

Umweltforschungsplan des  
Bundesministeriums für Umwelt,  
Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit

Forschungskennzahl 3714 67 404 2

## **Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pestiziden Teil 2 - Konzeption eines repräsentativen Monitorings zur Belastung von Kleingewässern in der Agrarland- schaft**

von

Arne Wick, Beate Bänsch-Baltruschat, Martin Keller  
Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG), Koblenz

Andreas Scharmüller, Ralf Schäfer  
Universität Koblenz-Landau (UKL), Landau

Kaarina Foit, Matthias Liess  
Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung (UFZ), Leipzig

Sebastian Maaßen, Gunnar Lischeid  
Leibniz-Zentrum für Agrarlandschaftsforschung (ZALF), Müncheberg

Bundesanstalt für Gewässerkunde  
Am Mainzer Tor 1  
56068 Koblenz

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Juli 2018

## Kurzbeschreibung

Im Rahmen des zweiten Teilprojektes des FuE-Vorhabens ‚Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pestiziden‘ wurde ein Konzept für ein repräsentatives Monitoring von Pflanzenschutzmitteln in kleinen Fließ- und Standgewässern in der Agrarlandschaft entwickelt. Hiermit soll den Zielen des ‚Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln‘ (NAP) für den Bereich Gewässerschutz Rechnung getragen werden. Das erarbeitete Konzept umfasst Empfehlungen für die Anzahl der Messstellen, die für eine gesicherte Aussage über die Belastung der Gewässer erforderlich sind, sowie für deren räumliche Verteilung. Die Verteilung der Messstellen auf die einzelnen Bundesländer erfolgte auf der Grundlage des prozentualen Anteils landwirtschaftlicher Flächen. Um die realen Belastungen der Gewässer zu erfassen, wird eine automatische, ereignisgesteuerte Probenahme nach dem Eintritt von Regenereignissen empfohlen. Die Messkampagnen sollen mindestens eine Probenahme nach der Hauptapplikation von Pflanzenschutzmitteln im Frühjahr und im Herbst sowie im Sommer umfassen. Für das Monitoring wurde eine einheitliche Stoffliste von 86 Wirkstoffen und 37 Metaboliten, Abbauprodukte von 23 Muttersubstanzen, erarbeitet. Unter den 86 Wirkstoffen befinden sich 18 Insektizide, darunter neun Pyrethroide, 28 Fungizide und 40 Herbizide. Wesentliche Auswahlkriterien waren die jährliche Anwendungsmenge, die im Rahmen der Zulassung regulatorisch akzeptablen Konzentrationen (RAK-Werte), die Listung in den Anlagen 6 und 8 der Oberflächengewässerverordnung, die Anzahl der bisherigen Funde in der Umwelt und die Analysierbarkeit unter Berücksichtigung von Aufwand und Kosten. Gemäß NAP soll die Umsetzung des dreijährigen Monitorings ab 2018 durch die Bundesländer erfolgen. Es ist geplant, die Datenerhebung mit einem dritten Teilvorhaben wissenschaftlich und operationell zu begleiten.

## Abstract

Within the framework of the second subproject of the R & D project 'Implementation of the National Action Plan on the Sustainable Use of Pesticides', a concept was developed for the representative monitoring of pesticides in small flowing and standing waters in the agricultural landscape. It aims to address the objectives of the 'National Action Plan for the Sustainable Use of Pesticides' (NAP) in the field of water protection. The developed concept includes recommendations on both the number of measuring sites required to obtain a reliable statement regarding pollution of the waters and the spatial distribution of those sites. The distribution of the measuring sites across the individual federal states was based on the respective percentages of agricultural land. To capture the real pollution of the waters, automatic, event-driven sampling after the occurrence of rain events is recommended. The measurement campaigns should include at least one sampling each in spring and autumn during the main pesticide application period as well as one in summer. For the purpose of monitoring, a uniform substance list of 86 active substances and 44 metabolites, as degradation products of 23 parent substances, was created. Among the 86 active ingredients are 18 insecticides, including nine pyrethroids, 28 fungicides, and 40 herbicides. The main selection criteria were the annual application rate, the regulatory acceptable concentration (RAC) values from the authorization process, the listings in Annexes 6 and 8 of the Ordinance on the Protection of Surface Waters, the number of previous detections in the environment and the analyzability, taking into account efforts and costs. According to NAP the implementation of the 3-year monitoring, beginning in 2018, is to take place by the federal states. It is planned to attend data collection with scientific and operative support in a third subproject.



## Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis .....	9
Tabellenverzeichnis .....	11
Abkürzungsverzeichnis .....	12
Zusammenfassung .....	14
Summary .....	26
1 Ziele und fachlicher Hintergrund des FuE-Vorhabens .....	37
2 Vorbereitende Arbeiten: Weitergehende Auswertung der im ersten Teilvorhaben archivierten Messdaten .....	39
2.1 Kriterien für ein repräsentatives Monitoring von Pflanzenschutzmitteln in kleinen Fließgewässern in der Agrarlandschaft .....	39
2.1.1 Räumliche Verteilung der Probestellen .....	41
2.1.2 Repräsentative Probenahmezeiträume .....	43
2.1.3 Repräsentatives Stoffspektrum .....	43
2.1.3.1 Wirkstofffunde und deren Häufigkeit .....	43
2.1.3.2 RAK- und UQN-Überschreitungen .....	44
2.1.3.3 Einfluss von Kläranlagen .....	47
2.1.3.4 Anwendungsmengen von Pflanzenschutzmitteln .....	47
2.2 Methodenentwicklung zur räumlichen Analyse von Fließgewässern .....	49
2.2.1 Datengrundlage und -aufbereitung .....	50
2.2.2 Ableitung der Landnutzung im Gewässernahbereich der Messstellen .....	51
2.2.3 Ableitung der Landnutzung im Einzugsgebiet einer Messstelle .....	52
2.3 Weiterentwicklung des SPEAR-Index unter Berücksichtigung von Refugien .....	52
2.4 Anwendung des SPEAR-Index zur ökologischen Bewertung kleiner Fließgewässer .....	55
2.4.1 Selektion von Referenzstellen .....	55
2.4.2 Einfluss der Gewässerstrukturgüte auf den SPEAR-Index .....	56
2.4.3 Einfluss des Fließgewässertyps auf den SPEAR-Index .....	58
2.4.4 Zeitliche Varianz .....	63
3 Optionen und Randbedingungen für ein repräsentatives Monitoring .....	64
3.1 Empfehlungen zu repräsentativen Messstellen und -zeiträumen sowie Stoffspekren .....	64
3.1.1 Repräsentative Messstellen .....	64
3.1.1.1 Anzahl der Messstellen .....	65
3.1.1.2 Räumliche Verteilung der Messstellen .....	66
3.1.2 Repräsentative Messzeiträume .....	67
3.1.3 Repräsentatives Stoffspektrum .....	67

3.1.4	Auswahl von Metaboliten .....	72
3.1.5	Durchführung der zentralen Analytik.....	75
3.1.5.1	Multikomponentenanalytik mittels LC-MS/MS	75
3.1.5.2	Weitere analytische Verfahren	76
3.1.5.3	Probenlagerung	76
3.2	Vergleich und Beurteilung verschiedener Probenahmemethoden zur Erfassung der Belastung durch Pflanzenschutzmittel bei Regenereignissen .....	77
3.2.1	Manuelle Stichproben/Schöpfproben.....	77
3.2.2	Einsatz automatischer mobiler Probenahmegeräte .....	77
3.2.2.1	Kontinuierliche Probenahme	77
3.2.2.2	Ereignisgesteuerte Probenahme	79
3.2.2.3	Substanzverluste durch Adsorption an Materialien des Probensammlers	81
3.2.2.4	Automatische Probensammler mit integrierter Festphasenextraktion	83
3.2.3	Hochwassersammler .....	84
3.2.4	Passivsammler .....	84
3.2.5	Kontinuierliche Aufzeichnung des Wasserstandes und/oder von Niederschlägen .....	84
4	Anwendungsüberprüfung der verschiedenen Probenahmemethoden in Kooperation mit den Bundesländern Sachsen-Anhalt und Sachsen.....	85
5	Vorbereitende Arbeiten und Konzept für ein repräsentatives Monitoring der PSM-Belastung von kleinen Standgewässern in der Agrarlandschaft .....	90
5.1	Kleine Standgewässer .....	90
5.1.1	Hydrologische und biogeochemische Besonderheiten kleiner Standgewässer .....	90
5.1.2	Habitatfunktionen von kleinen Standgewässern .....	90
5.1.2.1	Biodiversität	91
5.1.2.2	Einflussfaktoren	92
5.2	Repräsentative Auswahl der kleinen Standgewässer .....	93
5.2.1	Vorauswahl von Regionen.....	93
5.2.2	Vorschlag eines PSM-Probenahmekonzeptes für kleine Standgewässer .....	93
5.2.2.1	Ermittlung der hydrologischen Einzugsgebiete	93
5.2.2.2	Landnutzung und PSM-Spektrum im Einzugsgebiet	94
5.2.3	Zeitliche Dynamik und Probenahmezeitpunkt.....	94
5.2.4	Hydromorphologische Charakterisierung .....	95
5.2.4.1	Wasserführung	95
5.2.4.2	Gewässerrandstreifen	95
5.2.5	Weitere Auswahlkriterien .....	96
5.2.6	Ergänzende chemisch-analytische Untersuchungen .....	96

5.3	Zusammenfassung der Kriterien für ein repräsentatives Monitoring an kleinen Standgewässern.....	96
5.4	Analyse der bundesweiten Verteilung kleiner Standgewässer anhand der ATKIS-Daten.....	97
5.5	Anwendung der Auswahlkriterien für die Beispielregion des Quillow-Einzugsgebietes (Brandenburg) .....	98
6	Konzept für ein repräsentatives Monitoring der PSM-Belastung von kleinen Fließgewässern in der Agrarlandschaft .....	103
6.1	Auswahl der repräsentativen Messstellen .....	103
6.2	Empfehlung für Messzeiträume .....	105
6.3	Auswahl für ein repräsentatives Stoffspektrum.....	105
6.4	Empfehlungen für eine einheitliche ereignisgesteuerte Probenahme .....	106
6.4.1	Grundausrüstung der Probenahmegeräte.....	107
6.4.2	Aktivierung der Probenahmegeräte im Ereignisfall.....	108
6.4.3	Diebstahlsicherung und Überwachung der Betriebsbereitschaft der Probenahme-geräte.....	108
6.4.4	Datenlogger.....	108
6.4.5	Festlegung der Auslöseschwelle .....	108
6.4.6	Probenauswahl.....	109
6.4.7	Abschätzung der Gerätekosten und des Zeitaufwands .....	109
6.5	Empfehlungen zu den biologischen Untersuchungen und Bewertungen .....	110
6.5.1	Ort der Beprobung .....	110
6.5.2	Zeitpunkt der Beprobung.....	110
6.5.3	Aufzunehmende Parameter .....	111
7	Durchführung eines Workshops in Vorbereitung der Umsetzung des repräsentativen Monitorings in den Bundesländern .....	112
8	Ausblick auf das dritte Teilvorhaben .....	115
9	Quellenverzeichnis.....	116
10	Anhänge.....	121
Anhang 1	Liste der Mitglieder des Projektbeirates	
Anhang 2	Häufig in Oberflächengewässern nachgewiesene Pflanzenschutzmittel	
Anhang 3	Nachgewiesene Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe mit Angabe der Stoffgruppe, der chemischen Gruppe und des RAK-Wertes	
Anhang 4	TOP 30 der Positivbefunde (Befunde > BG) für die primären Wirkungsbereiche und Metabolite	
Anhang 5	Übersichtstabelle der für das repräsentative Monitoring geprüften PSM-Wirkstoffe	
Anhang 6	Für das repräsentative Monitoring empfohlene Metabolite	
Anhang 7	Dokumentation des Workshops	

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1	Größenverteilung der ausgewählten Einzugsgebiete.....	39
Abbildung 2	Vergleich der maximalen Toxizität ( $\log_{10}$ Toxic Units max) <sup>4</sup> von Wasserproben aus Kleingewässern mit und ohne Kläranlageneinfluss.....	40
Abbildung 3	Feldfruchtspezifische Wirkstofffunde in den abgeleiteten Einzugsgebieten errechnet aus CAPRI-Daten und deren Anteil an BG-Überschreitungen ( $\geq 5\%$ ).....	42
Abbildung 4	Mittlere für den Jahresverlauf vorhergesagte Wahrscheinlichkeit, dass Wirkstoffe (n=22) die BG überschreiten ( $P(X > LOQ)$ ).....	43
Abbildung 5	Errechnete Anwendungsmengen 2014 (PAPA-Daten).....	48
Abbildung 6	Errechnete Anwendungsmengen 2014 differenziert nach Stoffgruppen (PAPA-Daten).....	49
Abbildung 7	Schematische Darstellung der Ableitung von Einzugsgebieten.....	52
Abbildung 8	Die SPEAR-Werte in Bezug auf die gemessene PSM-Belastung während und kurzfristig nach Kontamination.....	54
Abbildung 9	Abhängigkeit des SPEAR-Index von der Gewässerstrukturgüte.....	57
Abbildung 10	Abhängigkeit des SPEAR-Index vom Fließgewässertyp.....	58
Abbildung 11	Abhängigkeit des SPEAR-Index von Charakteristika der Fließgewässertypen.....	59
Abbildung 12	Abhängigkeit des Saprobien-Index von Charakteristika der Fließgewässertypen.....	62
Abbildung 13	Abhängigkeit des EPT% von Charakteristika der Fließgewässertypen.....	62
Abbildung 14	Abhängigkeit des SPEAR-Index vom Zeitpunkt der Probenahme.....	63
Abbildung 15	Mobiler automatischer Probensammler P6 L der Firma MAXX Mess- und Probenahmetechnik GmbH, Rangendingen).....	78
Abbildung 16	Ergebnis einer ereignisgesteuerten hochaufgelösten Beprobung eines kleinen Fließgewässers im Wetteraukreis nordöstlich von Frankfurt am Main.....	79
Abbildung 17	Mobile automatische Probenahme im Gelände.....	80
Abbildung 18	Wiederfindung von organischen Spurenstoffen nach Probenahme mit einem automatischen Probensammler der Firma MAXX.....	82
Abbildung 19	Wiederfindung von Epoxiconazol, Propiconazol und Triclosan nach ein- bis neunmaliger Kreislaufführung durch den Probensammler ...	83
Abbildung 20	Überblick über die Probestellen, Methoden und Zeitpunkte der Probenahme in den Einzugsgebieten der Querne und der Weida (Sachsen-Anhalt).....	86
Abbildung 21	Vergleich der Konzentrationsmessbereiche entsprechend der verschiedenen Probenahmemethoden, dargestellt als Konzentrationsverteilungen über alle PSM-Wirkstoffklassen.....	87

Abbildung 22	Überblick über die Probestellen, Methoden und Zeitpunkte der Probenahme in den Einzugsgebieten des Schadebachs und der Leine (Sachsen).....	88
Abbildung 23	Vergleich der PSM-Positivbefunde mittels Schöpf- und Ereignisprobe, dargestellt als Konzentrationsverteilungen (oben) sowie ökologischer Toxizität über alle PSM-Wirkstoffklassen (unten). ....	89
Abbildung 24	Bundesweite Verteilung von kleinen Standgewässern (< 1 ha) in Deutschland .....	97
Abbildung 25	Anzahl der Standgewässer < 1 ha in den einzelnen Bundesländern ..	98
Abbildung 26	Gesamtheit aller Sölle im Quillow-Einzugsgebiet mit einer Fläche < 1 ha in den Messprogrammen des ZALF, JKI und des Pflanzenschutzdienstes Brandenburg (n = 1404) .....	99
Abbildung 27	Hydrologische Einzugsgebiete der Sölle im Quillow-Einzugsgebiet mit einer Fläche < 1 ha in den Messprogrammen des ZALF, JKI und des Pflanzenschutzdienstes Brandenburg .....	100
Abbildung 28	Gesamtheit aller Sölle im Quillow-Einzugsgebiet mit einem Anteil von mehr als 75 % Acker- und Sonderkulturflächen im 100 m-Radius (n=988).....	101
Abbildung 29	Anzahl der Sölle im Quillow-Einzugsgebiet differenziert nach dem Abstand zu Straßen und Fahrwegen.(a) 200 m Abstand (n = 497), (b) 100 m Abstand (n = 219) und (c) 50 m Abstand (n = 79).....	102
Abbildung 30	Schematische Darstellung des Konzepts für eine einheitliche ereignisbezogene Probe-nahme im Rahmen eines bundesweiten PSM-Monitorings kleiner Fließgewässer .....	107



## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe mit den häufigsten RAK-Überschreitungen (N ≥ 5) .....	45
Tabelle 2	Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe mit den häufigsten JD-UQN-Überschreitungen und ZHK-UQN-Überschreitungen (N ≥ 5) .....	46
Tabelle 3	In der Gewässerdatenbank gesammelte Informationen zu sämtlichen Flusspixeln des aufbereiteten Gewässernetzes DLM 1000 (AdV 2010a) .....	50
Tabelle 4	Ausgewählte Landschaftsinformationen zur Charakterisierung des Nahbereiches von Fließgewässern oberhalb einer MZB-Messstelle..	51
Tabelle 5	Die Indikationsleistung des SPEAR-Index auf Basis der alten und der neuen Klassifikation im Vergleich zu den Bioindikatoren Ephemeroptera-, Plecoptera und Trichoptera-Taxa (EPT%) und Saprobienindex (SI) .....	55
Tabelle 6	Anwendungsgrenzen des SPEAR-Index zur Gewässerstruktur .....	57
Tabelle 7	Anwendbarkeit des SPEAR-Index in Abhängigkeit vom Fließgewässertyp basierend auf den Ergebnissen der Einzelvergleiche in Abbildung 11 .....	61
Tabelle 8	Zahl der RAK-Überschreitungen in kleinen Gewässern der Agrarlandschaft in den Jahren 2005 bis 2015 .....	65
Tabelle 9	Prozentualer Anteil der landwirtschaftlichen Fläche in den einzelnen Bundesländern .....	67
Tabelle 10	28 PSM-Wirkstoffe der Anlagen 6 und 8, OGewV, ohne aktuelle nationale Zulassung .....	68
Tabelle 11	PSM-Wirkstoffe, die aufgrund ihrer Stoffeigenschaften nicht in der Rangliste für das repräsentative Monitoring berücksichtigt werden.	69
Tabelle 12:	Auswahl von neun PSM-Wirkstoffen (Pyrethroiden), die für das repräsentative Monitoring empfohlen werden .....	69
Tabelle 13	Auswahl von 77 PSM-Wirkstoffen, die für das repräsentative Monitoring empfohlen werden .....	70
Tabelle 14	Stoffe des empfohlenen PSM-Stoffspektrums mit Biozid-Zulassung.	71
Tabelle 15	Für das repräsentative Monitoring empfohlene Metabolite .....	73
Tabelle 16	Prozentualer Anteil der landwirtschaftlichen Fläche in den einzelnen Bundesländern und abgeleitete Anzahl der Messstellen .....	104
Tabelle 17	Anzahl der geeigneten Messstellen pro Bundesland (Vorauswahl).	105
Tabelle 18	Schätzung des jährlichen Zeitaufwands für die Einrichtung und Betreuung von sechs Probenahmegeräten für die ereignisbezogene Beprobung von kleinen Fließgewässern basierend auf Erfahrungen im Rahmen des BMBF-Projekts NiddaMan .....	110

## Abkürzungsverzeichnis

<b>Ah</b>	Amperestunde
<b>AS</b>	Active Substances (of plant protection products)
<b>ATKIS</b>	Amtliches Topographisch-Kartographisches Informationssystem
<b>BfG</b>	Bundesanstalt für Gewässerkunde
<b>BG</b>	Bestimmungsgrenze
<b>BVL</b>	Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit
<b>EC 50</b>	mittlere effektive Konzentration, bei deren Verabreichung 50 % der Versuchspopulation eine definierte Wirkung zeigen
<b>DLM</b>	Digitales Landschaftsmodell
<b>EPT%</b>	Anteil an Ephemeroptera-, Plecoptera und Trichoptera am Gesamtartenspektrum
<b>EZG</b>	Einzugsgebiet
<b>F</b>	Fungizid
<b>GC-MS</b>	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
<b>H</b>	Herbizid
<b>I</b>	Insektizid
<b>I-Pyreth</b>	Insektizid/Pyrethroid
<b>JD-UQN</b>	Umweltqualitätsnorm für den Jahresdurchschnitt
<b>JKI</b>	Julius-Kühn Institut
<b>LAWA</b>	Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser
<b>LAWA-AO</b>	Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser Arbeitsausschuss Oberflächengewässer
<b>LC 50</b>	letale Konzentration, bei deren Verabreichung 50 % der Versuchspopulation versterben
<b>LC-MS</b>	Flüssig(Liquid)-Chromatographie-Massenspektrometrie
<b>LC-MS/MS</b>	Flüssig(Liquid)-Chromatographie-Massenspektrometrie/Massenspektrometrie
<b>LLG</b>	Landesanstalt für Landwirtschaft und Gartenbau Sachsen-Anhalt
<b>MST</b>	Messstellen
<b>MZB</b>	Makrozoobenthos
<b>OGewV</b>	Oberflächengewässerverordnung
<b>PLE</b>	Pressurized liquid extraction (beschleunigte Lösemittelextraktion)
<b>PPDB</b>	Pesticide Properties DataBase
<b>PPP</b>	plant protection product
<b>PSM</b>	Pflanzenschutzmittel
<b>SI</b>	Saprobienindex
<b>SOP</b>	Standard Operating Procedure
<b>SRU</b>	Sachverständigenrat für Umweltfragen

<b>RAK</b>	Regulatorisch akzeptable Konzentration
<b>TU</b>	Toxic Unit
<b>UFZ</b>	Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung
<b>UKL</b>	Universität Koblenz-Landau
<b>UQN</b>	Umweltqualitätsnorm
<b>WRRL</b>	Wasserrahmenrichtlinie
<b>ZALF</b>	Leibniz-Zentrum für Agrarlandschaftsforschung
<b>ZHK-UQN</b>	Umweltqualitätsnorm für die Zulässige Höchstkonzentration

## Zusammenfassung

### Ziele und fachlicher Hintergrund des FuE-Vorhabens

Die EU-Kommission hat die Mitgliedstaaten mit der europäischen Richtlinie zur nachhaltigen Verwendung von Pestiziden (Richtlinie 2009/128/EG) verpflichtet, nationale Aktionspläne zu verabschieden, die quantitative Vorgaben, Ziele, Maßnahmen, Zeitpläne und Indikatoren zur Verringerung der Risiken und Auswirkungen der Verwendung von Pestiziden in der Agrarlandschaft beinhalten. Ein Ziel des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von PSM (NAP) ist es, die Belastung von Oberflächengewässern mit Rückständen dieser Stoffe soweit zu verhindern bzw. zu reduzieren, dass das in der Zulassung von PSM angestrebte Schutzniveau für Gewässer auch tatsächlich erreicht wird.

In einem ersten Teilvorhaben von Dezember 2014 bis Dezember 2015 wurde der Bestand an chemischen und biologischen Monitoringdaten zu kleinen Oberflächengewässern (Stand- und Fließgewässer) aus den einzelnen Bundesländern zusammengeführt. Die recherchierten Daten wurden geprüft, inwieweit sie geeignet sind, den Belastungszustand von Kleingewässern in der Agrarlandschaft repräsentativ zu beschreiben. Aus der Analyse wurden erste Eckpunkte für die Konzeption eines zukünftigen einheitlichen Monitorings von PSM-Wirkstoffen in Kleingewässern aufgestellt.

Der vorliegende Bericht beinhaltet die Ergebnisse des zweiten Teilvorhabens „Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pestiziden – Konzeption eines repräsentativen Monitorings zur Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft“, das von Juli 2016 bis September 2017 von der BfG mit der Universität Koblenz-Landau (UKL), dem Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung Halle-Leipzig (UFZ) und dem Leibniz-Zentrum für Agrarlandschaftsforschung (ZALF) erarbeitet wurde.

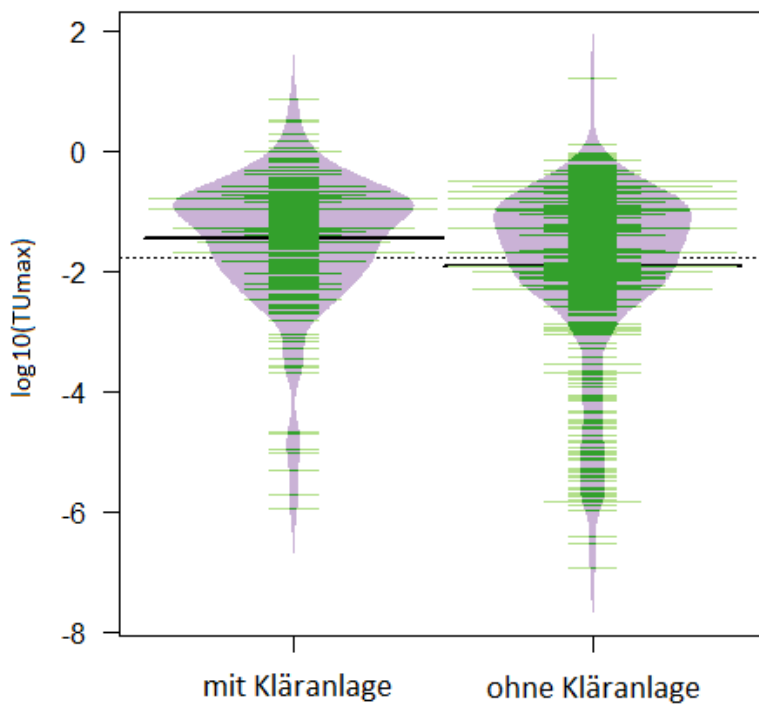
Mit dem im zweiten Teilvorhaben erarbeiteten Monitoringkonzept werden auch die Empfehlungen des Sachverständigenrates für Umweltfragen (SRU) aufgegriffen, wonach das stoffliche Monitoring der Oberflächengewässer stärker als bisher ereignisbezogen erfolgen sollte und Probenahmen insbesondere dann stattfinden sollten, wenn mit Einträgen zu rechnen ist.

Ein übergeordnetes Ziel des zweiten Teilvorhabens ist es, durch transparente Darstellung und Kommunikation der Zielsetzungen und Projektergebnisse zur Akzeptanz für zusätzliche Monitoringanstrengungen bei den Akteuren des NAP, insbesondere den zuständigen Länderbehörden, beizutragen. Wie auch im ersten Teilvorhaben wurden die Arbeiten durch einen wissenschaftlich-fachlichen Beirat begleitet, dem Vertreter\_innen der zuständigen Bundes- und Landesbehörden sowie von Universitäten und Forschungsinstituten angehören.

### Kriterien, Randbedingungen und Optionen für ein repräsentatives Monitoring von Pflanzenschutzmitteln in kleinen Fließgewässern in der Agrarlandschaft

Im Zuge des ersten Teilvorhabens wurden Einzugsgebiete mit einer Fläche von  $<30 \text{ km}^2$  und einem Anteil an Landwirtschaft von  $>40 \%$  als repräsentativ für ein Monitoring von PSM-Wirkstoffen in Kleingewässern definiert. Im Rahmen des zweiten Teilvorhabens wurde diese Definition um das Nichtvorhandensein von Kläranlagen in Einzugsgebieten erweitert. Ziel eines zukünftigen Monitoring-Programmes ist es, den Einfluss von PSM-Wirkstoffen aus der Landwirtschaft auf Kleingewässer zu evaluieren. Wie in einigen Publikationen und in Analysen im Rahmen des zweiten Teilvorhabens gezeigt wurde, bilden Kläranlagen einen eigenen, von der Landwirtschaft entkoppelten, Eintragspfad für PSM-Wirkstoffe in Kleingewässer (Le et al. 2017, Muenze et al. 2017). Um plausibel den Einfluss der Landwirtschaft zu quantifizieren, wird daher empfohlen, Einzugsgebiete mit Kläranlageneinfluss auszuschließen. Bei einer ersten Messstellenauswahl wurde dies für Kläranlagen mit einem Einwohnergleichwert  $>2000$  berücksichtigt.

Abbildung S1 Vergleich der maximalen Toxizität ( $\log_{10}$  Toxic Units max) von Wasserproben aus Kleingewässern mit und ohne Kläranlageneinfluss



n=244 EZG mit Kläranlagen; n=568 EZG ohne Kläranlagen.

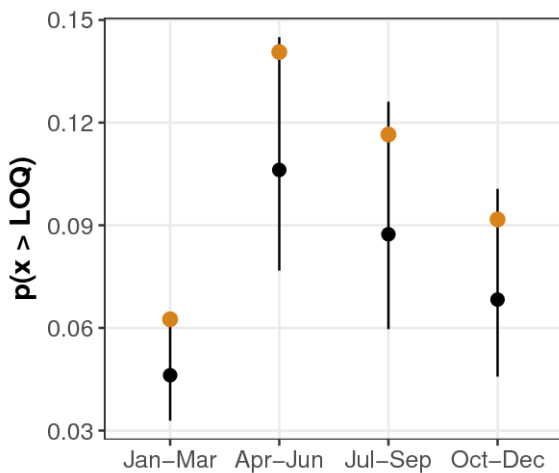
Quelle: Le et al. (2017)

### Räumliche Verteilung der Probestellen und repräsentative Probenahmezeiträume

In Abstimmung mit den 13 Flächenstaaten in Deutschland wurde festgelegt, die Messstellen aus Gründen der Leistungsteilung entsprechend dem Anteil der landwirtschaftlichen Flächen aufzuteilen. Dadurch wird außerdem auch eine ausreichend repräsentative Verteilung über das Bundesgebiet erreicht.

Mit Hilfe von ‚Generalisierten Additiven Modellen‘ (GAM) zur Auftrittswahrscheinlichkeit von Pflanzenschutzmitteln wurden bezüglich repräsentativer Probenahmezeiträume der Abschnitt von April bis Juni als die am stärksten betroffenen Monate identifiziert. Ebenso zeigen die darauf folgenden Monate Juli bis September bezüglich dem Auftreten von Pflanzenschutzmitteln eine erhöhte Wahrscheinlichkeit (Szoecs et al. 2017). Es wird daher empfohlen, in diesen Monaten die Beprobungen durchzuführen. Die Modelle haben darüber hinaus gezeigt, dass nach intensiven Regenereignissen eine erhöhte Wahrscheinlichkeit von PSM-Einträgen besteht. Demzufolge sollte das Monitoring ereignisbezogen erfolgen.

Abbildung S2 Mittlere für den Jahresverlauf vorhergesagte Wahrscheinlichkeit, dass Wirkstoffe (n=22) die BG überschreiten ( $P(X > LOQ)$ )



Die orangefarbenen Punkte stellen Messungen an oder nach Tagen mit Starkregenereignissen (> 15 mm) dar; die schwarzen Punkte symbolisieren Messungen ohne Starkregenereignisse.

Quelle: Szoecs et al. (2017)

### Anzahl der Messstellen

Der NAP schreibt als eines der Ziele für den Schutz von Oberflächengewässern vor, den Belastungszustand der Kleingewässer durch eine repräsentative Stichprobe zu prüfen. Bis zum Jahr 2023 sollen die Maximalwerte beim ereignisbezogenen Monitoring bei 99 % der Proben eines Jahres unterhalb der RAK liegen. Um den Anteil an RAK-Wert-Überschreitungen mit einer vorgegebenen Genauigkeit bestimmen zu können, ist es notwendig, eine ausreichende Anzahl an Stichproben aus der Grundgesamtheit der kleinen Fließgewässer in der Agrarlandschaft bzw. der kleinen Standgewässer in Deutschland zu nehmen. Unter der Annahme einer Normalverteilung der Abweichungen vom geschätzten Anteilswert wurde für die Berechnung der notwendigen Stichprobengröße im FuE-Vorhaben die Methode der einfachen Zufallsstichprobe verwendet. Dabei konnte eine Anzahl von 380 unabhängigen Proben als Empfehlung für ein zukünftiges Monitoring ermittelt werden. Da es sich um unabhängige Proben handeln muss, ist dies mit 380 unabhängigen Messstellen, an denen zumindest eine repräsentative Probe genommen werden soll, gleichzusetzen. Damit die Zielquote des NAP annähernd überprüft werden kann, wurde ein Wert von 1 % als Genauigkeit eingesetzt.

### Repräsentatives Stoffspektrum

Die wichtigsten Kriterien für eine konsolidierte Auswahlliste von aktuell zugelassenen Wirkstoffen sind Stoffe mit hohen jährlichen Anwendungsmengen und Stoffe, für die niedrige RAK-Werte festgelegt wurden. Ausgewählt wurden Wirkstoffe, die zu einem primären Wirkungsbereich (Herbizide, Fungizide oder Insektizide) gehören. PSM-Wirkstoffe, für die UQN in den Anlagen 6 und 8 der OGewV festgelegt sind, werden dabei grundsätzlich berücksichtigt. Da ein Ziel des NAP die Überprüfung der Einhaltung der RAK-Werte ist, wurde der Quotient von jährlicher Anwendungsmenge und RAK-Wert als erstes Priorisierungskriterium angewendet. Basis waren die Anwendungsmengen für das Jahr 2015 sowie eine Liste der RAK-Werte mit Stand März 2017. In die Auswahl für die Rangliste relevanter Wirkstoffe wurden dann die Wirkstoffe bis zum Rang 80 sowie weitere 19 Stoffe, die im Jahr 2015 deutschlandweit in Mengen über 100 t (Pyrethroide über 10 t) eingesetzt worden waren, aufgenommen.

Nach Überprüfung des Zulassungsstatus mit Stand September 2017 wurden zwei Stoffe wieder eliminiert, weil die Zulassung zwischenzeitlich abgelaufen war. Im Hinblick auf den Analysenaufwand und die Kosten wurden weitere Einschränkungen bzgl. der Stoffauswahl vorgenommen. So wurde Gly-

phosat nicht aufgenommen, weil für diesen Stoff aufgrund seiner hohen Polarität der Einsatz einer eigenen Analysenmethode notwendig wäre. Weiter wurden Mancozeb (Chelatkomplex) und Stoffe, die gemäß der Einträge in der Datenbank ‚Pesticide Properties DataBase‘ (PPDB) (UH 2017) sehr schnell hydrolysieren, nicht in die Endauswahl aufgenommen, da diese vermutlich aufgrund ihrer mangelnden Stabilität in Proben wie auch in wässrigen Standardlösungen nur bedingt quantitativ analysiert werden können. Bei der Auswahl der Metabolite wurden diese Stoffe jedoch besonders berücksichtigt. Letztlich werden 86 Wirkstoffe für das repräsentative Monitoring empfohlen, darunter auch neun Pyrethroide, die aus ökotoxikologischer Sicht von besonderer Relevanz sind. Diese Stoffe gehören zu einer Gruppe von Insektiziden, die eine hohe Toxizität aufweisen und für die daher sehr niedrige RAK-Werte festgelegt wurden. Sie spielen bei der Bewertung mittels SPEAR-Index eine entscheidende Rolle. Für diese Stoffe ist eine eigene Analysenmethode und eventuell sogar eine spezielle Probenahme erforderlich.

