7	19	0	3	3	0	0	0
S45	89	62	5	5	40221	15	32	0	12	12	0	0	16
S46	34	70	9	5	59189	0	8	0	43	0	18	0	17
S47	97	55	0	4	31718	4	15	0	6	24	0	0	37
S48	91	49	1	26	38478	24	41	0	2	5	0	0	24
S49	96	70	4	4	30634	15	42	0	0	15	0	0	3
S50	100	75	2	5	38356	1	61	0	0	6	0	0	16
S51	69	66	9	2	47078	0	7	0	6	9	11	0	28
S52	24	21	0	71	16792	0	58	0	0	0	0	32	0
S53	22	22	3	65	29421	0	0	0	0	0	0	69	0
S53	22	24	4	67	15627	0	0	0	0	0	0	70	0
S54	48	66	7	6	23428	0	2	0	0	0	5	64	0
S55	27	49	23	3	27336	0	22	0	0	0	10	6	18
S56	23	56	32	0	18288	0	0	0	0	0	0	58	0
S57	54	44	22	1	12293	0	12	1	0	0	1	2	20
S58	27	69	12	3	44723	0	0	0	0	0	0	84	0

Messstelle	Landwirtschaft EZG [%]	Landwirtschaft Puffer [%]	Siedlung [%]	Wald [%]	Ackerfläche [m²]	Gerste [%]	Mais [%]	Hafer [%]	Raps [%]	Roggen [%]	Zuckerrübe [%]	Wein [%]	Weizen [%]
S58	27	70	14	5	17353	0	0	0	0	0	0	83	0
S59	31	53	12	14	14507	0	49	0	0	0	0	21	4
S59	31	40	19	20	11028	0	32	0	0	0	0	15	25
S60	35	48	11	24	24377	0	43	0	5	0	0	34	0
S60	35	51	11	24	11667	0	12	0	0	0	0	18	52
S61	82	43	0	7	29876	2	58	0	0	23	0	0	0
S62	94	64	4	1	67556	8	6	0	21	0	0	0	28
S63	98	77	4	3	48371	6	2	0	84	0	0	0	0
S63	98	69	2	6	87261	5	0	0	5	0	0	0	85
S64	70	42	3	38	48832	27	0	7	5	0	0	0	5
S65	91	34	3	22	40030	10	30	5	0	0	0	0	25
S66	100	45	6	6	87941	0	2	0	33	0	0	10	28
S67	89	64	0	7	78800	11	23	0	38	0	15	0	13
S68	90	76	7	1	200919	38	0	0	16	0	0	0	19
S69	59	44	7	26	173696	0	33	0	0	0	0	0	0
S70	87	45	1	17	48425	6	67	0	14	0	0	0	0
S71	59	43	17	3	150016	8	0	0	5	0	0	0	40
S72	98	82	3	3	177798	22	21	0	16	0	0	0	36
S73	60	41	1	38	106227	17	0	0	11	0	0	0	32
S74	98	89	6	0	216835	0	0	1	26	0	0	0	73

Messstelle	Landwirtschaft EZG [%]	Landwirtschaft Puffer [%]	Siedlung [%]	Wald [%]	Ackerfläche [m²]	Gerste [%]	Mais [%]	Hafer [%]	Raps [%]	Roggen [%]	Zuckerrübe [%]	Wein [%]	Weizen [%]
S74	98	93	0	1	175449	44	15	0	18	0	1	0	21
S75	91	61	19	3	57623	0	20	0	9	0	0	0	44
S76	89	78	9	4	153586	28	19	0	12	0	0	0	40
S76	89	79	8	4	95414	34	13	0	4	10	8	0	30
S77	95	68	10	6	109089	14	0	32	0	0	0	0	29
S78	94	82	0	10	104841	3	11	0	30	0	0	0	52
S78	94	79	0	9	84710	2	42	0	0	0	2	0	54
S79	39	35	10	44	157143	25	0	0	9	0	0	0	20
S80	44	69	13	8	110835	0	26	0	11	0	7	0	41
S81	97	68	10	8	68719	0	25	0	0	0	0	0	55
S82	88	73	14	2	174686	39	0	0	14	0	6	0	37
S83	85	76	0	1	70310	37	18	0	23	0	0	0	21
S84	74	47	2	34	79917	26	0	0	8	0	0	0	60
S85	87	66	12	4	114742	5	10	0	34	14	0	0	19
S86	99	69	18	0	68552	0	25	0	25	22	0	0	1
S87	87	45	4	10	138753	6	27	0	10	15	0	0	23
S88	78	66	1	15	246957	15	0	24	54	0	0	0	0
S89	77	80	3	0	347341	12	16	0	17	0	3	0	41
S90	84	41	0	16	117728	9	0	0	37	30	0	0	2
S91	95	62	4	13	57271	0	18	0	2	2	0	0	26

Messstelle	Landwirtschaft EZG [%]	Landwirtschaft Puffer [%]	Siedlung [%]	Wald [%]	Ackerfläche [m²]	Gerste [%]	Mais [%]	Hafer [%]	Raps [%]	Roggen [%]	Zuckerrübe [%]	Wein [%]	Weizen [%]
S92	97	73	5	8	55075	1	9	0	0	3	0	0	36
S93	92	66	3	11	29332	12	52	0	0	17	0	0	12
S94	68	49	16	5	41354	0	48	3	1	4	4	0	8
S95	100	82	1	3	37485	58	10	0	2	0	0	0	25
S96	99	37	7	5	34975	0	27	0	0	13	0	0	0
S97	99	78	2	9	103959	0	39	0	18	0	0	0	43
S98	58	42	16	0	58272	0	0	0	0	0	0	0	100
S98	58	55	12	0	57067	0	0	0	0	0	0	0	95
S99	97	93	0	0	125485	36	0	0	0	0	0	0	50
S100	79	71	0	7	149566	0	15	0	18	14	0	0	40
S101	93	87	4	4	161298	14	15	0	0	0	37	0	30
S102	76	86	0	1	100408	31	10	0	3	3	7	0	32
S103	76	58	10	10	215408	0	0	37	0	1	0	0	0
S114	11	26	2	61	40311	0	0	0	0	0	0	100	0
S114	11	27	2	65	24311	0	0	0	0	0	0	100	0
S120	7	37	48	1	26041	0	0	0	0	0	0	78	0

A.4 Übersicht der Messstellen und Messdaten der Monitoringkampagne 2021

A.4.1 Messstellenübersicht: Einordnung

Tabelle 41: Messstellenübersicht: Einordnung der Fließgewässerabschnitte als landwirtschaftliche (LW) oder nicht-landwirtschaftliche (N-LW) Messstelle, Anzahl genommener Schöpf- und Ereignisproben sowie Angaben zur Einzugsgebietsgröße und zur Landnutzung

Messstelle	Einordnung chemische/biologische Auswertung	Anzahl Ereignisproben	Anzahl Schöpfproben	Größe EZG [km2]	Flächenanteil Landwirtschaft [%]	Flächenanteil Urban [%]
M1	N-LW	0	5	4,2	0	0
M2	LW	5	4	6,6	98	2
M3	LW	3	5	12,0	81	3
M4	LW	1	5	4,5	84	0
M5	LW	2	5	7,5	91	4
M6	N-LW	1	5	3,3	0	0
M7	LW	1	5	16,8	92	0
M8	LW	6	5	15,4	88	12
M9	LW	4	5	29,9	59	5
M10	LW	2	5	28,9	96	4
M11	LW	1	5	11,6	86	5
M12	N-LW	0	5	0,9	0	0
M13	LW	3	5	18,5	93	2
M14	N-LW	1	5	1,9	2	0

A.4.2 Messgrößen der aufgenommenen Umweltparameter

Tabelle 42: Messgrößen der aufgenommenen Umweltparametern: TU-Wert, Strukturgüte, Temperatur (T), Sauerstoffkonzentration (O_2), pH-Wert Fließgeschwindigkeit, Nährstoffkonzentrationen sowie $SPEAR_{pesticides}$

Messstelle	TU_{max} log (Invertebraten, ohne Pyrethroide)	TU_{max} log (Invertebraten, inkl. Pyrethroide)	Struktur-güteklasse	Haltestubstrat [%]	T [°C]	O_2 [mg/L]	pH	Fließgeschwindig-keit [m/s]	NO_2 [mg/L]	NO_3 [mg/L]	NH_4 [mg/L]	PO_4 [mg/L]	$SPEAR_{pesticides}$
M1	-4,65	-4,65	3	90	10,6	4,2	7,7	0,04	0,01	7,00	0,80	6,13	0,41
M2	-2,08	-2,08	5	50	19,6	7,7	7,7	0,13	0,35	45,80	0,25	5,21	0,14
M3	-2,44	-2,44	4	75	17,1	7,3	8,3	0,14	0,42	14,30	0,25	3,07	0,43
M4	-3,37	-2,63	5	70	15,4	8,3	8,0	0,09	0,11	24,20	2,40	7,05	0,00
M5	-3,45	-2,72	4	55	16,8	7,3	8,2	0,25	0,17	12,10	0,25	5,83	0,30
M6	-3,95	-3,95	3	70	15,3	7,9	6,7	0,17	0,05	6,10	0,25	3,99	0,47
M7	-3,21	-1,03	2	65	17,5	7,8	7,6	0,25	0,50	49,60	3,40	4,60	0,09
M8	-2,30	-2,30	5	40	16,6	4,4	7,7	0,08	0,42	14,80	0,25	6,75	0,04
M9	-2,99	-2,21	5	55	22,0	8,3	7,7	0,34	0,23	34,80	0,25	6,13	0,25
M10	-1,67	-1,67	4	60	17,1	6,7	8,0	0,27	0,11	15,70	0,25	3,07	0,20
M11	-3,35	-3,35	4	60	16,0	8,0	8,2	0,18	0,13	26,40	0,25	5,21	0,26
M12	-4,52	-4,52	3	70	11,8	8,2	7,7	0,31	0,02	4,80	0,25	1,84	0,67
M13	-1,54	-1,54	5	55	16,5	8,4	8,5	0,60	0,33	44,90	5,40	7,05	0,24
M14	-4,37	-2,37	3	60	14,4	8,8	7,8	0,19	0,15	14,70	3,60	13,80	0,45

A.4.3 Analytik der PSM-Wirkstoffe und -Metabolite

Tabelle 43: Analytik der PSM-Wirkstoffe und Metabolite in der Target-Analyse: Substanzen, Nachweishäufigkeiten und Konzentrationen

Substanz	Nachweishäufigkeit [%]			Perzentil [µg/L]						
	Gesamt	Ereignisproben	Schöpfproben	Min	10	25	50	75	90	Max
2,4-D	44,4	80,0	29,0	< BG	< BG	< BG	< BG	0,002	0,007	0,044
Acetamiprid	15,2	36,7	5,8	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,001	0,058
Aclonifen	12,1	10,0	13,0	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,000	2,471
Azoxystrobin	71,7	100,0	59,4	< BG	< BG	< BG	0,001	0,005	0,010	6,574
Azoxystrobin_Acid	57,6	86,7	44,9	< BG	< BG	< BG	0,001	0,009	0,015	0,144
Bentazon	72,7	90,0	65,2	< BG	< BG	< BG	0,001	0,005	0,018	0,171
Bixafen	40,4	56,7	33,3	< BG	< BG	< BG	< BG	0,000	0,001	0,055
Boscalid	67,7	86,7	59,4	< BG	< BG	< BG	0,003	0,009	0,021	0,366
Bromoxynil	43,4	96,7	20,3	< BG	< BG	< BG	< BG	0,000	0,003	0,013
Captan Metabolit THPAM	39,4	50,0	34,8	< BG	< BG	< BG	< BG	0,026	0,050	0,191
Captan Metabolit THPI	1,0	0,0	1,4	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,121
Chlorantraniliprole	16,2	26,7	11,6	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,000	0,006
Chloridazon	41,4	43,3	40,6	< BG	< BG	< BG	< BG	0,004	0,008	0,730
Chloridazon-desphenyl	69,7	80,0	65,2	< BG	< BG	< BG	0,061	1,412	3,797	8,579
Chloridazon-methyldesphenyl	79,8	96,7	72,5	< BG	< BG	0,000	0,009	0,162	0,360	1,029
Chlorthalonil MTB R471811	88,9	90,0	88,4	< BG	< BG	0,088	0,274	0,753	1,807	4,839
Chlortoluron	14,1	23,3	10,1	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,006	0,092

Substanz	Nachweishäufigkeit [%]			Perzentil [µg/L]						
Clothianidin	15,2	16,7	14,5	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,002	0,034
Cyantraniliprole	8,1	3,3	10,1	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,001
Cyazofamid	2,0	0,0	2,9	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,001
Cypronidil	22,2	33,3	17,4	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,002	0,026
Desaminometamitron	71,7	93,3	62,3	< BG	< BG	< BG	0,013	0,106	0,312	7,496
Dichlorprop-P	22,2	46,7	11,6	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,002	0,194
Difenoconazol	9,1	13,3	7,2	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,000
Diflufenican	44,4	63,3	36,2	< BG	< BG	< BG	< BG	0,000	0,003	0,015
Dimethachlor	10,1	0,0	14,5	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,000	0,001
Dimethachlor CGA 354742	60,6	53,3	63,8	< BG	< BG	< BG	0,004	0,015	0,093	0,335
Dimethachlor CGA 369873	85,9	100,0	79,7	< BG	< BG	0,055	0,192	0,560	1,499	7,897
Dimethenamid-P	80,8	93,3	75,4	< BG	< BG	0,000	0,001	0,003	0,007	0,126
Dimethenamid-P-M23	8,1	0,0	11,6	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,021
Dimethenamid-P-M27	65,7	53,3	71,0	< BG	< BG	< BG	0,002	0,006	0,056	0,105
Dimethoat	17,2	40,0	7,2	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,001	0,003
Dimethomorph	32,3	76,7	13,0	< BG	< BG	< BG	< BG	0,000	0,001	0,010
Dimoxystrobin	50,5	83,3	36,2	< BG	< BG	< BG	0,000	0,002	0,006	0,053
Epoxiconazol	70,7	90,0	62,3	< BG	< BG	< BG	0,002	0,007	0,019	0,641
Ethofumesat	68,7	96,7	56,5	< BG	< BG	< BG	0,010	0,046	0,206	4,142
Fenpropidin	5,1	0,0	7,2	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,000