Für das repräsentative Monitoring werden weiter 44 Metabolite als Abbauprodukte von 23 Muttersubstanzen empfohlen. Die Auswahlkriterien sind in Kap. 3.1.4 detailliert beschrieben, die Stoffe in Tabelle 15 aufgeführt. Die Metabolite werden, wie auch die oben empfohlenen PSM-Wirkstoffe (ohne Pyrethroide), durch eine sogenannte Multikomponentenanalyse mittels LC-MS/MS untersucht. Aus fachlicher Sicht ist es wünschenswert, die Analytik zentral von einem Labor durchführen zu lassen. Die Vorteile für diese Vorgehensweise sind:

- ▶ Einheitliche Bestimmungsgrenze pro Stoff für alle Proben (dies ist wichtig für die Vergleichbarkeit im Hinblick auf die nachfolgenden statistischen Auswertungen und Bewertungen)
- ▶ Einfachere Probenlogistik (Probentransport erfolgt nur an ein Labor)
- ▶ Spezialisierung auf das ausgewählte Stoffspektrum nur in einem Labor notwendig (Untersuchung der Proben aus Fließ- und Standgewässern).

### **Vergleich und Beurteilung verschiedener Probenahmemethoden zur Erfassung der PSM-Belastung bei Regenereignissen**

Die umfangreichen Monitoringprogramme zur Überblicksüberwachung und operativen Überwachung von Oberflächengewässern, die von allen Bundesländern gemäß Wasserrahmenrichtlinie durchgeführt werden, basieren zumeist auf der Entnahme von Schöpfproben. Eine Reihe von Studien hat allerdings gezeigt, dass durch regelmäßig, aber unabhängig von Niederschlagsereignissen entnommene Schöpfproben sowohl die maximalen als auch die mittleren Pestizidkonzentrationen nicht adäquat ermittelt werden können (Rabiet et al. 2010, Schäfer et al. 2011). Beispielsweise lieferten wöchentliche Stichproben aus drei Fließgewässern in Kanada 20 bis 30 % weniger Positivbefunde als eine vergleichende Probenahme mit automatischen ereignisgesteuerten Probenahmegeräten (Xing et al. 2013). Zudem wurden durch die Stichproben die mittleren Konzentrationen um etwa 50 % und die Maximalkonzentrationen sogar um ein bis drei Größenordnungen unterschätzt.

Eine Alternative zur Erfassung der PSM-Belastungen bei Regenereignissen durch Schöpfproben ist die kontinuierliche Entnahme von Mischproben mit Hilfe mobiler automatischer Probenahmegeräte. Die Geräte können mit einem Akku betrieben und somit auch an entlegenen Standorten aufgestellt werden. Mit den programmierbaren Probensammlern werden mit einer zu definierenden Frequenz Probenaliquote angesaugt und zu einer Mischprobe vereinigt. Geräte mit einem Probenverteiler können je nach Anzahl der Probensammelbehälter bis zu 24 verschiedene Mischproben generieren. Man kann damit den gesamten Untersuchungszeitraum beproben, wie es zum Beispiel in der Schweiz im Rahmen von zwei gemeinsamen Untersuchungskampagnen von Bund und Kantonen zur Erfassung von PSM-Belastungen in mittelgroßen (EZG 38-105 km<sup>2</sup>, März – Juli 2012) und sehr kleinen Fließgewässern (EZG 1,6-9 km<sup>2</sup>, März – August 2015) durchgeführt wurde (Doppler et al. 2017, Moschet et al. 2014). Ein Nachteil dieses Verfahrens besteht hingegen darin, dass man hinsichtlich der Auflösung der PSM-Belastungen während der Niederschlagsereignisse limitiert ist.

Die für dieses Projekt erarbeitete und empfohlene ereignisgesteuerte Probenahme mit automatischen Probensammlern beruht auf Erfahrungen, die im Rahmen des BMBF-Projekts „NiddaMan“ in der BfG gesammelt wurden. Es konnte gezeigt werden, dass Belastungsspeaks in Folge von Regenereignissen teilweise nur im Bereich weniger Stunden vorliegen und somit durch eine hohe Mischprobenlänge unterschätzt werden können. Daher werden hier pro Regenereignis die Sammlung weniger Mischproben über je vier Stunden empfohlen.

Eine Schwierigkeit der ereignisgesteuerten Probenahme besteht darin, die Auslöseschwelle so zu wählen, dass einerseits die Probenahme möglichst direkt nach Einsetzen des Abflussereignisses beginnt, andererseits die Auslösung nicht bereits bei sehr geringen Niederschlägen und Abflussveränderungen erfolgt. Da die Wirkung von Niederschlägen auf den Wasserstand von vielen Faktoren (u.a. Hydromorphologie des Gewässers, Geländetopographie, Grundwasseranbindung, Niederschlagsverlauf, etc.) abhängt, ist eine einheitliche Festlegung einer Auslöseschwelle nicht sinnvoll. Stattdessen müssen, unabhängig davon, ob die Auslösung über Niederschlag, Wasserstand oder Leitfähigkeit erfolgt, für jedes Gewässer und jeden Standort geeignete Auslöseschwellen definiert werden. Nach der Festlegung der ausgewählten Messstellen sollten schon im Vorfeld der Beprobungen Wasserstände (und damit der Verlauf von Niederschlagsereignissen) durch entsprechende Drucksensoren und Datenlogger kontinuierlich aufgezeichnet werden.

Um sicherzustellen, dass vergleichbare Daten zur PSM-Belastung bei Regenereignissen generiert werden, ist bei der ereignisgesteuerten Beprobung eine permanente Aufzeichnung des Wasserstandes (z.B. durch Drucklogger) sowie der Niederschlagsmenge (z.B. durch Kippschalter mit Datenlogger) während des gesamten Beprobungszeitraums empfehlenswert. Mit Hilfe dieser Daten können i) die Auslöseschwellen bei der ereignisgesteuerten Probenahme angepasst werden, ii) Proben selektiert und priorisiert werden und iii) die gemessenen PSM-Wirkstoffkonzentrationen mit den Niederschlags- und Wasserstandsdaten verglichen werden.

Beim Einsatz automatischer Probenahmegeräte kommt die Wasserprobe je nach Gerätetyp mit verschiedenen Materialien in Kontakt. Prinzipiell ist es möglich, dass insbesondere unpolare Stoffe mit relativ hohen log KOW sowie kationisch vorliegende Stoffe an diesen Materialien adsorbieren und somit die Konzentrationen in der Probe unterschätzt werden. Eine Untersuchung mit den eingesetzten Probensammlern hinsichtlich der Wiederfindung von etwa 100 organischen Stoffen hat gezeigt, dass bei der Verwendung von Glas und Teflon in den Probensammlern der Kontakt der Wasserproben mit den Materialien zu keinen substanziellen Verlusten führt.

### **Weiterentwicklung des SPEAR-Index unter Berücksichtigung von Refugien**

Wie bereits mehrfach gezeigt, werden PSM-Belastungen von Fließgewässern vergleichsweise trennscharf durch den SPEAR-Index angezeigt (Liess et al. 2008, Liess and von der Ohe 2005). Allerdings ist seit Entwicklung des SPEAR-Index bekannt, dass Refugien im Oberlauf einer Probestelle den SPEAR-Wert signifikant erhöhen (Liess and von der Ohe 2005, Orlinskiy et al. 2015). Ziel war es daher, die Anwendung des SPEAR-Index hinsichtlich des Vorhandenseins von Refugien zu vereinfachen.

Auf Basis von UFZ-eigenen Freilandkampagnen an insgesamt 41 Standorten in der Harzregion Mitteldeutschlands wurden elf Refugientaxa identifiziert, die unabhängig von der Pestizidbelastung nur flussabwärts von Refugien beobachtet werden konnten (Knillmann et al. 2018). Die elf identifizierten Refugientaxa gehören zu den Ordnungen Ephemeroptera (Ephemerellidae, Ephemeridae, Leptophlebiidae), Plecoptera (Nemouridae), Trichoptera (*Anabolia nervosa*, *Ironoquia dubia*, *Silo sp.*, Leptoceridae, Sericostomatidae), Diptera (Tabanidae) sowie Seriata (Dendrocoelidae).

Für eine neue Version des SPEAR-Index wurden sämtliche Refugientaxa als unempfindlich gegenüber PSM-Wirkstoffen eingestuft. Mit der neuen Version des SPEAR-Index wurde die Gemeinschaftsstruktur allein durch die Toxizität der PSM-Belastung erklärt ( $\log TU_{\max}$ ; EV = 56,49 %). Das Vorhandensein von Refugien hatte keinen erklärenden Einfluss auf das Regressionsergebnis. Daraus lässt sich schließen,



dass durch die Umklassifizierung der Refugientaxa der SPEAR-Index die PSM-Belastungen spezifischer wiedergibt und sich der angezeigte Einfluss von Refugien auf die ökologische Qualität einer Messstelle deutlich vermindert hat.

### **Anwendungsgrenzen des SPEAR-Index zur ökologischen Bewertung kleiner Fließgewässer**

Für Analysen zu den Anwendungsgrenzen des SPEAR-Index wurden aus dem MZB-Datensatz des ersten Teilvorhabens Referenzstellen selektiert. Dafür wurden die MZB-Stellen in einem Bereich von 3 km Länge und 100 m Breite links und rechts des Gewässers landschaftlich charakterisiert und folgende Selektionskriterien angewendet: Anteil Landwirtschaft  $\leq 5\%$ , Anteil urbane Landnutzung = 0 %, Anteil Grünfläche  $\geq 10\%$ , Anteil Naturschutzgebiet im Tiefland  $\geq 10\%$ . Dadurch reduzierte sich der MZB-Datensatz von ca. 14.000 auf 213 Stellen, die für eine erste Analyse zur Gewässerstruktur verwendet wurden.

### **Gewässerstruktur**

Die SPEAR-Werte lagen an den Referenzstellen in der Strukturklasse 1 bis 5 im Mittel bei 1,3 ( $\pm 0,03$  Standardfehler SE) und zeigten keinen signifikanten Einfluss durch die Gewässerstruktur (einfaktorielle Varianzanalyse, Freiheitsgrad = 143,  $r^2 = 0,01$ ,  $p = 0,7$ ). Der SPEAR-Index ist in der Strukturklasse 1 bis 5 damit uneingeschränkt anwendbar. In der Strukturklasse 6 sinkt der mittlere SPEAR-Wert nicht signifikant auf 0,86 ( $\pm 0,17$  SE) und ist mit geringer Fehlerrate anwendbar; für eine Abschätzung der Fehlerrate sind weitere Daten wünschenswert. Für die Strukturklasse 7 lag im Datensatz nur eine Messstelle vor, die Anwendbarkeit des SPEAR-Index auf diese Klasse ließ sich daher nicht beurteilen.

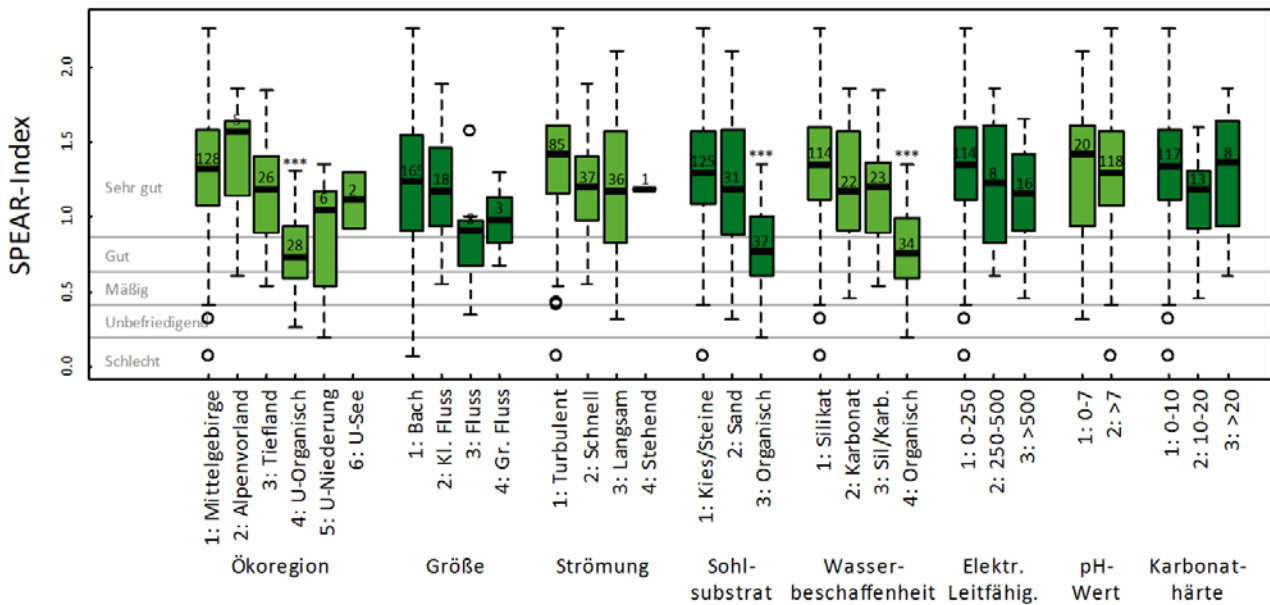
### **Fließgewässertyp**

Nach Ausschluss von Referenzstellen mit einer Strukturklasse von 6 oder 7 standen zur Analyse der Anwendungsgrenzen hinsichtlich des Fließgewässertyps 195 Referenzstellen zur Verfügung. Mit dieser geringen Datendichte war eine statistische Beurteilung der insgesamt 27 Fließgewässertypen Deutschlands nicht möglich. Um dennoch für möglichst viele Fließgewässertypen eine Aussage zur Anwendbarkeit des SPEAR-Index treffen zu können, wurden die SPEAR-Werte hinsichtlich der wichtigsten Charakteristika der Fließgewässertypen verglichen (siehe Abbildung S3).

Im Einzelvergleich zur Ökoregion zeigte sich ein reduzierter mittlerer SPEAR-Wert in ‚Organisch geprägten Fließgewässern‘ (U-Organisch; Typ 11 und 12), was sich ebenfalls in den Einzelvergleichen zur ‚Wasserbeschaffenheit‘ sowie des ‚Sohlsubstrats‘ widerspiegelte. In allen weiteren Einzelvergleichen zu Größe, Strömung, elektrischer Leitfähigkeit, pH-Wert und Karbonathärte der Fließgewässer wurden keine signifikanten Abweichungen der mittleren SPEAR-Werte zwischen den Gruppen festgestellt. Basierend auf diesen Ergebnissen ist der SPEAR-Index auf alle Fließgewässertypen anwendbar, ausgenommen ‚Organisch geprägt Bäche‘ (Typ 11) und ‚Organisch geprägte Flüsse‘ (Typ 12). In Fließgewässern mit großflächig geschlossenen Waldgebieten, wie dies in einigen Bereichen des Mittelgebirges und der Alpenregion der Fall sein kann, ist der SPEAR-Wert höchst signifikant erhöht (Freiheitsgrad = 82,  $p < 0,001$ ). Damit ist die übliche Sensitivität des SPEAR-Index gegenüber geringsten Pestizidkontaminationen wahrscheinlich nicht mehr gewährleistet. Demgegenüber werden aber auch in diesen Gebieten einmalig hohe Belastungen erkannt (Zwick 1992).

Um den Einfluss des Probenahmezeitpunktes auf den SPEAR-Index zu untersuchen, wurden für die Auswahl der Referenzstellen die SPEAR-Werte pro Probenahme berechnet und die Veränderung über die Monate eines Jahres verglichen. Ein eindeutiger Trend war in den SPEAR-Werten über das Jahr nicht erkennbar. Daraus lässt sich schließen, dass der SPEAR-Index in erster Linie von der Toxizität der PSM-Belastung abhängt, nicht vom saisonalen Zeitpunkt des Monitorings. Ebenfalls lässt sich für das geplante repräsentative Monitoring ableiten, dass der SPEAR-Index insbesondere im Zeitraum hoher PSM-Belastung (Frühjahr April bis Ende Mai) uneingeschränkt anwendbar ist.

Abbildung S3 Abhängigkeit des SPEAR-Index von Charakteristika der Fließgewässertypen



Auf Basis der vorliegenden MZB-Daten der ausgewählten Referenzstellen wurden acht Einzelvergleiche zu Charakteristika der Fließgewässertypen durchgeführt, dargestellt als Boxplot-Gruppe mit jeweils eigener Farbe. Die Anzahl von Messstellen für die jeweilige Gruppierung ist als Zahl oberhalb des Medians angegeben. Die fünf SPEAR-Klassen, die den ökologischen Status im Hinblick auf PSM-Belastung widerspiegeln (sehr gut bis schlecht), sind im Hintergrund als Linien abgegrenzt. Zur Ableitung der Klassengrenzen siehe (Knillmann et al. 2018). Signifikante Unterschiede sind mit Sternchen markiert (\* $p \leq 0,05$ , \*\* $p \leq 0,01$ , \*\*\* $p \leq 0,001$ ).