Substanz	Nachweishäufigkeit [%]			Perzentil [µg/L]						
Fipronil	21,2	43,3	11,6	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,000	0,326
Florasulam	25,3	43,3	17,4	< BG	< BG	< BG	< BG	0,000	0,001	0,003
Fluazinam	1,0	3,3	0,0	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,000
Fludioxonil	21,2	36,7	14,5	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,000	0,012
Flufenacet	84,8	100,0	78,3	< BG	< BG	0,000	0,003	0,007	0,035	0,160
Flufenacet Esa	63,6	90,0	52,2	< BG	< BG	< BG	0,003	0,015	0,045	0,307
Flufenacet thiadone (AE 1258593)	33,3	66,7	18,8	< BG	< BG	< BG	< BG	0,015	0,035	0,056
Fluroxypyr	35,4	46,7	30,4	< BG	< BG	< BG	< BG	0,012	0,042	0,351
Flurtamon	32,3	46,7	26,1	< BG	< BG	< BG	< BG	0,000	0,001	0,002
Fluxapyroxad	78,8	100,0	69,6	< BG	< BG	0,000	0,001	0,006	0,020	1,358
Foramsulfuron	28,3	66,7	11,6	< BG	< BG	< BG	< BG	0,000	0,001	0,079
Imidacloprid	38,4	53,3	31,9	< BG	< BG	< BG	< BG	0,003	0,004	0,346
Iodosulfuron-methyl	2,0	6,7	0,0	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,001
Isoproturon	55,6	76,7	46,4	< BG	< BG	< BG	0,000	0,001	0,002	0,011
Isopyrazam	2,0	6,7	0,0	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,001
Kresoxim-methyl	0,0	0,0	0,0	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Lenacil	47,5	70,0	37,7	< BG	< BG	< BG	< BG	0,008	0,018	0,768
Mcpa	75,8	100,0	65,2	< BG	< BG	0,000	0,003	0,019	0,137	232,700
Mecoprop-P	67,7	96,7	55,1	< BG	< BG	< BG	0,001	0,013	0,057	1,505
Mesostrion	8,1	10,0	7,2	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,621

Substanz	Nachweishäufigkeit [%]			Perzentil [µg/L]						
Metamitron	48,5	83,3	33,3	< BG	< BG	< BG	< BG	0,060	0,274	9,239
Metazachlor	60,6	83,3	50,7	< BG	< BG	< BG	0,000	0,002	0,003	0,086
Metazachlor-ESA	85,9	100,0	79,7	< BG	< BG	0,033	0,117	0,273	2,224	7,363
Methiocarb	1,0	0,0	1,4	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,000
Metolachlor CGA 357704	32,3	33,3	31,9	< BG	< BG	< BG	< BG	0,009	0,032	0,228
Metolachlor CGA 368208	38,4	43,3	36,2	< BG	< BG	< BG	< BG	0,025	0,089	1,128
Metolachlor-ESA	84,8	100,0	78,3	< BG	< BG	0,003	0,010	0,120	0,254	1,951
Metolachlor NOA 413173	48,5	40,0	52,2	< BG	< BG	< BG	< BG	0,034	0,160	0,585
Metolachlor OA	43,4	56,7	37,7	< BG	< BG	< BG	< BG	0,014	0,059	1,023
Metrafenon	8,1	16,7	4,3	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,002
Metribuzin	7,1	16,7	2,9	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,056
Napropamid	6,1	16,7	1,4	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,012
Nicosulfuron	57,6	86,7	44,9	< BG	< BG	< BG	0,000	0,003	0,012	0,130
Pethoxamid	24,2	46,7	14,5	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,002	3,841
Picoxystrobin	9,1	16,7	5,8	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,037
Pirimicarb	30,3	60,0	17,4	< BG	< BG	< BG	< BG	0,000	0,002	0,365
Prochloraz	3,0	6,7	1,4	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,005
Propamocarb	100,0	100,0	100,0	< BG	0,000	0,000	0,000	0,001	0,002	0,016
Propiconazol	96,0	100,0	94,2	< BG	0,002	0,002	0,004	0,007	0,010	0,019
Propyzamid	76,8	96,7	68,1	< BG	< BG	0,000	0,001	0,004	0,009	0,023

Substanz	Nachweishäufigkeit [%]			Perzentil [µg/L]						
Prosulfocarb	73,7	96,7	63,8	< BG	< BG	< BG	0,000	0,002	0,006	0,045
Prosulfuron	16,2	26,7	11,6	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,001	0,005
Prothioconazole-desthio (AE 1194888)	68,7	100,0	55,1	< BG	< BG	< BG	0,005	0,022	0,071	0,172
Pyraclostrobin	10,1	16,7	7,2	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,000	0,012
Pyroxsulam	20,2	33,3	14,5	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,000	0,005
Quinmerac	61,6	80,0	53,6	< BG	< BG	< BG	0,001	0,005	0,032	1,031
Quizalofop (freie Säure)	27,3	53,3	15,9	< BG	< BG	< BG	< BG	0,000	0,003	0,034
S-Metolachlor	98,0	100,0	97,1	< BG	0,000	0,001	0,004	0,021	0,074	1,055
Spiroxamin	44,4	60,0	37,7	< BG	< BG	< BG	< BG	0,000	0,001	0,010
Tebuconazol	79,8	96,7	72,5	< BG	< BG	0,001	0,008	0,023	0,064	1,642
Terbuthylazin	86,9	100,0	81,2	< BG	< BG	0,001	0,005	0,029	0,135	4,062
Terbuthylazin-desethyl-2-hydroxy	73,7	100,0	62,3	< BG	< BG	< BG	0,004	0,020	0,060	0,601
Thiacloprid	42,4	70,0	30,4	< BG	< BG	< BG	< BG	0,000	0,003	0,260
Thiacloprid_Amid	33,3	60,0	21,7	< BG	< BG	< BG	< BG	0,001	0,004	0,009
Thiamethoxam	9,1	6,7	10,1	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,006
Topramezon	8,1	6,7	8,7	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,008
Triadimenol	15,2	3,3	20,3	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,004	0,020
Trifloxistrobin CGA321113	52,5	73,3	43,5	< BG	< BG	< BG	0,000	0,001	0,001	0,003
Trifloxstrobin	12,1	30,0	4,3	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,000	0,000
Tritosulfuron	99,0	100,0	98,6	< BG	0,001	0,003	0,005	0,008	0,012	0,028

A.4.4 Analytik der Pyrethroide

Tabelle 44: Pyrethroid-Konzentrationen im Wasser an den jeweiligen Standorten im Vergleich zu den jeweiligen regulatorisch akzeptierten Konzentration. Alle Konzentrationen sind in ng pro Liter Wasser (ng/L) angegeben.

Stelle	Datum	Bifenthrin	Cyhalo-thrin	Cyperme-thrin	Deltame-thrin	Esfenva-lerat	Etofenprox	cis-Perme-thrin	trans-Per-methrin	Pyrethrin I	Pyrethrin II	Tefluthrin
M2	07.05.21	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M2	12.05.21	0,169	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M2	28.05.21	0,399	0,476	--	--	0,075	0,150	--	--	--	--	0,071
M2	21.06.21	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M2	30.06.21	0,030	0,770	--	--	0,075	--	--	--	--	--	--
M3	07.06.21	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M4	30.06.21	--	--	--	--	--	--	0,252	1,150	--	--	--
M5	21.06.21	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M5	30.06.21	0,030	0,440	--	--	0,075	--	--	--	--	--	--
M6	30.06.21	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M7	12.05.21	0,437	--	--	--	**12,200**	--	--	--	--	--	--
M8	30.04.21	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M8	12.05.21	0,030	--	--	--	--	--	0,573	1,370	--	--	--
M8	19.05.21	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M8	07.06.21	0,032	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M8	21.06.21	0,030	--	--	--	--	--	0,075	0,300	--	--	--
M8	30.06.21	0,291	--	--	--	0,075	0,150	--	--	--	--	--

Stelle	Datum	Bifenthrin	Cyhalo-thrin	Cyperme-thrin	Deltame-thrin	Esfenva-lerat	Etofenprox	cis-Perme-thrin	trans-Per-methrin	Pyrethrin I	Pyrethrin II	Tefluthrin
M9	12.05.21	0,409	--	--	--	0,075	--	--	--	--	--	0,015
M9	27.05.21	0,153	0,075	--	--	0,075	--	--	--	--	--	0,078
M9	07.06.21	**0,677**	--	**16,100**	--	--	--	--	--	--	--	--
M9	05.07.21	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M10	15.05.21	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M10	07.06.21	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M11	21.06.21	0,030	--	**15,000**	--	--	--	--	--	--	--	--
M13	07.06.21	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M13	21.06.21	0,411	0,077	--	--	0,077	--	--	--	--	--	0,015
M13	30.06.21	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M14	05.06.21	0,468	--	**15,000**	--	--	--	--	--	--	--	--
RAK		**0,5**	**0,91**	**1,0**	**0,64**	**4**	**25**	**--**	**--**	**14**	**14**	**0,23**

Tabelle 45: Pyrethroid-Konzentrationen in den Schwebstoffen an den jeweiligen Standorten. Die Konzentrationen sind in ng pro g Schwebstoff (ng/g) angegeben.

Stelle	Datum	m [g]	Bifenthrin	Cyhalo-thrin	Cyperme-thrin	Deltame-thrin	Esfenva-lerat	Etofen-prox	cis-Per-methrin	trans-Per-methrin	Pyrethrin I	Pyrethrin II	Tefluthrin
M2	07.05.21	0,015	--	--	--	--	65,700	--	--	--	--	--	7,670
M2	12.05.21	0,083	--	--	--	--	13,300	--	--	--	--	--	1,500
M2	28.05.21	0,062	--	--	--	--	32,800	--	--	--	--	--	2,330
M2	21.06.21	0,032	--	--	--	--	11,400	--	--	--	--	--	4,570

Stelle	Datum	m [g]	Bifenthrin	Cyhalo-thrin	Cyperme-thrin	Deltame-thrin	Esfenva-lerat	Etofen-prox	cis-Per-methrin	trans-Per-methrin	Pyrethrin I	Pyrethrin II	Tefluthrin
M2	30.06.21	0,028	--	--	--	--	11,900	--	8,060	--	--	--	4,470
M3	07.05.21	0,012	--	--	--	--	76,500	--	--	--	--	--	9,570
M3	07.06.21	0,077	--	--	--	--	22,500	--	--	--	--	--	1,840
M4	30.06.21	2,030	--	--	--	--	0,520	--	--	--	--	--	0,170
M5	21.06.21	0,288	--	--	--	--	1,880	--	--	--	--	--	0,660
M5	30.06.21	0,286	--	--	--	--	3,670	--	--	--	--	--	0,720
M6	30.06.21	0,561	23,200	--	--	--	5,670	--	--	--	--	--	0,400
M7	12.05.21	0,051	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	3,890
M8	30.04.21	0,056	26,900	--	--	--	20,800	--	--	--	--	--	3,060
M8	12.05.21	0,100	34,800	--	--	--	17,600	--	38,000	67,600	--	--	1,910
M8	19.05.21	0,013	--	--	--	--	87,700	--	363,000	425,000	--	--	8,170
M8	07.06.21	0,084	39,300	--	--	--	19,000	--	26,900	41,500	--	--	4,420
M8	21.06.21	0,136	33,100	--	--	--	8,670	--	7,210	3,650	--	--	2,090
M8	30.06.21	0,081	17,200	--	--	--	5,000	37,100	12,500	35,900	--	--	1,980
M9	12.05.21	0,010	154,000	--	--	--	171,000	--	--	--	--	--	3,030
M9	27.05.21	0,153	22,300	--	--	--	7,160	--	--	--	--	--	1,740
M9	07.06.21	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M9	05.07.21	0,482	5,520	--	--	--	9,160	--	1,260	2,480	--	--	1,480
M10	15.05.21	0,062	39,600	--	--	--	20,600	--	2,250	--	--	331,000	1,870
M10	07.06.21	0,032	9,260	--	--	--	12,900	--	--	--	--	--	9,830

Stelle	Datum	m [g]	Bifenthrin	Cyhalo-thrin	Cyperme-thrin	Deltame-thrin	Esfenva-lerat	Etofen-prox	cis-Per-methrin	trans-Per-methrin	Pyrethrin I	Pyrethrin II	Tefluthrin
M11	21.06.21	0,305	0,983	--	--	--	2,420	--	1,250	0,890	--	--	0,550
M13	07.06.21	5,840	1,110	0,514	--	--	0,260	--	0,240	0,360	--	--	0,580
M13	21.06.21	4,560	3,850	0,658	--	--	0,250	--	0,310	0,580	--	--	0,780
M13	30.06.21	0,945	0,317	--	--	--	1,800	--	--	--	--	--	0,810
M14	05.06.21	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Tabelle 46: Pyrethroid-Konzentrationen in den Schwebstoffen an den jeweiligen Standorten, normiert auf den Anteil an organischen Kohlenstoff (TOC). Die Konzentrationen sind in ng pro mg organischen Kohlenstoff (ng/mg TOC) angegeben.

Stelle	Datum	TOC [mg]	Bifenthrin	Cyhalo-thrin	Cyperme-thrin	Deltame-thrin	Esfenva-lerat	Etofen-prox	cis-Per-methrin	trans-Per-methrin	Pyrethrin I	Pyrethrin II	Tefluthrin
M2	07.05.21	0,15	--	--	--	--	6,510	--	--	--	--	--	0,760
M2	12.05.21	1,31	--	--	--	--	0,842	--	--	--	--	--	0,095
M2	28.05.21	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M2	21.06.21	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M2	30.06.21	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M3	07.05.21	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M3	07.06.21	5,86	--	--	--	--	0,297	--	--	--	--	--	0,024
M4	30.06.21	65,90	--	--	--	--	0,016	--	--	--	--	--	0,005
M5	21.06.21	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M5	30.06.21	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M6	30.06.21	75,20	0,173	--	--	--	0,042	--	--	--	--	--	0,003

Stelle	Datum	TOC [mg]	Bifenthrin	Cyhalo-thrin	Cyperme-thrin	Deltame-thrin	Esfenva-lerat	Etofen-prox	cis-Per-methrin	trans-Per-methrin	Pyrethrin I	Pyrethrin II	Tefluthrin
M7	12.05.21	0,93		--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,212
M8	30.04.21	0,95	1,580	--	--	--	1,220	--	--	--	--	--	0,180
M8	12.05.21	2,36	1,470	--	--	--	0,744	--	1,600	2,850			0,080
M8	19.05.21	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M8	07.06.21	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M8	21.06.21	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M8	30.06.21	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M9	12.05.21	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M9	27.05.21	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M9	07.06.21	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M9	05.07.21	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M10	15.05.21	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M10	07.06.21	0,37	0,805	--	--	--	1,120	--	--	--	--	--	0,855
M11	21.06.21	19,30	0,016	--	--	--	0,038	--	0,020	0,014	--	--	0,009
M13	07.06.21	266,00	0,024	0,011	--	--	0,006	--	0,005	0,008	--	--	0,013
M13	21.06.21	195,00	0,090	0,015	--	--	0,006	--	0,007	0,014	--	--	0,018
M13	30.06.21	32,90	0,009	--	--	--	0,052	--	--	--	--	--	0,023
M14	05.06.21	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Eine Normierung der Konzentration auf den organischen Kohlenstoffgehalt war nur für 14 der 28 Proben möglich, da in den anderen Fällen die Schwebstoffmenge nicht für eine TOC-Bestimmung ausreichte: Die Mengen schwankten zwischen 10 mg Schwebstoff und 5800 mg Schwebstoff pro Probe (ca. 2 L Wasser).