Datenquelle: Projektdaten

### Konzept für ein repräsentatives Monitoring der PSM-Belastung von kleinen Standgewässern in der Agrarlandschaft

Kleine Standgewässer sind im Vergleich zu kleinen Fließgewässern durch eine deutlich längere Verweilzeit des Wassers an der Messstelle sowie wesentlich höhere biologische Umsatzraten und rasch wechselnde Redoxbedingungen gekennzeichnet. Sie haben eine kleinere Grenzfläche zum terrestrischen System und in der Regel wesentlich kleinere Einzugsgebiete als Fließgewässer. Für die PSM-Belastung von kleinen Standgewässern ist im Vergleich zu kleinen Fließgewässern eine wesentlich schlechtere Datenbasis vorhanden. In Abstimmung mit dem Projektkonsortium im Rahmen des FuE-Vorhabens wurden die „kleinen Standgewässer“ als Standgewässer mit einer maximalen Gewässerfläche von 1 ha definiert.

Für die Auswahl der zu beprobenden Kleingewässer für das PSM-Monitoring aus der großen Gesamtheit von kleinen Standgewässern in Deutschland wird eine abgestufte Vorgehensweise vorgeschlagen. In einem ersten Schritt sollten Regionen intensiver ackerbaulicher Nutzung und gleichzeitig hoher Dichte von Kleingewässern identifiziert werden. Außerdem wäre es sinnvoll, kleine Standgewässer für die Beprobung auszuwählen, für die bereits erste orientierende Messungen vorliegen und somit Hintergrundinformationen zur geeigneten Standortauswahl und eventuell auch schon erste PSM-Wirkstoffanalysen verfügbar sind.

Die hydrologischen Einzugsgebiete kleiner Standgewässer sind in der Regel unabhängig von den topografischen Einzugsgebieten. Für eine repräsentative PSM-Wirkstoffanalyse sollten Standgewässer mit einem möglichst großen hydrologischen Einzugsgebiet ausgewählt werden. Anhand von hoch aufgelösten digitalen Geländemodellen lassen sich die Höhen der Wasserspiegel von Stand- und Fließgewässern extrahieren. Mit diesen Daten lassen sich Grundwassergleichenpläne des obersten Grundwasserleiters erstellen, aus denen man die hydrologischen Einzugsgebiete der Standgewässer berech-

nen kann. Als Alternative zu dieser relativ aufwendigen Berechnung wird vorgeschlagen, weitere Betrachtungen der Landnutzung und eventueller PSM-Applikationen für eine Kreisfläche mit einem 100m-Radius um den Gewässermittelpunkt durchzuführen, was einer relevanten Fläche von 3,14 ha entspricht.

Ein Abgleich der vom Julius-Kühn-Institut (JKI) und vom Pflanzenschutzdienst Brandenburg erhobenen PSM-Wirkstoffdaten mit den InVeKos-Daten im Quillow-Einzugsgebiet (Uckermark, Brandenburg) hat bisher nur schwache Zusammenhänge zwischen PSM-Funden und angebauten Fruchtarten im Einzugsgebiet der untersuchten Sölle gezeigt. Daraus lässt sich schließen, dass aus den Landnutzungsdaten bisher kein fruchtartenspezifisches bzw. landnutzungsspezifisches Stoffspektrum ableitbar ist. Daher sollte für alle kleinen Standgewässer ein einheitliches PSM-Wirkstoffspektrum gemessen werden. Dennoch sollten Informationen zur Landnutzung und zu PSM-Anwendungen in den Einzugsgebieten der zu untersuchenden Kleingewässer vorhanden sein, um dadurch Hinweise auf die Ursachen von eventuellen PSM-Wirkstofffunden zu erhalten und Maßnahmen ableiten zu können.

Kleine Standgewässer weisen eine starke zeitliche Variabilität hinsichtlich der Wasserführung und der biogeochemischen Prozesse auf. Deshalb sind zeitlich wiederholte Beprobungen unabdingbar. Es sollten vorrangig Standgewässer berücksichtigt werden, zu denen bereits erste PSM-Wirkstoffanalysen entweder direkt zum jeweiligen Standgewässer, im oberflächennahen Grundwasser in deren Nähe oder von im Unterstrom liegenden Fließgewässern vorliegen. Eine Wiederholungsbeprobung kann dann zur Abschätzung der zeitlichen Stabilität der Belastung genutzt werden. Als Schlussfolgerung aus den Befunden werden hinsichtlich einer repräsentativen Probenahme drei manuelle Probenahmen pro Gewässer empfohlen: nach der Frühjahrsapplikation, nach der Herbstapplikation sowie fakultativ im Sommer (Juni, „best case“). Es wird vorgeschlagen, Beprobungen in mindestens zwei aufeinander folgenden Jahren vorzunehmen. Die zusätzliche Probe-nahme in Zeiten mit vernachlässigbarer PSM-Applikation (z.B. im Sommer) kann Hinweise auf eventuelle applikationsunabhängige Einträge aus dem Einzugsgebiet bzw. vorhandene Hintergrundbelastungen im Gewässer geben.

Für das PSM-Monitoring sollten nur Standgewässer mit möglichst permanenter Wasserführung berücksichtigt werden. Trockenfallende Standgewässer werden in niederschlagsarmen Jahren teilweise beackert und weisen demnach ein ganz anderes Belastungsspektrum als permanente Kleingewässer auf. Für das PSM-Monitoring könnte die Auswahl von permanent wasserführenden Standgewässern anhand von Erfahrungswerten, von Luftbildern aus trockenen Jahren (z.B. 2015) sowie anhand der Größe und Tiefe der Standgewässer erfolgen.

Die Analyse von PSM-Wirkstofffunden in kleinen Standgewässern im Quillow-Einzugsgebiet im Zusammenhang mit dem Vorhandensein und der Breite von Randstreifen hat bisher keine klare Schutzwirkung von Randstreifen erkennen lassen. Ebenso war bisher kein eindeutiger Zusammenhang der PSM-Funde mit der Hangneigung erkennbar. Für das PSM-Monitoring sollten kleine Standgewässer mit sowie ohne Randstreifen beprobt werden, um die Schutzwirkung zu überprüfen. Die Hangneigung sowie die Hauptvegetation der Randstreifen sollte dokumentiert werden.

Für die PSM-Beprobung sollten nur kleine Standgewässer ausgewählt werden, die sich direkt auf Landwirtschaftsflächen befinden oder deren Einzugsgebiete von Landwirtschaftsflächen dominiert werden. Für die Auswahl können beispielsweise die ATKIS-Daten oder Daten von Biotoptypenkartierungen verwendet werden. Es wird vorgeschlagen, Standgewässer mit einer Gewässerfläche < 1 ha auszuwählen, bei denen der Anteil der Acker- und Sonderkulturflächen im 100m-Radius um den Gewässermittelpunkt mehr als 75 % beträgt.

Für die Auswahl der zu beprobenden kleinen Standgewässer sollte weiterhin die Erreichbarkeit mit dem PKW sowie etwaige sonstige Zugangsbeschränkungen berücksichtigt werden. Deshalb sollten nur Standgewässer ausgewählt werden, die maximal 200 m von befahrbaren Straßen oder Wegen entfernt sind. Weiterhin sollten vor einer Probenahme die Betretungsrechte der landwirtschaftlichen Flächen

geklärt werden, auf denen sich die Standgewässer befinden. Es sollte gegenüber den Eigentümern bzw. Pächtern darauf hingewiesen werden, dass alle Messdaten anonymisiert weiter verarbeitet werden.

Zusätzlich zu den PSM-Wirkstoffanalysen sollten weitere Parameter wie elektrische Leitfähigkeit, pH-Wert, Sauerstoffgehalt sowie die wichtigsten anorganischen Beschaffenheitsparameter bestimmt werden. Dies verursacht nur unwesentliche Zusatzkosten, würde aber die Aussagekraft der Ergebnisse deutlich erhöhen.

Die bundesweite Analyse der Verteilung kleiner Standgewässer anhand der genannten Kriterien (Gewässerfläche < 1 ha, > 75 % Anteil von Acker- und Sonderkulturflächen im Umkreis von 100 m) zeigte eine Grundgesamtheit von ca. 300.000 kleinen Standgewässern, wovon sich ca. 37.000 auf Landwirtschaftsflächen befanden. Die naturräumliche Ausstattung mit kleinen Standgewässern weist teilweise große Unterschiede zwischen den Bundesländern auf (z.B. zwischen Baden-Württemberg und Bayern sowie zwischen Mecklenburg-Vorpommern und Schleswig-Holstein auf). Die Tatsache, dass diese Unterschiede teilweise direkt an der jeweiligen Landesgrenze erkennbar waren, deutet darauf hin, dass diese vermutlich eher auf die länderspezifische Art der Datenerhebung als auf reale geographische Besonderheiten zurückzuführen sind. Es wird deshalb empfohlen, dass der bundesweite Verteilungsschlüssel für die PSM-Wirkstoffanalytik zwischen den Ländern analog zum Ansatz für kleine Fließgewässer nach dem Anteil der Landwirtschaftsfläche (Acker & Sonderkulturen) ohne explizite Berücksichtigung der Kleingewässer-Dichte erfolgen sollte.

### **Konzept für ein repräsentatives Monitoring der PSM-Belastung von kleinen Fließgewässern in der Agrarlandschaft**

Messstellen an Bächen mit einem EZG kleiner als 30 km<sup>2</sup>, dessen Anteil an landwirtschaftlicher Fläche 40 % übersteigt, werden als repräsentativ für die Gruppe der kleinen Fließgewässer in der Agrarlandschaft empfohlen. Weiter wird vorgeschlagen, dass die Messstellen im EZG keine oder nur geringe urbane Einflüsse (< 5 % Flächenanteil im EZG, siehe Bericht zu Teilvorhaben 1) aufweisen und Einleitungen von Kläranlagen möglichst ausgeschlossen werden sollen. Ziel des Monitorings ist es, vor allem diffuse Schadstoffeinträge von landwirtschaftlichen Flächen zu erfassen.

Gemäß der Zielquote des NAP soll bis 2023 die im ereignisbezogenen Monitoring gemessene Maximalbelastung an 99 % der Messstellen unterhalb der RAK-Werte liegen. Wie in Kap. 3.1.1.1 beschrieben, müsste eine Mindestanzahl von 380 Messstellen beprobt werden, um mit einer Sicherheit von 95 %, dem in wissenschaftlichen Studien üblichen Konfidenzniveau, eine Aussage zur Erreichung des NAP-Ziels treffen zu können. Aufgrund der Diskussion mit den Fachstellen der Bundesländer über die benötigten Personalressourcen und die Kosten des Monitorings wurde mit einem reduzierten Ansatz von ca. 190 Messstellen weiter verfahren. Dadurch verringert sich bei gleichbleibender Sicherheit die Genauigkeit jedoch nur von  $\pm 1$  % auf  $\pm 1,4$  %. Somit kann bei einem Anteil von 2,4 % RAK-Überschreitungen der NAP-Zielwert mit 95%-iger Sicherheit als überschritten erkannt werden.

Auf Grundlage der ATKIS-Daten wurde als Verteilungskriterium für die Messstellen der Anteil an landwirtschaftlicher Fläche in den einzelnen Bundesländern angewendet. Daraus wurde der Anteil der Messstellen pro Bundesland abgeleitet. In Absprache mit den Bundesländern beträgt der gesamte Messzeitraum drei Jahre, um die jährlichen Personalressourcen zu schonen. Wichtig ist, dass die Gesamtanzahl der Messstellen (190) über drei Jahre erreicht wird, unabhängig davon, ob in jedem Jahr die gleiche Anzahl beprobt wird. Die in der Projektdatenbank bereits vorhandenen PSM- und MZB-Messstellen und deren EZG dienen als Entscheidungshilfe für die Auswahl der zu beprobenden Messstellen ab 2018. Aus diesem Pool wurde eine erste Vorauswahl getroffen, die die oben genannten Kriterien bzgl. EZG-Größe und landwirtschaftlichem Flächenanteil erfüllt. Diese Vorauswahl wurde den Bundesländern sowohl für kleine Fließgewässer als auch für kleine Standgewässer im Juni 2017 zugesendet. In Abstimmung mit jedem Bundesland soll die endgültige Messstellenauswahl bis Anfang 2018 festgelegt werden.

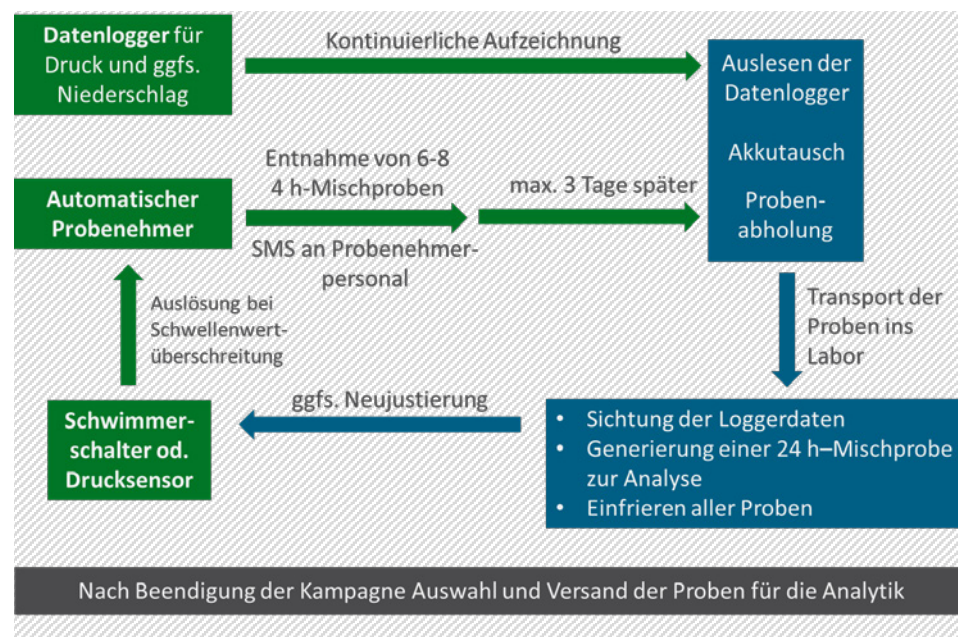
Für ein repräsentatives Monitoring wird eine Auswahl von aktuell zugelassenen PSM-Wirkstoffen sowie Metaboliten getroffen, die eine statistisch zuverlässige Aussage zur PSM-Belastung in Kleingewässern der Agrarlandschaft erlaubt, aber auch den Aufwand bzw. die Kosten für die ereignisgesteuerte Probenahme und die chemisch-analytischen Untersuchungen berücksichtigt. Nach Anwendung der weiter oben beschriebenen Kriterien für eine konsolidierte Auswahl werden gemäß Tabelle 12 und 13 für das repräsentative Monitoring 18 Insektizide (davon neun Pyrethroide), 28 Fungizide und 40 Herbizide empfohlen. Für die Stoffgruppe Pyrethroide ist eine eigenständige Analysenmethode notwendig. Diese Wirkstoffe sind ökotoxikologisch von besonderer Relevanz für Invertebraten und spielen bei der Bewertung mittels SPEAR-Index eine entscheidende Rolle. Die Mehrzahl der anderen PSM-Wirkstoffe können voraussichtlich mit einer einheitlichen Analysenmethode (LC-MS/MS-Multimethode) gemessen werden. Weiter wird die Messung von 44 Metaboliten von insgesamt 23 PSM-Wirkstoffen für das repräsentative Monitoring empfohlen (vgl. Tabelle 15). Die wichtigsten Kriterien sind die jährliche Anwendungsmenge des PSM-Wirkstoffs sowie der maximale Bildungsanteil des Metaboliten beim Abbau des Wirkstoffs. Berücksichtigt wird hierbei aber auch die kommerzielle Verfügbarkeit eines Analysenstandards.

Die Stoffe sollen sowohl in kleinen Fließgewässern als auch in kleinen Standgewässern der Agrarlandschaft untersucht werden. Um die Kosten zu minimieren, wird die Anwendung von nur zwei Analysemethoden (Pyrethroid- und Multimethode) empfohlen. Gleichzeitig wird geraten, die gesamte Analytik zentral durch ein Institut durchführen zu lassen. Die Kosten für die analytischen Untersuchungen der Wasserproben können nur sehr grob angegeben werden, weil die Gesamtanzahl der Proben noch nicht feststeht, aber auf bisherigen Erfahrungswerten beruhend wird eine vorläufige Schätzung der Kosten von 500 bis 750 € pro Probe angenommen

Für ein bundesweites, repräsentatives PSM-Wirkstoffmonitoring zur Ermittlung des Belastungszustands von kleinen Fließgewässern wird der Einsatz von ereignisgesteuerten, automatischen Probenahmeegeräten empfohlen. Es sollte an jeder Probenahmestelle jeweils ein Niederschlagsereignis nach der PSM-Applikation im Frühjahr, im Sommer und nach der PSM-Applikation im Herbst beprobt werden. Zur Überprüfung, inwieweit die für die verschiedenen PSM-Wirkstoffe festgelegten RAK-Werte auch nach Regenereignissen eingehalten werden, ist aus wissenschaftlicher Sicht die Entnahme und Analyse mehrerer Proben während des Abflussereignisses sinnvoll. Zur Reduzierung der Kosten für die Analytik wird jedoch vorgeschlagen, die Beprobung auf die Entnahme von sechs bis acht 4-Stunden-Mischproben zu beschränken und daraus eine 24 Stunden-Mischprobe für die Analyse zu generieren. Ein Aliquot der 4-Stunden-Mischproben sollte als Rückstellprobe gelagert werden, um beispielsweise im Rahmen des begleitenden Forschungsvorhabens noch höher aufgelöste Messungen zu ermöglichen. Das grundlegende Probenahmekonzept für Fließgewässer ist in Abbildung S4 schematisch dargestellt.

Der Zeitaufwand kann nur grob abgeschätzt werden. Insbesondere Unterschiede in der Anzahl der Messstellen sowie der Entfernung der Messstellen vom Sitz des Probennehmerpersonals beeinflussen maßgeblich die notwendige Zeit zur Einrichtung und Betreuung der mobilen Probenahmeegeräte. Ebenso ist der notwendige Zeitaufwand, der sich durch etwaige Betriebsstörungen ergibt, kaum abzuschätzen. Unter Annahme der Betreuung von sechs Messstellen bzw. Probenahmeegeräten wurde der Zeitbedarf inklusive Erkundung der Messstellen, Geräteschulung, Einrichtung und Betreuung der Messstellen sowie Probenlogistik auf insgesamt 38 Arbeitstage pro Jahr geschätzt.

Abbildung S4 Schematische Darstellung des Konzepts für eine einheitliche ereignisbezogene Probenahme im Rahmen eines bundesweiten PSM-Monitorings kleiner Fließgewässer



Quelle: eigene Darstellung, BfG

## Empfehlungen zu den biologischen Untersuchungen und Bewertungen

Ziel des biologischen Monitorings ist es, die ökologischen Auswirkungen von PSM-Wirkstoffen in Fließ- und Standgewässern quantitativ abzuschätzen. Für Fließgewässer wird empfohlen, den im NAP (BMELV 2013) als Indikator (23) vorgesehenen SPEAR-Index auf die Daten des MZB-Monitorings anzuwenden. Nach derzeitigem Stand kann der SPEAR-Index zur Bewertung der Belastung von Fließgewässern durch Insektizide und andere PSM-Wirkstoffe mit insektizider Wirkung genutzt werden. Für die biologische Bewertung der PSM-Belastung von Stand- und Fließgewässern sowie für die Abschätzung ökologischer Auswirkungen von Herbiziden auf Oberflächengewässer ist die Entwicklung weiterer Bioindikatoren anzustreben.

Das biologische Monitoring soll in räumlicher Nähe zum chemischen PSM-Monitoring stattfinden. Für die Auswahl der Probenahmestellen in Fließgewässern gelten daher dieselben Kriterien wie für die Messstellen des chemischen Monitorings. Mindestanforderung für ein aussagekräftiges biologisches Monitoring ist eine einmalige Beprobung nach der erwarteten Hauptbelastung eines Gewässers durch PSM, um die maximale ökologische Auswirkung durch diese Stoffe während eines Jahres an einer Stelle abzuschätzen. Für die Festlegung des Zeitpunkts der Beprobung sind die folgenden Kriterien zu berücksichtigen:

- ▶ Die Beprobung sollte im Zeitraum der erfahrungsgemäßen Hauptapplikation und nach einem Starkniederschlagsereignis stattfinden.
- ▶ Dies bedeutet in den meisten Fällen einen Zeitraum von ca. Mitte April bis Juni.

Eine mehrfache Beprobung innerhalb eines Jahres kann optional bei Vorhandensein der entsprechenden personellen Ressourcen zusätzlich durchgeführt werden. Eine Ergänzung durch weitere biologische Qualitätskomponenten (insbesondere Diatomeen und andere Algen) ermöglicht die Entwicklung eines Indikators für Herbizide. Es wird empfohlen, alle biologischen Qualitätskomponenten und Begleitparameter, die im Monitoring nach Wasserrahmenrichtlinie erfasst werden, zu erheben und diese möglichst zeitgleich aufzunehmen.

## **Durchführung eines Workshops in Vorbereitung der Umsetzung des repräsentativen Monitorings in den Bundesländern**

Im Mai 2017 fand ein Projekt-Workshop in Koblenz statt, an dem Vertreterinnen und Vertreter von zuständigen Bundes- und Landesbehörden sowie Forschungseinrichtungen und der Agrarindustrie teilnahmen. Ziel war die Präsentation und Diskussion des im zweiten Teilvorhaben entwickelten Konzeptes für ein repräsentatives PSM-Wirkstoffmonitoring in kleinen Stand- und Fließgewässern. Anhang 7 enthält die Dokumentation des Workshops, die die Tagesordnung, die Liste der Teilnehmenden und die Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse umfasst. Die wesentlichen Diskussionsergebnisse des Workshops sind in Kapitel 7 zusammengefasst. Es ist zu beachten, dass die Ergebnisse dem damaligen Sachstand (Mai 2017) entsprechen.

### **Ausblick auf das dritte Teilvorhaben**

Die Bundesländer haben in ihren Entscheidungsgremien der LAWA im Juni 2017 Bedenken formuliert, die den Umfang und die Kosten des Monitoringprogrammes sowie die rechtzeitige Schaffung der haushaltsrechtlichen Voraussetzungen betreffen. Das UBA hat daraufhin mit dem UFZ Leipzig-Halle eine Möglichkeit gesucht, die Bundesländer bei dem ab 2018 angestrebten Monitoringprojekt personell und finanziell zu entlasten. Das UFZ konnte auf langjährige Erfahrungen im großflächigen Monitoring zurückgreifen und stellt eine Infrastruktur bestehend aus mobilen, automatischen Umweltbeobachtungseinrichtungen an Fließgewässern für Extremsituationen (z.B. Starkregenereignisse) zur Verfügung. Auf Basis dieser Infrastruktur sollen nun in den nächsten zwei Jahren die automatische Probenahme für die chemischen Analysen gemäß Konzeptentwurf an jeweils ca. 60 jährlich wechselnden Fließgewässermessstellen pilothaft ausgeführt werden. Die Arbeiten leitet Herr Prof. Dr. Liess (UFZ), der als Projektpartner bereits an den ersten beiden Teilvorhaben des UBA-Projektes „Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pestiziden“ beteiligt war. Das UFZ stellt damit die automatischen Probenahmegeräte zur Verfügung und führt im Rahmen eines UBA-Projektes die chemische Analytik (Fließ- und ggfs. Standgewässer) durch. Damit sind die wesentlichen Schritte des Projektablaufs in einer Hand und können effizient bearbeitet werden.

Die Länder werden jedoch weiterhin gebeten,

- ▶ die Fließgewässer biologisch zu untersuchen, die durch das UFZ chemisch beprobt werden,
- ▶ die Probenahme und die biologischen Untersuchungen an Standgewässern durchzuführen, so wie an den Standgewässern ggfs. die Betretungsrechte zu klären.

Es ist weiter geplant, im Januar 2018 eine einführende zentrale Informationsveranstaltung für alle Ansprechpartner\_innen aus den Ländern durchzuführen.

## Summary

### Objectives and technical background of the R & D project

With the European Directive on the Sustainable Use of Pesticides (Directive 2009/128 / EC), the EU Commission has obliged Member States to adopt national action plans that include quantitative targets, objectives, measures, timelines, and indicators aimed at reducing the risk and effects of pesticide use in the agricultural landscape. One objective of the National Action Plan for the Sustainable Use of Plant Protection Products (NAP) is to prevent or reduce as far as possible the pollution of surface waters with residues of these substances to the extent that the level of protection for waterways envisaged in the authorization of plant protection products (PPPs) is actually achieved.

In a first subproject, from December 2014 to December 2015, the inventory of chemical and biological monitoring data on small surface waters (standing and flowing waters) from the individual German federal states were compiled. These data were evaluated regarding their suitability in providing a representative description of the status of pollution of small water bodies in the agricultural landscape. From this analysis, the first key concepts leading to a representative monitoring of pesticides in small water bodies were presented.

This report contains the results of the second subproject "Implementation of the National Action Plan for the Sustainable Use of Pesticides - Conceptual Design of a Representative Monitoring of the Pollution of Small Water Bodies in the Agricultural Landscape," which from July 2016 to September 2017 was developed by the Federal Institute of Hydrology (BfG), together with the University of Koblenz-Landau (UKL), the Helmholtz Center for Environmental Research Halle-Leipzig (UFZ) and the Leibniz Center for Agricultural Landscape Research (ZALF).

The monitoring plan elaborated in the second subproject will also address the recommendations of the German Council of Environmental Advisors (SRU), according to which the monitoring of surface waters should be more closely event-related than before and sampling should be conducted especially when elevated emissions are expected.

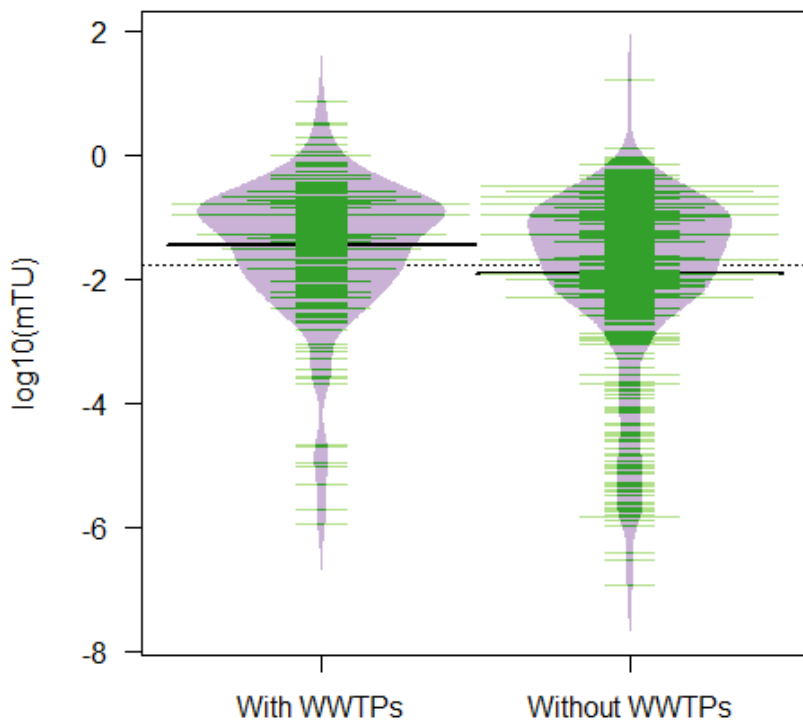
A primary objective of the second subproject is to contribute to the recognition of the need for additional monitoring efforts by the actors of the NAP, in particular the responsible state authorities, through transparent presentation and communication of the objectives and project results. As in the first subproject, the work was supported by a scientific advisory board that included representatives of the responsible federal and state authorities as well as universities and research institutes.

### Criteria, boundary conditions, and options for a representative monitoring of pesticides in small flowing waters in the agricultural landscape

In the first subproject, catchment areas with an area of  $<30 \text{ km}^2$  and an agricultural proportion of  $>40 \%$  were defined as representative for PPP monitoring in small flowing waters. Within the second subproject, this definition was extended to include the absence of wastewater treatment plants in the catchment areas upstream from sampling sites. The aim of a future monitoring program is to evaluate the influence of agriculturally used active substances (AS) of PPPs on small water bodies. As shown in several publications and in analyses in the context of the second subproject, wastewater treatment plants represent an additional entry route for PPPs into small water bodies that is decoupled from agricultural inputs (Le et al. 2017, Muenze et al. 2017). To plausibly quantify the influence of agriculture, it is therefore recommended to exclude sampling sites with upstream catchment areas containing wastewater treatment plants. In a first selection of sampling sites, this was taken into account for wastewater treatment plants with a population equivalent of  $>2000$ .



Figure S1 Comparison of the maximum toxicity ( $\log_{10}$  toxic units max) of water samples from small flowing-water bodies with and without inflows from wastewater treatment plants



n=244 catchment areas with wastewater treatment plants (WWTPs); n=568 catchment areas without wastewater treatment plants.

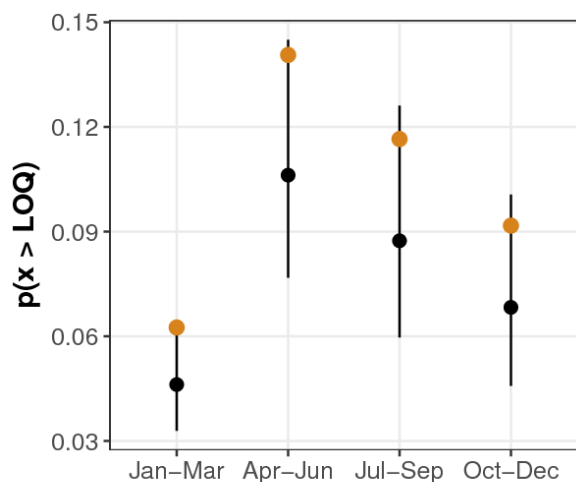
Source: Le et al. (2017).

### Spatial distribution of the sampling sites and representative sampling periods

In agreement with the 13 territorially larger states in Germany, it was decided for sharing the resources to divide the measuring points according to the share of agricultural land. This also achieves a sufficiently representative distribution over the federal territory.

With respect to representative sampling periods, with the aid of Generalized Additive Models (GAMs) of the probable occurrence of pesticides, the interval from April to June was identified as the most strongly affected. Likewise, the following months, July to September, are also marked by an increased probability of pesticide occurrence (Szoecs et al. 2017). It is therefore recommended to sample during these months. The models also showed that there is an increased likelihood of AS inputs after intensive rain events. As a result, monitoring should be event-driven.

Figure S2 Mean probability that over the course of the year concentrations of chemicals (n = 22) will exceed the limits of quantification [P (X > LOQ)]



The orange dots represent measurements on or after days of heavy rain events (> 15 mm); the black dots symbolize measurements in the absence of heavy rain events.

Source: Szoecs et al. (2017).

### Number of sampling sites

As one of the objectives for the protection of surface waters, the NAP requires that the level of pollution of small water bodies is assessed by representative sampling. By the year 2023, the maximum values of 99 % of the event-driven monitoring samples from one year should be below the regulatory acceptable concentration (RAC). To determine the proportion of RAC exceedances with a given accuracy, it is necessary to take a sufficient number of samples from the entire set of small flowing-water or standing-water bodies in the agricultural landscape of Germany, respectively. Assuming a normal distribution of deviations from the estimated value, the simple random sampling method was used to calculate the necessary sample size in the R & D project. This resulted in a recommendation of 380 independent samples for future monitoring. Since these must be independent samples, this translates to 380 independent sampling sites where at least one representative sample is taken. To ensure that the target rate of the NAP can be roughly verified, an accuracy of 1% was applied.

### Representative substance spectrum

The most important criteria for a consolidated shortlist of currently authorized AS are substances with high annual application volumes and substances for which low RAC values have been established. AS belonging to a primary area of activity (herbicides, fungicides, or insecticides) were selected. AS for which environmental quality standards are specified in Annexes 6 and 8 of the Ordinance on the Protection of Surface Waters are always included. As a goal of the NAP is to verify compliance with RAC values, the ratio of the annual application rate and the RAC value was used as the first prioritization criterion. This was based on the application quantities for 2015 and a list of RAC values as of March 2017. In the selection for the ranking of relevant AS, those ranked as high as position 80 together with another 19 substances that in 2015 were used throughout Germany in quantities over 100 tonnes (pyrethroids over 10 tonnes) were included.

After a review of the approval status as of September 2017, two substances were eliminated since their authorization had been expired in the meantime. Given the analysis effort and costs, further restrictions regarding the selection of substances were imposed. Thus, glyphosate was not included, because its high polarity necessitates a specific analytical method. Furthermore, mancozeb (a chelating complex) and substances that, according to the entries in the database 'Pesticide Properties DataBase'

(PPDB) (UH 2017), hydrolyze very rapidly were also not included in the final selection, as their lack of stability in samples and in aqueous standardized solutions limits their quantitative analysis. However, these substances were given special consideration in the selection of metabolites. Finally, 86 agents have been recommended for representative monitoring, including nine pyrethroids that are of particular relevance from an ecotoxicological perspective. These substances belong to a group of insecticides that are highly toxic and therefore have very low RAC values. They play a key role in SPEAR index rating. These substances require specific analytical methods and possibly even special sampling.

For representative monitoring, an additional 44 metabolites, as degradation products of 23 parent substances, are recommended. The selection criteria are described in detail in Chap. 3.1.4, and the substances listed in Table 15. The metabolites as well as the above-recommended AS (excluding pyrethroids) are to be investigated by a so-called multi-residue analysis using LC-MS/MS. From a technical point of view, it is desirable to have the analysis carried out centrally by a laboratory. The advantages of this approach are:

- ▶ Uniform limit of quantification per substance for all samples (this is important for comparability with regard to subsequent statistical evaluations and assessments)
- ▶ Easier sample logistics (sample transport only to one laboratory)
- ▶ Specialization in the selected substance spectrum is necessary only in one laboratory (examination of samples from flowing and standing waters).

### **Comparison and evaluation of different sampling methods for recording the AS load during rain events**

The extensive monitoring programs for the surveillance and operative inspection of surface waters, carried out by all federal states in accordance with the Water Framework Directive, are usually based on the taking of grab samples. However, a number of studies have shown that regular grab sampling without regard to rain events cannot adequately determine either maximum or mean pesticide concentrations (Rabiet et al. 2010, Schäfer et al. 2011). For example, weekly sampling from three streams in Canada yielded 20 to 30 % fewer positive results than comparative sampling using automatic event-driven sampling equipment (Xing et al. 2013). In addition, analysis of the grab samples underestimated the mean concentrations by about 50 % and the maximum concentrations by as much as one to three orders of magnitude.

An alternative to the recording of AS loads during rain events by grab sampling is the continuous withdrawal of composite samples by mobile autosamplers. The devices can be operated with a re-chargeable battery and thus also set up in remote locations. With the programmable sample collectors sample aliquots are aspirated at a defined frequency and combined to yield a composite sample. Devices with a sample distributor can generate up to 24 different composite samples, depending on the number of sample collection containers. It is thus possible to sample throughout the study period, as was done, for example, in Switzerland in the context of two joint surveys by the federal government and the cantons to document AS pollution in medium-sized (catchment area of 38–105 km<sup>2</sup>, March–July 2012) and very small (catchment area of 1.6–9 km<sup>2</sup>, March–August 2015) flowing waters (Doppler et al. 2017, Moschet et al. 2014). A disadvantage of this method, however, is that it is limited in terms of resolution of the AS loads during rain events.