Tabelle 47: Pyrethroid-Konzentrationen im Sediment an den jeweiligen Standorten, normiert auf die Sedimentmasse. Die Konzentrationen sind in ng pro g Sediment (ng/g) angegeben.

Stelle	m [g]	Bifenthrin	Cyhalo-thrin	Cyperme-thrin	Deltame-thrin	Esfenva-lerat	Etofen-prox	cis-Perme-thrin	trans-Per-methrin	Pyrethrin I	Pyrethrin II	Tefluthrin
M1	8,1	--	--	--	--	4,390	0,926	--	--	--	--	0,206
M2	7,5	0,876	7,830	--	--	2,700	--	--	--	--	--	0,154
M3	10,2	0,074	6,680	--	--	0,294	--	--	5,510	--	--	0,123
M4	10,3	0,073	--	--	--	0,291	--	--	--	--	--	0,302
M5	7,9	--	7,630	--	3,800	0,380	--	--	--	--	--	0,097
M6	7,7	5,870	--	--	--	5,250	--	--	--	--	--	0,613
M7	13,2	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,413
M8	8,6	--	--	--	--	0,349	--	--	--	--	--	0,989
M9	10,0	0,075	--	--	--	0,300	--	--	--	--	--	0,901
M10	9,9	0,076	--	--	--	0,303	--	--	--	--	--	0,352
M11	9,9	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,907
M12	5,4	0,820	11,200	--	--	39,300	--	--	--	--	--	0,413
M13	12,4	--	--	--	--	0,242	--	--	--	--	--	0,585
M14	11,0	--	5,250	--	--	5,350	--	--	--	--	--	0,025

Tabelle 48: Pyrethroid-Konzentrationen im Sediment an den jeweiligen Standorten, normiert auf den Anteil an organischem Kohlenstoff (TOC). Die Konzentrationen sind in ng pro mg TOC (ng/mg TOC) angegeben.

Stelle	TOC [mg]	Bifenthrin	Cyhalo-thrin	Cyperme-thrin	Deltame-thrin	Esfenva-lerat	Etofen-prox	cis-Perme-thrin	trans-Per-methrin	Pyrethrin I	Pyrethrin II	Tefluthrin
M1	1023	--	--	--	--	0,0348	0,0073	--	--	--	--	0,0016
M2	486	0,0135	0,1210	--	--	0,0417	--	--	--	--	--	0,0024
M3	126	0,0060	0,5410	--	--	0,0238	--	--	0,4450	--	--	0,0099
M4	207	0,0036	--	--	--	0,0145	--	--	--	--	--	0,0150
M5	294	--	0,2050	--	0,1020	0,0102	--	--	--	--	--	0,0026
M6	611	0,0739	--	--	--	0,0662	--	--	--	--	--	0,0077
M7	168	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,0324
M8	450	--	--	--	--	0,0067	--	--	--	--	--	0,0189
M9	202	0,0037	--	--	--	0,0149	--	--	--	--	--	0,0446
M10	452	0,0017	--	--	--	0,0066	--	--	--	--	--	0,0077
M11	277	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,0324
M12	780	0,0057	0,0777	--	--	0,2720	--	--	--	--	--	0,0029
M13	193	--	--	--	--	0,0155	--	--	--	--	--	0,0376
M14	366	--	0,1580	--	--	0,1610	--	--	--	--	--	0,0007

Tabelle 49: Bestimmte, zeitgemittelte Konzentrationswerte der untersuchten Pyrethroide für die PDMS-Folien in ng/L. Überschreitungen der RAK-Werte sind fett hervorgehoben.

Stelle	Kampagne	Bifenthrin	Cyhalothrin	Cyperme-thrin	Deltame-thrin	Esfenva-lerat	Etofenprox	cis-Permethrin	trans-Permethrin	Pyrethrin	Tefluthrin
M1	1	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M1	2	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M1	3	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M1	4	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M2	1	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M2	2	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M2	3	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M3	1	--	--	--	--	--	3,508	--	--	--	--
M3	2	--	--	--	--	--	5,857	--	--	--	--
M3	3	--	--	--	--	--	4,896	--	--	--	0,091
M3	4	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,081
M4	1	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M4	2	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M5	1	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M5	2	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M5	3	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M5	4	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,023
M6	1	**0,940**	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Stelle	Kampagne	Bifenthrin	Cyhalothrin	Cyperme-thrin	Deltame-thrin	Esfenva-lerat	Etofenprox	cis-Permethrin	trans-Permethrin	Pyrethrin	Tefluthrin
M6	2	**1,120**	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M6	3	**0,947**	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M6	4	**1,271**	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M7	1	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M7	2	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M7	3	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M7	4	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M8	1	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M8	2	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M8	3	**1,308**	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M8	4	**2,294**	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M9	1	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M9	2	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M9	3	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M9	4	**1,238**	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M10	1	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M10	2	**0,723**	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M10	3	**1,733**	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M10	4	**3,170**	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M11	1	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Stelle	Kampagne	Bifenthrin	Cyhalothrin	Cyperme-thrin	Deltame-thrin	Esfenva-lerat	Etofenprox	cis-Permethrin	trans-Permethrin	Pyrethrin	Tefluthrin
M11	2	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M11	3	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M11	4	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M12	1	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M12	2	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M12	3	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M12	4	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M13	1	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,031
M13	2	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,022
M13	3	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,048
M13	4	**2,640**	--	--	--	--	--	8,160	12,060	--	**0,286**
M14	1	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M14	2	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M14	3	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
M14	4	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
RAK-Wert		**0,5**	**0,91**	**1**	**0,64**	**4**	**25**			**14**	**0,23**

Tabelle 50: Bestimmte, zeitgemittelte Konzentrationswerte der untersuchten Pyrethroide für die Sorbstars in pg/L. Es wurden keine RAK-Überschreitungen gemessen. Für Pyrehtrin konnten keine Messungen ausgewertet werden, n.b. =nicht bestimmbar.