The event-driven sampling with automated sample collectors developed and recommended for this project is based on the experience gained by the BfG within the framework of the BMBF project "NiddaMan." It could be shown that concentration peaks as a result of rain events are sometimes only detectable within a few hours and may thus be underestimated by a long composite-sampling interval. Therefore, per rain event the collection of several composite samples over 4-hour periods is recommended.

A difficulty of event-driven sampling is to select the triggering threshold so that on the one hand sampling starts as soon as possible after the onset of the discharge event, but on the other hand, triggering does not already occur at very low precipitation levels and flow changes. Since the effect of precipitation on the water level depends on many factors (including hydromorphology of the water body, terrain topography, groundwater connection, course of precipitation, etc.), a uniform definition of a triggering threshold cannot be applied. Instead, regardless of whether the trigger is via precipitation, water level, or conductivity, appropriate threshold levels must be defined for each water body and location. Once the sampling sites have been selected, water levels (and thus the course of rain events) should be continuously recorded by appropriate pressure sensors and dataloggers in advance of the sampling.

To ensure that comparable data on AS loads during rain events are generated, a permanent record of the water level (for example, by pressure loggers) and the amount of rainfall (such as a toggle switch with a datalogger) should be obtained throughout the sampling period. These data can be used to: i) adjust trigger levels in event-driven sampling, ii) select and prioritize samples, and iii) compare measured AS concentrations with precipitation and water-level data.

When automatic sampling devices are used, the water sample comes into contact with various materials depending on the device type. In principle, it is possible that, in particular, nonpolar substances with a relatively high log octanol-water coefficient as well as cationic substances will adsorb to these materials. This might lead to a considerable underestimation of the actual concentrations in the sample. A recovery experiment with the sample collectors used for the recovery of about 100 organic substances showed that with the use of glass and Teflon in the sample collector contact between the water samples and the materials does not lead to substantial losses.

#### **Further development of the SPEAR index, taking into account refuge areas**

As already well-demonstrated, PPP pollution in flowing waters can be clearly distinguished by the SPEAR index (Liess et al. 2008, Liess and von der Ohe 2005). However, since the development of the SPEAR index, it has been shown that refuge areas in the upper reaches of a sampling site significantly increase the SPEAR value (Liess and von der Ohe 2005, Orlinskiy et al. 2015). The aim was therefore to simplify the application of the SPEAR index taking into account the presence of refuge areas.

On the basis of Helmholtz Center for Environmental Research's own outdoor campaigns at a total of 41 locations in the Harz region of Central Germany, 11 refuge taxa were identified that, irrespective of the pesticide load, could only be observed downstream of refuge areas (Knillmann et al. 2018). The 11 identified taxa belong to the Orders Ephemeroptera (Ephemerellidae, Ephemeridae, Leptophlebiidae), Plecoptera (Nemouridae), Trichoptera (*Anabolia nervosa*, *Ironoquia dubia*, *Silo sp.*, Leptoceridae, Sericostomatidae), Diptera (Tabanidae), and Seriata (Dendrocoelidae).

For a new version of the SPEAR index, all refuge taxa were classified as insensitive to AS. With this new version, the community structure is explained solely by the toxicity of the AS load ( $\log TU_{\max}$ ,  $EV = 56.49\%$ ). The presence of refuge areas had no explanatory effect on the regression result. It can be concluded that with the reclassification of refuge taxa, the SPEAR index more specifically reflects PPP pollution and the indicated influence of refuge areas on the ecological quality of a sampling site has clearly decreased.

#### **Application limits of the SPEAR index in the ecological assessment of small flowing-water bodies**

For analyses of the application limits of the SPEAR index, reference sites were selected from the macrozoobenthos (MZB) dataset of the first subproject. For this purpose, the MZB sites in an area 3 km long and 100 m wide to the left and right of the water body were characterized in terms of landscape using the following selection criteria: agricultural share  $\leq 5\%$ , urban land use =  $0\%$ , proportion of green space  $\geq 10\%$ , share of nature protection areas in the lowlands  $\geq 10\%$ . As a result, the MZB da-

taset was reduced from around 14,000 to 213 sites that were used in a first analysis of water-body structure.

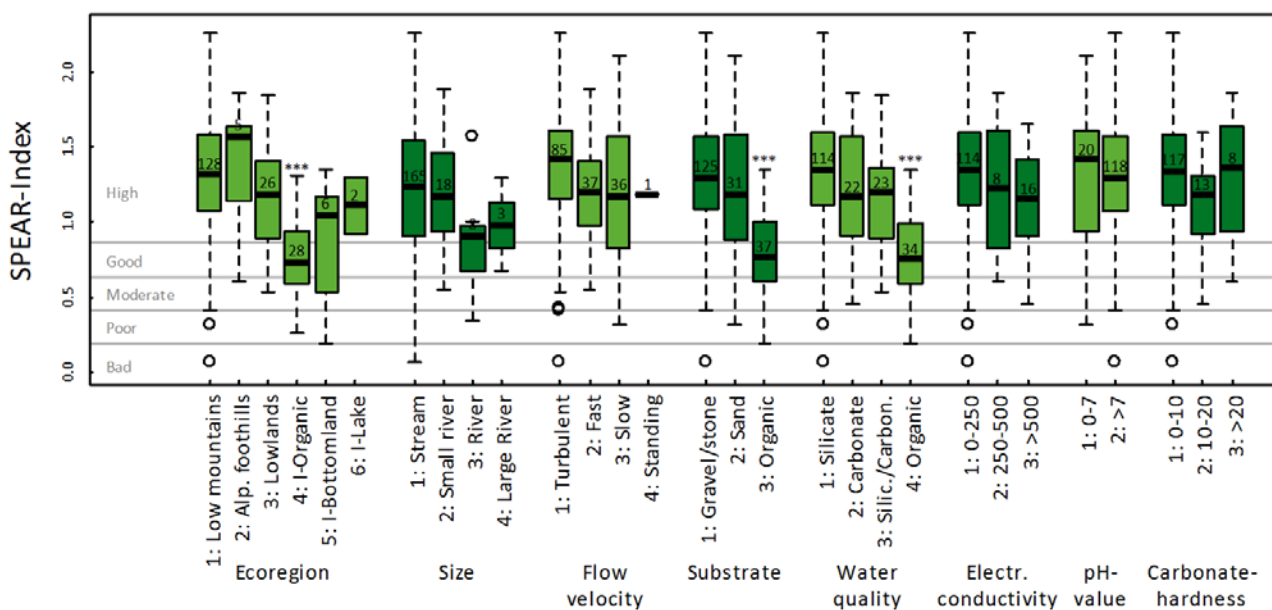
### Water-body structure

At the reference sites, the SPEAR values for structural classes 1 to 5 averaged 1.3 ( $\pm 0.03$  standard error, SE) and showed no significant influence of water-body structure (one-way analysis of variance, degrees of freedom = 143,  $r^2 = 0.01$ ,  $p = 0.7$ ). The SPEAR index is therefore fully applicable for structural classes 1 to 5. For structural class 6, the mean SPEAR value non-significantly decreases to 0.86 ( $\pm 0.17$  SE) and is applicable with a low error rate; for an estimate of the error rate, further data are desirable. For structural class 7, there was only one sampling site in the dataset, so the applicability of the SPEAR index to this class could not be assessed.

### German river types

After the exclusion of reference sites with a structural class of 6 or 7, 195 reference sites were available for the analysis of the application limits with regard to the German stream type. With this low data density, a statistical assessment of the total of 27 German stream types was not possible. However, in order to be able to provide a statement on the applicability of the SPEAR index for as many stream types as possible, the SPEAR values were compared in terms of the most important characteristics of those stream types (Figure S3).

Figure S3 Dependency of the SPEAR index on the characteristics of the German stream types



On the basis of the available MZB data of the selected reference points, eight individual comparisons regarding the characteristics of German stream types were carried out, represented as a boxplot group, each with its own color. The number of measuring points for the respective grouping is shown as a number above the median. The five SPEAR classes, which reflect the ecological status in terms of AS exposure (very good to bad), are delineated in the background as lines. For the derivation of the class boundaries, see Knillmann et al. (2018). Significant differences are marked with asterisks (\* $p \leq 0.05$ , \*\* $p \leq 0.01$ , \*\*\* $p \leq 0.001$ ).

Source: project data

Compared to the ecoregion, there was a reduced mean SPEAR value for 'organically influenced streams' (I-organic types 11 and 12), which was also reflected in comparisons within the categories 'water quality' and 'soil substrate.' In all other comparisons of the size, flow velocity, electrical conductivity, pH value and carbonate hardness of the German stream types, no significant deviations of the

mean SPEAR values between the groups were found. Based on these results, the SPEAR index is applicable for all stream types, except 'organically influenced streams' (type 11) and 'organically influenced rivers' (type 12). In German streams in extensive, enclosed forest areas, as may be the case in some areas of the low mountain ranges and alpine regions, the SPEAR value is very significantly increased (degrees of freedom = 82,  $p < 0.001$ ). Thus, the usual sensitivity of the SPEAR index for the lowest levels of pesticide contamination is probably no longer guaranteed. On the other hand, solitary occurrences of high-level pollution occur also in these areas (Zwick 1992).

To examine the influence of sampling time on the SPEAR index, the SPEAR value per sampling was calculated for the selection of the reference sites and the changes over the months of a year were compared. There was no distinct trend in the SPEAR values over the year. It can thus be concluded that the SPEAR index depends primarily on the toxicity of the PPP burden, not on the seasonality of the monitoring. It can also be deduced that for the planned representative monitoring the SPEAR index is fully applicable, in particular during the period of high AS loads (early April to late May).

### **A concept for representative monitoring of the PPP pollution of small standing-water bodies in the agricultural landscape**

Compared to small flowing waters, small standing waters are characterized by a significantly longer water-residence time at the sampling site as well as significantly higher biological turnover rates and rapidly changing redox conditions. They have a smaller interface with the terrestrial system and generally much smaller catchment areas than flowing waters. For the AS load of small standing waters, the available database is much poorer than that of flowing waters. In coordination with the Project Consortium within the framework of the R & D project, "small standing waters" were defined as those with a maximum surface area of 1 ha.

A phased approach is recommended for the selection of the small water bodies for PPP monitoring from the total number of small standing waters in Germany. In a first step, regions of intensive agriculture and simultaneously high densities of small water bodies should be identified. In addition, it would be useful to select small standing-water bodies for sampling at which initial orienting measurements have been made and for which background information for a selection of appropriate sampling sites and, possibly, already the first AS analyses are available.

The hydrological catchment areas of small standing waters are generally independent of the topographical catchment areas. For a representative AS analysis, standing waters with the largest possible hydrological catchment area should be selected. Using high-resolution digital elevation models, the heights of the water levels of standing and flowing waters can be extracted. With these data, the water table of the uppermost aquifers can be compiled, from which the hydrological catchment areas of standing waters can be calculated. As an alternative to this relatively complex calculation, further observations of land use and possible PPP applications can be carried out for a circular area with a 100-m radius around the center of the water body, which corresponds to a relevant area of 3.14 ha.

A comparison of the AS data collected by the Julius-Kühn-Institute (JKI) and the Plant Protection Service of Brandenburg with the InVeKos data in the Quillow catchment area (Uckermark, Brandenburg) has so far shown only weak connections between AS findings and cultivated crop type in the catchment areas of the examined kettle holes. From this it can be concluded that from the land use data no crop-specific or land-use-specific spectrum of compounds can as yet be derived. Therefore, a uniform AS spectrum should be determined for all small standing waters. Nevertheless, information on land use and PPP applications in the catchment areas of the small water bodies to be surveyed should be made available, in order to obtain information on the causes of the potential AS findings and to derive related measures.

Small standing waters have a high temporal variability in terms of water flow and biogeochemical processes. Therefore, temporally repeated sampling is indispensable. Priority should be given to standing

waters for which first AS analyses are already available either from the standing water itself or in the near-surface groundwater close to the standing water or from downgradient flowing waters. A repeat sampling can then be used to estimate the temporal stability of the load. To draw conclusions from the findings, three manual samplings per water body are recommended for representative sampling: after the spring application, after the autumn application and optionally in the summer (June, "best case"). It is recommended that sampling be conducted in at least two consecutive years. Additional sampling in times of negligible PPP application (for example, in summer) can provide indications of possible application-independent inputs from the catchment area or existing background pollution in the water body.

For AS monitoring, only standing waters with relatively stable water regimens should be taken into account. During low-precipitation years, dry-falling water bodies are partially plowed under and therefore have a completely different pollution spectrum than permanent small water bodies. For AS monitoring, the selection of stable water-bearing standing waters could be based on empirical values, on aerial images from dry years (e.g., 2015), and on the size and depth of the standing-water body.

The analysis of the AS findings in small standing waters in the Quillow catchment area in connection with the presence and width of buffer strips has so far revealed no clear protective effect of the buffer strips. Likewise, thus far, there is no clearly recognizable connection between the AS findings and the slope. For AS monitoring, sampling should include small standing waters with and without buffer strips in order to evaluate their protective effect. The slope as well as the main vegetation of the buffer strips should be documented.

For AS sampling, only small standing waters located directly on agricultural land or whose catchment areas are dominated by agricultural land should be selected, for example, by using ATKIS or biotope-map data. One proposal is to select standing waters with a surface area of <1 ha and for which the proportion of arable and specialty crops within the 100-m radius around the center of the water body is > 75 %.

For the selection of the small standing waters to be sampled, accessibility by car as well as any access restrictions should also be taken into account. Therefore, only standing waters located within 200 m of drivable roads or paths should be selected. Furthermore, prior to sampling, the rights of access to the agricultural land on which the standing-water body is located should be clarified. It should be pointed out to the owners or tenants that all measurement data are processed anonymously.

In addition to the AS analyses, other parameters such as electrical conductivity, pH, oxygen content, and the most important inorganic parameters should be determined. This imposes only minimal additional costs but will significantly increase the validity of the results.

The nationwide analysis of the distribution of small standing-water bodies on the basis of the above-mentioned criteria (water area <1 ha, > 75 % share of arable and specialty crops within a radius of 100 m) showed a population of about 300,000 small standing-water bodies, of which approximately 37,000 were on agricultural land. The natural environment of small standing waters in some cases shows great differences between federal states (for example, between Baden-Württemberg and Bavaria as well as between Mecklenburg-Vorpommern and Schleswig-Holstein). The fact that these differences were in part directly recognizable at the respective state border indicates that these are probably attributable to the state-specific nature of the data collection than to real geographic particularities. It is therefore recommended that the federal distribution formula for AS analysis between the states should be analogous to the approach for small flowing waters, according to the share of agricultural land (arable & specialty crops) and without explicit consideration of the density of the small water bodies.

## Concept for representative monitoring of the AS load of small flowing waters in the agricultural landscape

Sampling sites in streams with a catchment area of  $< 30 \text{ km}^2$  whose agricultural land-use share is  $> 40 \%$  are recommended as representative of the group of small flowing waters in the agricultural landscape. It is also proposed that the sampling sites in the catchment area should have little or no urban influence ( $< 5 \%$  of the catchment area, see the report for subproject 1) and that discharges from wastewater treatment plants should be excluded to the extent possible. The aim of the monitoring is, above all, to capture the diffuse pollutant inputs from agricultural land.

According to the target ratio of the NAP, by 2023 the maximum load measured in event-driven monitoring at 99 % of the measuring points should be below the RAC values. As described in Chap. 3.1.1.1, a minimum of 380 sites have to be sampled to be able to draw a conclusion on the achievement of the NAP objective with a confidence level of 95 %, a level commonly used in scientific studies. Following discussions with the respective authorities of the federal states regarding the required manpower and costs of monitoring, a reduced approach of approx. 190 sampling sites was implemented. Consequently, the accuracy decreases from  $\pm 1 \%$  to  $\pm 1.4 \%$  for the same level of confidence. Thus, a RAC-exceedance rate of 2.4 % would exceed the NAP target value with 95 % certainty.

Based on ATKIS data, the share of agricultural land in the individual federal states was used as a distribution criterion for the sampling sites. The proportion of sampling sites per federal state was thus derived. In consultation with the federal states, the entire measurement period is three years, to conserve annual human resources. It is important that the total number of sampling sites (190) is reached over the three years, regardless of whether the same number of sites is sampled every year. The AS and MZB measuring sites already in the project database together with their catchment areas aid in the selection of measuring sites to be sampled beginning in 2018. From this pool, a first pre-selection was made that met the above-mentioned criteria regarding the size of the catchment area and percentage of agricultural area. This pre-selection for small flowing- and standing-water bodies was sent to the federal states in June 2017. In agreement with each federal state, the final selection of sampling sites should be determined by the beginning of 2018.

For representative monitoring, currently approved AS and metabolites are selected so as to allow a statistically reliable statement on the AS load in small water bodies of the agricultural landscape, while considering the efforts and / or costs of event-driven sampling and chemical-analytical investigations. Following application of the above-described criteria to obtain a consolidated selection, in accordance with Tables 12 and 13, for representative monitoring 18 insecticides (including nine pyrethroids), 28 fungicides, and 40 herbicides are recommended. For the substance group pyrethroids an independent method of analysis is necessary. These compounds are ecotoxicologically of particular relevance for invertebrates and play a crucial role in evaluations using the SPEAR index. Most of the other AS can presumably be measured using a uniform analysis method (LC-MS/MS multi-residue method). Furthermore, for representative monitoring the measurement of 44 metabolites from a total of 23 AS is recommended (see Table 15). The most important criteria are the annual application volume of the AS and the maximum share of residues formed during degradation of the AS. The commercial availability of an analytical standard is herein also considered.