Stelle	Kampagne	Bifenthrin	Cyhalothrin	Cyperme-thrin	Deltame-thrin	Esfenva-lerat	Etofenprox	cis-Permethrin	trans-Permethrin	Pyrethrin	Tefluthrin
M1	1	--	--	--	--	--	--	>NWG, <BG	>NWG, <BG	n.b.	7,217
M1	2	--	--	--	--	--	--	>NWG, <BG	>NWG, <BG	n.b.	7,853
M1	3	--	--	--	--	--	--	>NWG, <BG	--	n.b.	9,750
M1	4	>NWG, <BG	--	--	--	--	--	>NWG, <BG	>NWG, <BG	n.b.	10,710
M2	1	--	--	--	--	--	--	>NWG, <BG	>NWG, <BG	n.b.	9,312
M2	2	--	--	--	--	--	--	>NWG, <BG	15,686	n.b.	9,503
M2	3	--	--	--	--	--	--	>NWG, <BG	>NWG, <BG	n.b.	7,866
M3	1	--	--	--	--	--	9,585	--	>NWG, <BG	n.b.	8,642
M3	2	--	--	--	--	--	18,541	--	>NWG, <BG	n.b.	9,929
M3	3	--	--	>NWG, <BG	--	--	10,081	--	>NWG, <BG	n.b.	12,804
M3	4	--	--	--	--	--	--	>NWG, <BG	--	n.b.	14,669
M4	1	--	--	--	--	--	--	--	--	n.b.	8,000
M4	2	--	--	--	--	--	--	>NWG, <BG	>NWG, <BG	n.b.	8,995
M5	1	--	--	--	--	--	--	--	--	n.b.	8,109
M5	2	--	--	--	--	--	8,705	>NWG, <BG	>NWG, <BG	n.b.	11,242
M5	3	--	--	--	--	--	--	>NWG, <BG	--	n.b.	7,541
M5	4	--	--	--	--	--	--	>NWG, <BG	>NWG, <BG	n.b.	7,733
M6	1	--	--	--	--	--	--	--	--	n.b.	6,928

Stelle	Kampagne	Bifenthrin	Cyhalothrin	Cyperme-thrin	Deltame-thrin	Esfenva-lerat	Etofenprox	cis-Permethrin	trans-Permethrin	Pyrethrin	Tefluthrin
M6	2	--	--	--	--	--	--	--	>NWG, <BG	n.b.	7,741
M6	3	--	--	--	--	--	--	>NWG, <BG	--	n.b.	--
M6	1	--	--	--	--	--	--	--	>NWG, <BG	n.b.	8,075
M7	2	--	--	--	--	>NWG, <BG	--	--	15,191	n.b.	10,106
M7	3	>NWG, <BG	--	--	--	--	--	--	>NWG, <BG	n.b.	7,546
M7	4	--	--	>NWG, <BG	--	--	--	>NWG, <BG	--	n.b.	6,975
M7	1	--	--	--	--	--	--	--	>NWG, <BG	n.b.	7,881
M8	2	--	--	--	--	>NWG, <BG	8,711	15,252	>NWG, <BG	n.b.	13,978
M8	3	>NWG, <BG	--	--	--	--	--	>NWG, <BG	>NWG, <BG	n.b.	8,740
M8	4	--	--	--	--	--	--	>NWG, <BG	--	n.b.	8,081
M8	1	--	--	--	--	--	--	--	>NWG, <BG	n.b.	10,799
M9	2	--	--	--	--	>NWG, <BG	9,488	>NWG, <BG	>NWG, <BG	n.b.	10,688
M9	3	22,726	--	27,045	--	>NWG, <BG	15,776	16,030	>NWG, <BG	n.b.	11,007
M9	4	--	--	--	--	--	--	--	--	n.b.	8,949
M9	1	--	--	--	--	--	--	--	--	n.b.	7,764
M10	2	--	--	--	--	>NWG, <BG	8,334	>NWG, <BG	>NWG, <BG	n.b.	9,094
M10	3	--	--	--	--	--	--	>NWG, <BG	>NWG, <BG	n.b.	10,207
M10	4	--	--	--	--	--	--	>NWG, <BG	--	n.b.	8,088
M10	1	--	--	--	--	--	--	--	>NWG, <BG	n.b.	8,693
M11	2	--	--	--	--	--	8,241	>NWG, <BG	14,991	n.b.	9,644

Stelle	Kampagne	Bifenthrin	Cyhalothrin	Cyperme-thrin	Deltame-thrin	Esfenva-lerat	Etofenprox	cis-Permethrin	trans-Permethrin	Pyrethrin	Tefluthrin
M11	3	--	--	--	--	--	--	>NWG, <BG	>NWG, <BG	n.b.	9,446
M11	4	>NWG, <BG	--	--	--	>NWG, <BG	9,765	>NWG, <BG	>NWG, <BG	n.b.	8,104
M12	1	--	--	--	--	>NWG, <BG	9,391	>NWG, <BG	>NWG, <BG	n.b.	7,463
M12	2	--	--	--	--	--	--	--	>NWG, <BG	n.b.	7,871
M12	3	--	--	--	--	--	--	--	--	n.b.	--
M12	4	>NWG, <BG	--	--	--	>NWG, <BG	10,331	>NWG, <BG	>NWG, <BG	n.b.	7,166
M13	1	--	--	--	--	>NWG, <BG	11,128	>NWG, <BG	>NWG, <BG	n.b.	11,054
M13	2	--	--	--	--	--	--	>NWG, <BG	>NWG, <BG	n.b.	10,655
M13	3	--	--	--	--	--	--	>NWG, <BG	>NWG, <BG	n.b.	12,650
M13	4	--	--	--	--	--	--	>NWG, <BG	--	n.b.	12,631
M11	1	--	--	--	--	--	--	>NWG, <BG	>NWG, <BG	n.b.	7,852
M11	2	--	--	--	--	--	--	>NWG, <BG	>NWG, <BG	n.b.	8,533
M11	3	20,678	--	--	22,227	21,364	21,398	>NWG, <BG	16,831	n.b.	7,244
M11	4	>NWG, <BG	--	--	--	--	--	>NWG, <BG	--	n.b.	8,483
RAK-Wert		**500**	**910**	**1000**	**640**	**4000**	**25000**			**14000**	**230**

A.5 Übersicht der Anwendungsdaten der zwölf ausgewählten Messstellen

Tabelle 51: Mittelwerte und Standardabweichungen der Aufwandmengen, behandelten Flächen und Anwendungshäufigkeiten nach PSM. Die Aufwandmenge gibt die pro Anwendung gemittelte Aufwandmenge an. Die behandelte Fläche bezieht sich auf den Flächenanteil, auf dem der Wirkstoff angewendet wurde, im Verhältnis zur Fläche des gesamten Einflusskorridors. Die Anwendungshäufigkeit beschreibt, wie oft ein Wirkstoff im Mittel auf derselben Fläche angewendet wurde.

Substanz	Typ	Aufwandmenge [g/ha]	Behandelte Fläche [% des Einflusskorridors]	Anwendungshäufigkeit [n/Feld]
Azoxystrobin	F	71 ± 48	22 ± 15	1,1 ± 0,3
Bixafen	F	34 ± 23	16 ± 16	1,3 ± 0,9
Boscalid	F	76 ± 59	17 ± 14	1,2 ± 0,6
Cypronidil	F	70 ± 55	11 ± 9	1,6 ± 0,9
Difenoconazol	F	36 ± 39	6 ± 2	1,7 ± 1,9
Dimethomorph	F	248 ± 106	1 ± 0	3,0 ± 0,0
Dimoxystrobin	F	63 ± 31	14 ± 12	1,1 ± 0,3
Epoxiconazol	F	41 ± 32	29 ± 24	1,7 ± 1,0
Fenpropidin	F	48 ± 61	13 ± 10	1,1 ± 0,4
Fludioxonil	F	51 ± 47	1 ± 2	1,2 ± 0,4
Fluxapyroxad	F	46 ± 28	13 ± 11	1,1 ± 0,4
Isopyrazam	F	55 ± 38	12 ± 14	1,0 ± 0,2
Kresoxim-methyl	F	31 ± 20	15 ± 28	1,2 ± 0,5
Metrafenon	F	54 ± 52	16 ± 12	1,2 ± 0,5
Picoxystrobin	F	41 ± 37	15 ± 11	1,1 ± 0,3
Prochloraz	F	113 ± 131	19 ± 17	1,3 ± 0,5
Propiconazol	F	35 ± 23	14 ± 11	1,2 ± 0,6
Pyraclostrobin	F	49 ± 33	15 ± 14	1,2 ± 0,5
Spiroxamin	F	164 ± 94	13 ± 10	1,1 ± 0,5
Tebuconazol	F	78 ± 70	36 ± 28	1,7 ± 1,0
Triadimenol	F	38 ± 24	14 ± 13	1,1 ± 0,3
2,4-D	H	285 ± 0	0 ± 0	1,0 ± 0,0
Aclonifen	H	445 ± 347	10 ± 10	1,0 ± 0,0
Bentazon	H	511 ± 239	9 ± 7	1,0 ± 0,0
Bromoxynil	H	61 ± 43	12 ± 10	1,1 ± 0,7
Chlortoluron	H	218 ± 159	13 ± 17	1,2 ± 0,5

Substanz	Typ	Aufwandmenge [g/ha]	Behandelte Fläche [% des Einflusskorridors]	Anwendungshäufigkeit [n/Feld]
Dichlorprop-P	H	406 ± 127	8 ± 9	1,0 ± 0,0
Diflufenican	H	50 ± 33	26 ± 23	1,4 ± 0,6
Dimethenamid-P	H	212 ± 156	5 ± 4	1,3 ± 0,8
Ethofumesat	H	58 ± 48	9 ± 6	3,4 ± 1,0
Florasulam	H	2 ± 2	22 ± 21	1,2 ± 0,6
Flufenacet	H	115 ± 73	22 ± 19	1,2 ± 0,5
Fluroxypyr	H	76 ± 58	11 ± 11	1,0 ± 0,0
Flurtamon	H	52 ± 42	10 ± 11	1,2 ± 0,4
Foramsulfuron	H	19 ± 20	15 ± 13	1,1 ± 0,3
Iodosulfuron-methyl	H	2 ± 5	21 ± 18	1,0 ± 0,2
Lenacil	H	18 ± 12	9 ± 6	2,5 ± 0,9
MCPA	H	324 ± 177	14 ± 15	1,1 ± 0,3
Mesostrion	H	21 ± 20	15 ± 14	1,2 ± 0,6
Metamitron	H	450 ± 367	9 ± 6	3,5 ± 1,0
Metazachlor	H	269 ± 208	13 ± 15	1,5 ± 0,8
Metribuzin	H	8 ± 0	0 ± 0	1,0 ± 0,0
Nicosulfuron	H	21 ± 12	10 ± 12	1,1 ± 0,3
Pethoxamid	H	364 ± 204	8 ± 7	1,2 ± 0,8
Propyzamid	H	361 ± 289	6 ± 9	1,1 ± 0,2
Prosulfocarb	H	1141 ± 612	18 ± 9	1,0 ± 0,2
Pyroxsulam	H	10 ± 12	8 ± 8	1,1 ± 0,3
Quinmerac	H	71 ± 74	10 ± 13	1,4 ± 0,8
S-Metolachlor	H	264 ± 240	23 ± 20	1,4 ± 0,7
Terbuthylazin	H	198 ± 134	21 ± 21	1,3 ± 0,7
Tritosulfuron	H	20 ± 15	12 ± 16	1,0 ± 0,2
Acetamiprid	I	12 ± 13	19 ± 18	1,1 ± 0,4
Chlorantraniliprole	I	12 ± 9	23 ± 12	1,1 ± 0,3
Dimethoat	I	78 ± 85	28 ± 11	1,3 ± 0,5
Methiocarb	I	56 ± 0	0 ± 0	1,0 ± 0,0
Pirimicarb	I	80 ± 49	17 ± 5	1,6 ± 0,5
Thiacloprid	I	36 ± 24	26 ± 24	1,1 ± 0,4

Tabelle 52: Aufwandmengen und Anteile behandelter Flächen nach PSM und Kultur. Die Aufwandmenge gibt die pro Anwendung gemittelte Aufwandmenge an. Der Anteil behandelter Flächen beschreibt, auf wie vielen Flächen der jeweiligen Kultur der jeweilige Wirkstoff angewendet wurde.

Kultur	Anzahl Ackerflächen	Substanz	Typ	Aufwandmenge [g/ha]	Behandelte Ackerflächen [%]
Ackerbohne	6	aclonifen	H	720	100
Ackerbohne	6	azoxystrobin	F	98	100
Ackerbohne	6	pirimicarb	I	95	100
Ackerbohne	6	prosulfocarb	H	703	100
Dinkel	2	bixafen	F	24	50
Dinkel	2	diflufenican	H	107	50
Dinkel	2	epoxiconazol	F	23	50
Dinkel	2	flufenacet	H	107	50
Dinkel	2	flurtamon	H	107	50
Dinkel	2	metrafenon	F	28	50
Erbsen	13	prosulfocarb	H	864	46
Erbsen	13	aclonifen	H	208	31
Erbsen	13	bentazon	H	130	15
Gerste	91	epoxiconazol	F	40	38
Gerste	91	azoxystrobin	F	64	35
Gerste	91	florasulam	H	1	24
Gerste	91	propiconazol	F	38	22
Gerste	91	spiroxamin	F	169	22
Gerste	91	bixafen	F	33	21
Gerste	91	tebuconazol	F	69	21
Gerste	91	fluxapyroxad	F	33	20
Gerste	91	prochloraz	F	143	19
Gerste	91	diflufenican	H	46	18
Gerste	91	tritosulfuron	H	14	15
Gerste	91	fenpropidin	F	105	14
Gerste	91	chlortoluron	H	271	12
Gerste	91	flufenacet	H	134	12
Gerste	91	isopyrazam	F	72	11
Gerste	91	pyraclostrobin	F	50	11

Kultur	Anzahl Ackerflächen	Substanz	Typ	Aufwandmenge [g/ha]	Behandelte Ackerflächen [%]
Gerste	91	fluroxypyr	H	63	8
Gerste	91	picoxystrobin	F	55	8
Gerste	91	thiacloprid	I	45	7
Gerste	91	boscalid	F	129	4
Gerste	91	metrafenon	F	25	4
Gerste	91	triadimenol	F	34	4
Gerste	91	dimethoat	I	71	3
Gerste	91	iodosulfuron_methyl	H	14	3
Gerste	91	bentazon	H	482	2
Gerste	91	cypronidil	F	49	2
Gerste	91	dichlorprop_P	H	337	2
Gerste	91	kresoxim_methyl	F	43	2
Gerste	91	flurtamon	H	12	1
Gerste	91	MCPA	H	33	1
Gerste	91	pyroxsulam	H	9	1
Hafer	3	florasulam	H	3	33
Hafer	3	MCPA	H	107	33
Hafer	3	tritosulfuron	H	40	33
Kartoffeln	3	aclonifen	H	43	33
Kartoffeln	3	difenoconazol	F	4	33
Kartoffeln	3	metribuzin	H	8	33
Kartoffeln	3	thiacloprid	I	2	33
Mais	57	terbuthylazin	H	198	84
Mais	57	bromoxynil	H	61	51
Mais	57	pethoxamid	H	355	44
Mais	57	nicosulfuron	H	21	39
Mais	57	mesostrion	H	21	23
Mais	57	chlorantraniliprole	I	12	21
Mais	57	foramsulfuron	H	19	21
Mais	57	iodosulfuron_methyl	H	1	21
Mais	57	flufenacet	H	102	18
Mais	57	s_metolachlor	H	264	18