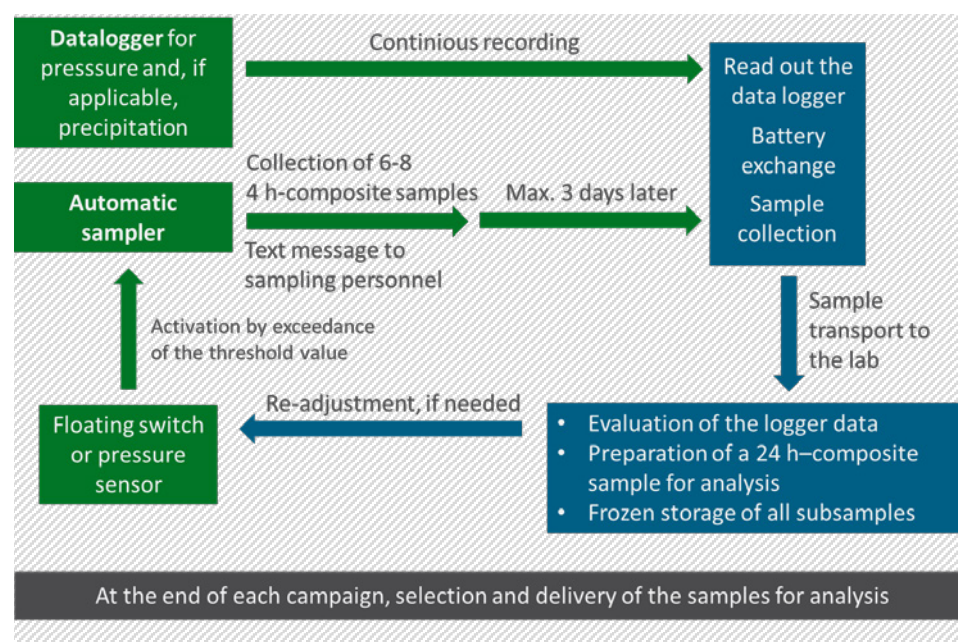
The substances are to be investigated both in small flowing waters and in small standing waters of the agricultural landscape. To minimize costs, the use of only two analytical methods (pyrethroid and multi-residue method) is recommended. At the same time it is advised to have the entire analysis carried out centrally by an institute. The costs for the analytical tests of the water samples can only be given very roughly, because the total number of samples is not yet known, but based on previous empirical values, a provisional estimate of the costs is € 500 to € 750 per sample.

For nationwide, representative PSM monitoring to determine the pollution status of small flowing-water bodies, the use of event-driven, automatic samplers is recommended. At each sampling site, a rain



event should be sampled after PPP application in spring, in summer and after PPP application in autumn. To determine to what extent the RAC values specified for the various AS are maintained after rain events, it is advisable to collect and analyze several samples along the course of the corresponding discharge events. However, to reduce the costs of the analysis, it is proposed to limit sampling to the collection of six to eight 4-hour composite samples and thereby generate a 24-hour composite sample for the analysis. An aliquot of the 4-hour mixed samples should be stored as a reference sample to allow, for example, even higher resolution measurements in the context of the accompanying research project. The basic sampling concept for flowing waters is shown schematically in Figure S4.

Figure S4 Schematic representation of the concept for a uniform event-driven sampling in the context of nationwide AS monitoring of small flowing-water bodies



Source: own illustration, BfG

The time expenditure can only be roughly estimated. In particular, differences in the number of measurement sites and the distance of those sites from the workplace of the sampling staff significantly affect the time required for the set-up and support of the mobile sampling equipment. Likewise, the amount of time expended due to any malfunctions can hardly be estimated. Assuming the supervision of six sampling sites or sampling devices, the time required, including determination of the measurement sites, instrument training, the set-up and supervision of the sampling sites, and the sample logistics, is estimated to be a total of 38 working days per year.

### Recommendations for biological investigations and assessments

The aim of biological monitoring is to quantitatively estimate the ecological effects of AS in flowing and standing waters. For flowing waters, it is recommended that the SPEAR index, designated in the NAP (BMELV 2013) as an indicator (indicator no. 23), be applied to the MZB monitoring data. As it stands, the SPEAR index can be used to assess the pollution of flowing waters by insecticides and other AS with insecticidal effects. For the biological assessment of PPP pollution of standing and flowing waters as well as for an estimation of the environmental impacts of herbicides on surface waters, the development of further bioindicators should be pursued.

Biological monitoring should take place in close proximity to chemical PSM monitoring. Therefore, for the selection of sampling sites in flowing waters the same criteria apply as those for the sampling sites used in chemical monitoring. The minimum requirement for a meaningful biological monitoring is a

one-time sampling following the presumed main pollution of a water body by AS, in order to estimate the maximum ecological impact of these substances in one place during one year. The following criteria should be taken into account when determining the sampling time:

- ▶ Sampling should take place during the expected period of the main application and after a heavy precipitation event.
- ▶ In most cases this means the period from about mid-April to June.

Multiple sampling within one year can optionally be carried out additionally based on the availability of the necessary human resources. Supplementation with other biological quality components (especially diatoms and other algae) allows the development of an indicator for herbicides. It is recommended to record all biological quality components and accompanying parameters used for monitoring under the Water Framework Directive and to document them as soon as possible.

### **Conducting a workshop in preparation for the implementation of representative monitoring in the federal states**

In May 2017, a project workshop took place in Koblenz, attended by representatives of the responsible federal and state authorities as well as research institutions and the agricultural industry. The aim was to present and discuss the concept underlying representative monitoring of AS in small standing and flowing waters, as developed in the second subproject. Annex 7 contains the documentation of the workshop, which includes the agenda, a list of participants, and a summary of the most important results. The main results of the workshop's discussions are summarized in Chapter 7. It should be noted that the results correspond to the status at that time (May 2017).

### **Outlook for the third subproject**

In the decision-making bodies of their Federal and State Water Working Group (LAWA), the federal states expressed their concerns in June 2017 regarding the scope and costs of the monitoring program as well as the timely creation of budgetary conditions. Together with the UFZ Leipzig-Halle, the UBA then searched for a way to relieve the human and financial resource burdens on the federal states imposed by the monitoring project planned for 2018. The UFZ has gained long-time experiences of large-scale monitoring and will provide an infrastructure comprising mobile, automatic environmental observation facilities at flowing waters under extreme situations (such as heavy rain events). Based on this infrastructure, in the next two years automatic sampling for chemical analyses will be carried out in accordance with the designed concept in a pilot study at approximately 60 annually changing sampling sites at flowing waters. The work is headed by Prof. Dr. Liess (UFZ), who as a project partner was already involved in the first two subprojects of the UBA project "Implementation of the National Action Plan for the Sustainable Use of Pesticides." The UFZ is making the automatic sampling devices available and is carrying out the chemical analysis (flowing and, when applicable, standing waters) as part of a UBA project. Thus, the essential steps of the project process are in one hand and can be managed efficiently.

However, the states will continue to be requested:

- ▶ to biologically analyze those flowing waters that are chemically sampled by the UFZ,
- ▶ to carry out sampling and the biological investigations of standing waters as well as to clarify the rights of access to those standing waters if necessary.

In addition, an introductory central information event is planned for January 2018 for all contact persons from the federal states.

## 1 Ziele und fachlicher Hintergrund des FuE-Vorhabens

Trotz rechtlicher Vorgaben und einer sachkundigen Anwendung sind, verursacht durch den Einsatz von Pflanzenschutzmitteln (PSM), Funde chemischer Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und deren Metabolite in Gewässern, Schäden an Bienen oder Wirbeltieren und Überschreitungen von Rückstandshöchstgehalten für diese Wirkstoffe in Lebensmitteln in den Mitgliedstaaten der Europäischen Union zu verzeichnen. Neben vielen anderen Faktoren wird auch die Abnahme der biologischen Vielfalt in der Kulturlandschaft durch verschiedene Pflanzenschutzmaßnahmen beeinflusst. Aus diesem Grund wurden die Mitgliedstaaten von der EU-Kommission mit der europäischen Richtlinie zur nachhaltigen Verwendung von Pestiziden (Richtlinie 2009/128/EG)<sup>1</sup> verpflichtet, nationale Aktionspläne zu verabschieden, die quantitative Vorgaben, Ziele, Maßnahmen, Zeitpläne und Indikatoren zur Verringerung der Risiken und Auswirkungen der Verwendung von Pestiziden in der Agrarlandschaft beinhalten. Ein Ziel des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von PSM (NAP) ist es, die Belastung von Oberflächengewässern mit Rückständen dieser Stoffe soweit zu verhindern bzw. zu reduzieren, dass das in der Zulassung von PSM angestrebte Schutzniveau für Gewässer auch tatsächlich erreicht wird (Brinke et al. 2015)<sup>2</sup>. Eine ausführliche Darstellung des regulatorischen Hintergrundes befindet sich Kap. 2 des Abschlussberichtes zum ersten Teil dieses FuE-Vorhabens (Brinke et al. 2015).

Vor diesem Hintergrund beauftragte das UBA die Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG) mit der Durchführung der Teilvorhaben 1 und 2 des FuE-Vorhabens zur „Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pestiziden“.

Das erste Teilvorhaben (Untertitel: Bestandsaufnahme zur Erhebung von Daten zur Belastung von Kleingewässern der Agrarlandschaft“) (FKZ 3714 67 404 1) wurde von Dezember 2014 bis Dezember 2015 durch die BfG in Kooperation mit dem Institut für Umweltwissenschaften der Universität Koblenz-Landau (UKL) und dem Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung Halle-Leipzig (UFZ) erarbeitet. In diesem Teilvorhaben wurde der Bestand an chemischen und biologischen Monitoringdaten zu kleinen Oberflächengewässern (Stand- und Fließgewässer) aus den einzelnen Bundesländern zusammengeführt. Die recherchierten Daten wurden geprüft, inwieweit sie geeignet sind, den Belastungszustand von Kleingewässern in der Agrarlandschaft repräsentativ zu beschreiben. Aus der Analyse wurden erste Eckpunkte für die Konzeption eines zukünftigen einheitlichen Monitorings von PSM in Kleingewässern aufgestellt. Diese wurden mit den Bundesländern und weiteren Akteuren des NAP bei einem Workshop, der im Oktober 2015 in Koblenz stattfand, diskutiert (Brinke et al. 2015).

Der vorliegende Bericht beinhaltet die Ergebnisse des zweiten Teilvorhabens „Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pestiziden – Konzeption eines repräsentativen Monitorings zur Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft“, das von Juli 2016 bis September 2017 von der BfG mit der UKL, dem UFZ und dem Leibniz-Zentrum für Agrarlandschaftsforschung (ZALF) erarbeitet wurde. Im Teilvorhaben 2 wurden konkrete Arbeitsschritte zur Ausgestaltung des Rahmenkonzeptes für ein repräsentatives Kleingewässermonitoring im Dialog mit Vertreter\_innen der Bundesländer erarbeitet und im Mai 2017 bei einem weiteren Workshop vorgestellt. Die weitergehenden Datenauswertungen und konzeptionellen Arbeiten in Teil 2 sollen eine aussagekräftige und fristgerechte Berichterstattung des UBA zu den NAP-Indikatoren (4) ‚Rückstände von PSM in Kleingewässern‘ und (23) ‚SPEAR-Index (PSM)‘ sicherstellen. Hierbei sind die im NAP aufgeführten Ziele und Zielquoten sowie der dort festgeschriebene Zeitplan zu berücksichtigen.

---

<sup>1</sup> Richtlinie 2009/128/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 21. Oktober 2009 über einen Aktionsrahmen der Gemeinschaft für die nachhaltige Verwendung von Pestiziden

<sup>2</sup> NAP 2013: Nationaler Aktionsplan zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln, Bundesanzeiger BAnz AT 15.05.2013 B1, Seite 1-40

Für 2018 sieht der NAP eine bundesweite repräsentative Stichprobe zur Belastung von kleinen Gewässern in der Agrarlandschaft vor. Bis 2023 soll durch geeignete Maßnahmen sichergestellt werden, dass die Belastungen von kleinen Stand- und Fließgewässern mit PSM die im Zulassungsverfahren abgeleiteten maximal tolerierbaren Konzentrationen (RAK, Regulatorisch Akzeptable Konzentration) für PSM-Wirkstoffe und ihre Abbauprodukte nicht überschreiten. Als Zielquote legt der NAP fest, dass 99 % der ereignisbezogenen Proben eines Jahres Befunde < RAK-Werte aufweisen sollen. Die Einhaltung der RAK-Werte ist eine grundlegende Zulassungsvoraussetzung für PSM in Deutschland und soll den Schutz kleiner Gewässer in der Agrarlandschaft sicherstellen. Diese machen den größten Anteil der Fließgewässerstrecke in Deutschland aus und sind von besonderer ökologischer Bedeutung für den Naturhaushalt. Gleichzeitig sind diese Gewässer jedoch Einträgen von PSM in besonderem Maße ausgesetzt. Mit dem Monitoring wird deshalb auch das Ziel verfolgt, über die weitgehend unverbindlichen Maßnahmen im NAP hinaus, regulatorische Maßnahmen, die die Risikobewertung von PSM betreffen, anhand der zu erhebenden Daten überprüfen zu können. Dafür muss das Monitoring bestimmten Anforderungen an die Repräsentativität genügen. Letztlich tragen eine optimierte Risikobewertung und ein besseres Risikomanagement bei der Zulassung von PSM maßgeblich dazu bei, dass auch die Umweltqualitätsnormen (UQN) nach EG-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) (EG 2000) eingehalten werden.

Mit dem im 2. Teilvorhaben erarbeiteten Monitoringkonzept werden die Empfehlungen des Sachverständigenrates für Umweltfragen (SRU) aufgegriffen, wonach das stoffliche Monitoring der Oberflächengewässer stärker als bisher ereignisbezogen erfolgen sollte und Probenahmen insbesondere dann stattfinden sollten, wenn mit Einträgen zu rechnen ist.

Ein übergeordnetes Ziel des zweiten Teilvorhabens ist es auch, durch transparente Darstellung und Kommunikation der Zielsetzungen und Projektergebnisse zur Akzeptanz für zusätzliche Monitoringanstrengungen bei den Akteuren des NAP, insbesondere den zuständigen Länderbehörden, beizutragen. Wie auch im ersten Teilvorhaben wurden die Arbeiten durch einen wissenschaftlich-fachlichen Beirat begleitet, dem Vertreter\_innen der zuständigen Bundes- und Landesbehörden sowie von Universitäten und Forschungsinstituten angehören. Eine Liste der Beiratsmitglieder befindet sich in Anhang 1 dieses Berichtes. Eine erste Sitzung des Beirates fand am 8. Dezember 2016 im Hause des UBA in Berlin statt. Die Mehrzahl der Beiratsmitglieder nahm auch an dem Workshop teil, der im Rahmen des Teilvorhabens am 21./22. Mai 2017 bei der BfG in Koblenz abgehalten wurde.

Zur Einbindung der Bundesländer wurde der LAWA Ausschuss „Oberirdische Gewässer und Küstengewässer“ (LAWA AO) über den aktuellen Sachstand mehrmals, zuletzt anlässlich seiner 53. Sitzung am 13./14.06.2017, informiert. Ebenso wurde der LAWA EK „Stoffe“ und der LAWA EK „Biologisches Monitoring Fließgewässer und Interkalibrierung“ 2016 und in der ersten Hälfte 2017 intensiv über die Monitoringempfehlungen, die im zweiten Teilvorhaben erarbeitet wurden, in Kenntnis gesetzt. Es ist zu beachten, dass die im Folgenden dargestellten Projektergebnisse dem damaligen Sachstand zum Projektabschluss (Oktober 2017) entsprechen, zu Informationen über den weiteren Projektverlauf im Teilvorhaben 3 siehe Kapitel 8.

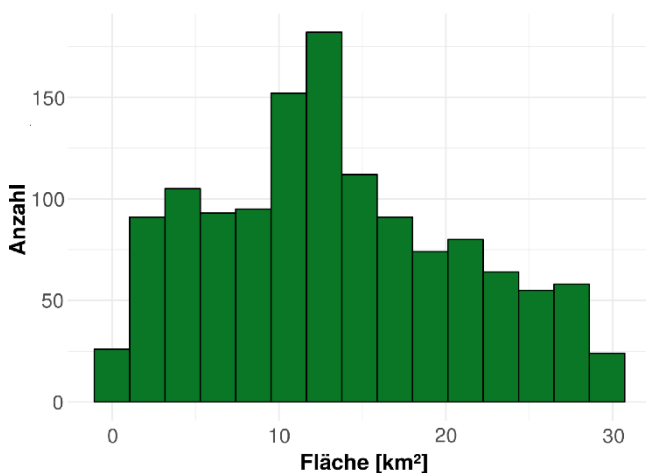
## 2 Vorbereitende Arbeiten: Weitergehende Auswertung der im ersten Teilvorhaben archivierten Messdaten

### 2.1 Kriterien für ein repräsentatives Monitoring von Pflanzenschutzmitteln in kleinen Fließgewässern in der Agrarlandschaft

Auswertungen aus den im ersten Teilvorhaben des FuE-Vorhabens aggregierten Monitoringdaten zeigten, dass die Größe des Einzugsgebietes (EZG), zumindest im Größenbereich bis 100 km<sup>2</sup>, keinen Einfluss auf das Vorkommen von PSM, genauer gesagt auf die Überschreitung von Regulatorisch Akzeptablen Konzentrationen (RAK) für die verschiedenen Wirkstoffe hat. Da jedoch für EZG < 10 km<sup>2</sup> nur wenige Datensätze vorlagen, ist die Aussage für diese Wasserkörper mit einer gewissen Unsicherheit behaftet (siehe Abbildung 1). Ein Anstieg der Anzahl von RAK-Überschreitungen konnte jedoch mit zunehmendem Anteil landwirtschaftlicher Flächen im EZG, der ab einem Flächenteil von ungefähr 28 % statistisch signifikant ist, festgestellt werden (Szoecs et al. 2017).