Kultur	Anzahl Ackerflächen	Substanz	Typ	Aufwandmenge [g/ha]	Behandelte Ackerflächen [%]
Mais	57	dimethenamid_P	H	310	5
Mais	57	chlortoluron	H	285	2
Mais	57	diflufenican	H	46	2
Mais	57	fenpropidin	F	11	2
Mais	57	methiocarb	I	56	2
Mais	57	prochloraz	F	15	2
Mais	57	tebuconazol	F	1	2
Raps	124	tebuconazol	F	91	69
Raps	124	thiacloprid	I	40	52
Raps	124	boscalid	F	62	40
Raps	124	dimoxystrobin	F	63	40
Raps	124	metazachlor	H	273	25
Raps	124	azoxystrobin	F	84	19
Raps	124	quinmerac	H	107	15
Raps	124	propyzamid	H	361	13
Raps	124	dimethenamid_P	H	235	12
Raps	124	difenoconazol	F	74	7
Raps	124	isopyrazam	F	49	7
Raps	124	acetamiprid	I	12	6
Raps	124	prochloraz	F	309	4
Raps	124	dimethoat	I	10	2
Raps	124	epoxiconazol	F	36	2
Raps	124	metrafenon	F	51	2
Raps	124	pethoxamid	H	471	2
Raps	124	bixafen	F	47	1
Raps	124	fenpropidin	F	21	1
Raps	124	florasulam	H	3	1
Raps	124	fluxapyroxad	F	46	1
Raps	124	propiconazol	F	49	1
Raps	124	pyraclostrobin	F	28	1
Raps	124	pyroxsulam	H	7	1
Raps	124	triadimenol	F	46	1

Kultur	Anzahl Ackerflächen	Substanz	Typ	Aufwandmenge [g/ha]	Behandelte Ackerflächen [%]
Roggen	11	tebuconazol	F	107	64
Roggen	11	bixafen	F	42	45
Roggen	11	diflufenican	H	40	36
Roggen	11	chlortoluron	H	75	27
Roggen	11	epoxiconazol	F	2	27
Roggen	11	fluxapyroxad	F	2	27
Roggen	11	dimethoat	I	164	18
Roggen	11	triadimenol	F	37	18
Roggen	11	difenoconazol	F	0	9
Roggen	11	fludioxonil	F	0	9
Roggen	11	flufenacet	H	96	9
Roggen	11	flurtamon	H	96	9
Sonnenblume	1	aclonifen	H	489	100
Sonnenblume	1	dimethenamid_P	H	173	100
Triticale	30	tebuconazol	F	58	63
Triticale	30	flufenacet	H	145	57
Triticale	30	diflufenican	H	64	50
Triticale	30	prochloraz	F	50	50
Triticale	30	fenpropidin	F	20	47
Triticale	30	florasulam	H	2	20
Triticale	30	iodosulfuron_methyl	H	1	20
Triticale	30	fluroxypyr	H	63	13
Triticale	30	epoxiconazol	F	54	10
Triticale	30	metrafenon	F	83	10
Triticale	30	spiroxamin	F	140	10
Triticale	30	azoxystrobin	F	38	3
Triticale	30	bentazon	H	650	3
Triticale	30	bixafen	F	56	3
Triticale	30	dichlorprop_P	H	455	3
Triticale	30	flurtamon	H	43	3
Triticale	30	fluxapyroxad	F	50	3
Triticale	30	metazachlor	H	134	3

Kultur	Anzahl Ackerflächen	Substanz	Typ	Aufwandmenge [g/ha]	Behandelte Ackerflächen [%]
Triticale	30	prosulfocarb	H	1097	3
Triticale	30	pyraclostrobin	F	30	3
Triticale	30	pyroxsulam	H	7	3
Triticale	30	quinmerac	H	45	3
Triticale	30	thiacloprid	I	14	3
Triticale	30	triadimenol	F	50	3
Wein	3	boscalid	F	128	100
Wein	3	kresoxim_methyl	F	29	100
Wein	3	metrafenon	F	54	100
Wein	3	cypronidil	F	115	67
Wein	3	difenoconazol	F	16	67
Wein	3	fludioxonil	F	76	67
Wein	3	dimethomorph	F	248	33
Wein	3	fluxapyroxad	F	72	33
Wein	3	spiroxamin	F	266	33
Weizen	162	epoxiconazol	F	41	55
Weizen	162	florasulam	H	2	38
Weizen	162	tebuconazol	F	70	35
Weizen	162	diflufenican	H	48	33
Weizen	162	flufenacet	H	103	26
Weizen	162	metrafenon	F	55	25
Weizen	162	iodosulfuron_methyl	H	1	19
Weizen	162	pyraclostrobin	F	52	18
Weizen	162	fluxapyroxad	F	55	17
Weizen	162	spiroxamin	F	164	16
Weizen	162	prochloraz	F	94	15
Weizen	162	bixafen	F	33	14
Weizen	162	tritosulfuron	H	22	14
Weizen	162	azoxystrobin	F	62	14
Weizen	162	pyroxsulam	H	11	14
Weizen	162	triadimenol	F	38	14
Weizen	162	MCPA	H	324	10

Kultur	Anzahl Ackerflächen	Substanz	Typ	Aufwandmenge [g/ha]	Behandelte Ackerflächen [%]
Weizen	162	prosulfocarb	H	1411	10
Weizen	162	chlortoluron	H	190	9
Weizen	162	fluroxypyr	H	46	9
Weizen	162	propiconazol	F	31	7
Weizen	162	thiacloprid	I	17	7
Weizen	162	flurtamon	H	48	6
Weizen	162	bentazon	H	597	5
Weizen	162	boscalid	F	77	5
Weizen	162	dichlorprop_P	H	417	5
Weizen	162	fenpropidin	F	28	5
Weizen	162	kresoxim_methyl	F	32	3
Weizen	162	picoxystrobin	F	20	3
Weizen	162	isopyrazam	F	15	2
Weizen	162	2_4_D	H	285	1
Weizen	162	difenoconazol	F	31	1
Weizen	162	fludioxonil	F	38	1
Weizen	162	aclonifen	H	98	1
Weizen	162	cypronidil	F	39	1
Weizen	162	pirimicarb	I	94	1
Zuckerrübe	15	ethofumesat	H	58	100
Zuckerrübe	15	metamitron	H	450	100
Zuckerrübe	15	lenacil	H	18	93
Zuckerrübe	15	epoxiconazol	F	52	40
Zuckerrübe	15	quinmerac	H	33	40
Zuckerrübe	15	dimethenamid_P	H	149	33
Zuckerrübe	15	pirimicarb	I	14	20
Zuckerrübe	15	azoxystrobin	F	71	13
Zuckerrübe	15	kresoxim_methyl	F	20	13