Ebenso wurde in anderen Studien, die in Frankreich, Deutschland und den USA durchgeführt wurden, gezeigt, dass Wendepunkte bezüglich der Wirkung von PSM auf aquatische Organismen zwischen einem Agrarflächenanteil von 20 % bis 40 % liegen (Feld 2013, Mondy and Usseglio-Polatera 2013, Waite 2014). Um Aussagen über den Belastungszustand bzgl. PSM von kleinen Fließgewässern treffen zu können, wurde als Ergebnis von Teilprojekt 1 empfohlen, ein künftiges Monitoring von kleinen Fließgewässern an Bächen mit einem EZG < 30 km<sup>2</sup> und mit einem Anteil landwirtschaftlicher Flächen von mindestens 40 % durchzuführen. In einem ersten Analyseschritt des zweiten Teilprojektes wurden die in Teilprojekt 1 aufbereiteten Monitoringdaten dahingehend gefiltert und aggregiert. 736 EZG von den in Teilprojekt 1 ermittelten EZG erfüllen die genannten Kriterien. Mit Hilfe der Daten des Amtlichen Topographisch-Kartographischen Informationssystems (ATKIS)<sup>3</sup> wurde die Position von Kläranlagen identifiziert und mit der Lage der EZG verschnitten (AdV 2016). Diese Analyse ergab, dass sich in 241 der 736 EZG keine Kläranlagen befinden. Laut dem ATKIS-Datenblatt handelt es sich bei dem Kläranlagen-Layer (Nr.: 2129) um den vollständigen Datensatz öffentlicher Anlagen sowie sonstige Anlagen mit einer Fläche >= 0,5 ha (da die genauen Gewässer-Einleitpunkte der gereinigten Abwässer

Abbildung 1 Größenverteilung der ausgewählten Einzugsgebiete



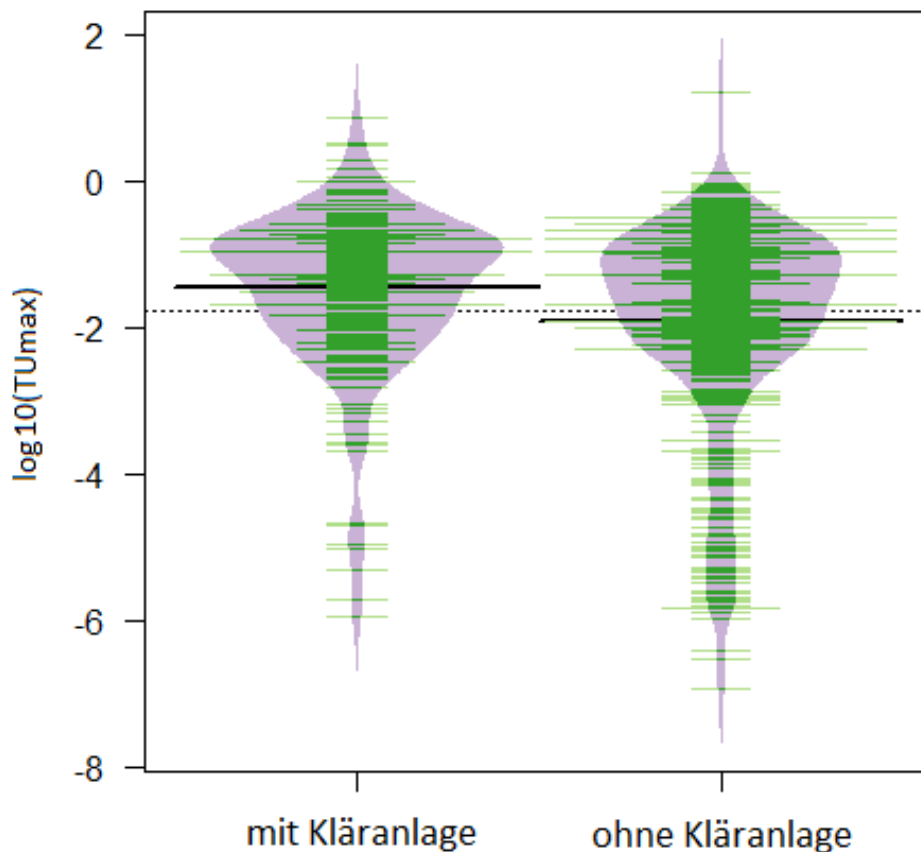
Quelle: Projektdaten

<sup>3</sup> Das Amtliche Topographisch-Kartographische Informationssystem (ATKIS) ist ein digitales Landschaftsmodell. Es umfasst verschiedene Landschaftsobjekte, die in einem bundesweit einheitlichen Objektartenkatalog zusammengefasst sind. Inhalt, Umfang und Aktualität der Geobasisdaten unterscheiden sich teilweise stark zwischen den einzelnen Bundesländern.

darin nicht verzeichnet sind, können diesbezüglich Ungenauigkeiten in geringem Maße auftreten. Auch der Einfluss von privaten Kleinkläranlagen kann mit Hilfe dieses Datensatzes nicht quantifiziert werden).

Um den Einfluss von Kläranlagen auf die Art und Konzentration der auftretenden Stoffe zu prüfen, wurde die Toxizität (gemeint ist hier die aus der gemessenen Wirkstoffkonzentration und der Effektkonzentration berechnete aquatische Ökotoxizität) von Wasserproben aus kleinen Fließgewässern mit und ohne Kläranlageneinleitungen verglichen. Diese Analyse zeigte, dass die Toxizität (angegeben in Maximum Toxic Units -  $TU_{max}$ )<sup>4</sup> in EZG mit Kläranlagen signifikant höher als in EZG ohne Kläranlagen ist (zu Details siehe Le et al. (2017)). Dieser Unterschied ist vor allem durch das Vorkommen und die Konzentrationen der nachgewiesenen Herbizide zu erklären. Hierbei muss beachtet werden, dass das Ergebnis durch die unterschiedliche Detektierbarkeit der verschiedenen Wirkstoffe beeinflusst wird, wobei insbesondere Insektizide aufgrund physikochemischer Parameter geringere Nachweisraten zeigen.

Abbildung 2 Vergleich der maximalen Toxizität ( $\log_{10} \text{Toxic Units max}$ )<sup>4</sup> von Wasserproben aus Kleingewässern mit und ohne Kläranlageneinfluss



n=244 EZG mit Kläranlagen; n=568 EZG ohne Kläranlagen.

Quelle: (Le et al. 2017)

<sup>4</sup> Die Toxizität, angegeben in Toxic Units einer Wasserprobe, wird aus der gemessenen Wirkstoffkonzentration und der Effektkonzentration berechnet. Einzelheiten zum Toxic Unit-Konzept können dem Bericht zu Teilvorhaben 1, Kap. 1, 2.2.1.2 und Kap. 5.2.4 entnommen werden (Brinke et al. (2015)).

Ebenso zeigten Muenze et al. (2017) einen Zusammenhang zwischen erhöhter PSM-Belastung und ökologischen Effekten in Kleingewässern unterhalb von Kläranlagen. Kläranlagen sind damit neben diffusen Einträgen aus der Landwirtschaft ein zweiter wichtiger Eintragspfad für PSM in Kleingewässern. Dies muss bei der Konzeption des Monitorings berücksichtigt werden (siehe Kap. 3.1.1).

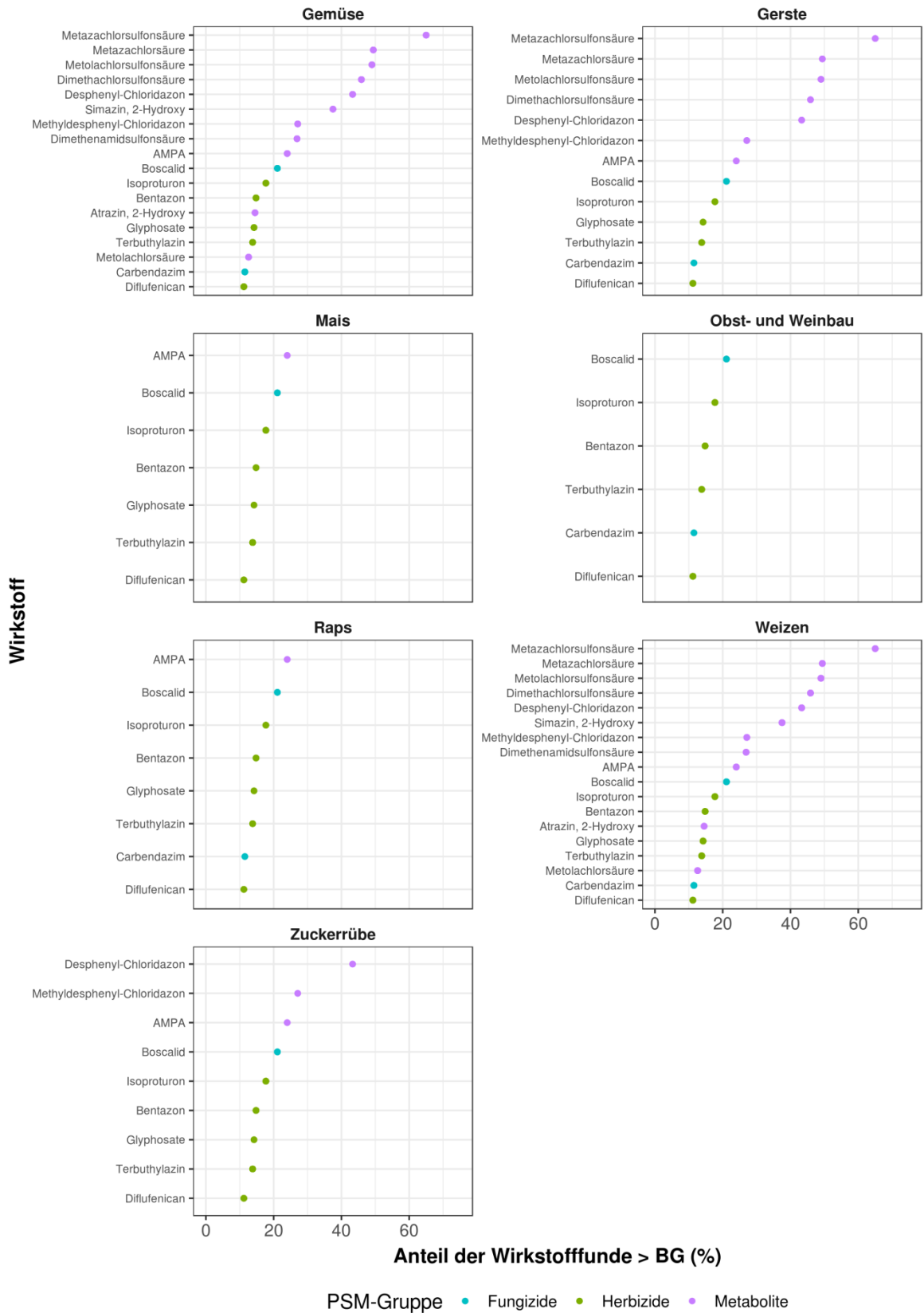
### 2.1.1 Räumliche Verteilung der Probestellen

Bezüglich der räumlichen Verteilung der zukünftigen Messstellen wurde ausgehend von den Ergebnissen des ersten Teilprojektes erwogen, landnutzungsspezifische Wirkstoffspektren aus Daten zum Anbau von Feldfrüchten abzuleiten und diese für die räumliche Verteilung der Messstellen über landwirtschaftliche Gebiete zu verwenden. Hierfür standen im zweiten Teilprojekt Daten aus dem Modell 'Common Agricultural Policy Regionalised Impact model' (CAPRI) der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit (EBL) (englische Bezeichnung: European Food Safety Authority - EFSA) zur Verfügung (EC JRC 2012). Ausgehend von diesen Daten wurde versucht, landnutzungsspezifische Wirkstoffspektren in EZG unter Berücksichtigung der angebauten Feldfruchtkulturen und der Anzahl quantifizierbarer Wirkstoffe abzuleiten. Hierbei wurden folgende Kriterien angewandt:

- ▶ EZG mit einem Flächenanteil einer Feldfruchtkultur (nach CAPRI-Klassifizierung) von mindestens 25 %,
- ▶ Verhältnis von Überschreitungen der Bestimmungsgrenzen (BG) zu den Gesamtfunden eines Wirkstoffes von mindestens 5 % (Anteil Wirkstofffunde > BG).

Bei dieser Analyse zeigte sich, dass vor allem Herbizide und deren Metabolite die Feldfruchtgruppen dominieren, sich jedoch keine einheitlichen feldfruchtspezifischen Wirkstoffspektren ableiten lassen. So treten zum Beispiel häufig gefundene Wirkstoffe wie Boscalid, Isoproturon und Glyphosat im Zusammenhang mit verschiedenen Feldfruchtkulturen auf. Feldfruchtspezifische Wirkstoffspektren lassen sich daher aus den CAPRI-Daten nicht ableiten (siehe Abbildung 3). Da die CAPRI-Daten nur sehr grob aufgelöst sind und nur für einen bestimmten Zeitraum gelten, wird empfohlen, parzellengetreue Daten zu Feldfrüchten und Anbauzeiten in Monitoring-Programme und Auswertungen miteinzubeziehen.

Abbildung 3 Feldfruchtspezifische Wirkstofffunde in den abgeleiteten Einzugsgebieten errechnet aus CAPRI-Daten und deren Anteil an BG-Überschreitungen ( $\geq 5\%$ )



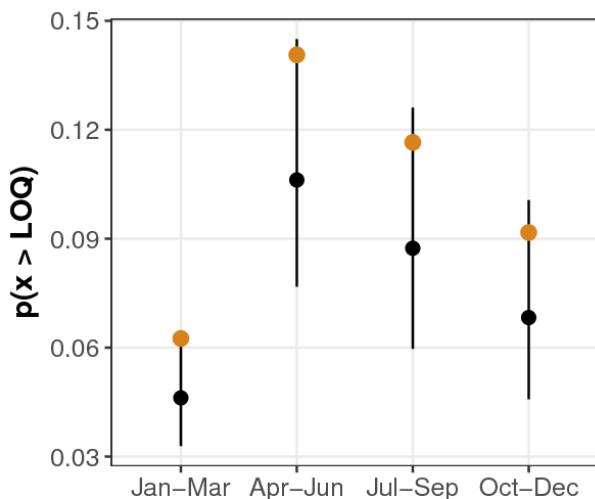
Für die Berechnung der feldfruchtspezifischen Wirkstofffunde wurden nur Einzugsgebiete mit einem Flächenanteil > 25 % der jeweiligen Feldfrucht verwendet.



## 2.1.2 Repräsentative Probenahmezeiträume

Um die Frage der repräsentativen Probenahmezeiträume zu beantworten, wurden die in Teilprojekt 1 zusammengestellten Daten für die Jahre 2005 bis 2015 dahingehend untersucht, zu welchen Zeitpunkten PSM-Funde gehäuft auftraten. Dabei wurde das Auftreten der PSM (d.h. die Wahrscheinlichkeit, dass ein Wirkstoff die BG überschreitet) in Abhängigkeit von den Tagen eines Jahres, dem Messdatum, dem Auftreten von Regenereignissen an und vor Tagen der PSM-Messung sowie dem Anteil an landwirtschaftlicher Fläche modelliert. Bei den verwendeten Modellen handelt es sich um generalisierte additive Modelle (GAM), die mit Hilfe der Statistik-Software R (R Development Core Team 2017) und der Erweiterung mgcv (Wood et al. 2016) erstellt wurden. Es wurden additive Modelle gewählt, da der saisonale Verlauf des Auftretens von PSM-Wirkstoffen nicht linear verläuft. Szoeacs et al. (2017) zeigten in einer aus dem zweiten Teilprojekt entstandenen Veröffentlichung der Modellergebnisse ein saisonales Auftreten für 22 PSM (siehe Tabelle 9). Es wird dabei gezeigt, wie sich die Wahrscheinlichkeit, dass die Konzentration eines Wirkstoffes die BG überschreitet, saisonal ändert. Die orangefarbenen Punkte in der Abbildung 4 stellen Messungen an Tagen mit Starkregenereignissen (> 15 mm) dar, während die schwarzen Datenpunkte für Messungen an den restlichen Tagen stehen. Insgesamt zeigt sich, dass in den Monaten Mai bis Juni die höchste Wahrscheinlichkeit für das Vorkommen von PSM in Konzentrationen oberhalb der BG besteht. Dieses Ergebnis stimmt mit der Hauptanwendungszeit der PSM überein (siehe auch Kap. 4.2.4 des Berichtes zum ersten Teilvorhaben (Brinke et al. 2015)). Für die Konzeption des repräsentativen Monitorings sind also insbesondere die Monate April bis Juni relevant (siehe Abbildung 4). Gleichwohl werden auch zu anderen Jahreszeiten PSM-Wirkstoffe nachgewiesen. So zeigt sich im Herbst (siehe Abbildung 4) ebenfalls eine erhöhte Wahrscheinlichkeit im Vergleich zu den Monaten Januar bis März, dass PSM in Konzentrationen oberhalb der BG vorkommen.

Abbildung 4 Mittlere für den Jahresverlauf vorhergesagte Wahrscheinlichkeit, dass Wirkstoffe (n=22) die BG überschreiten ( $P(X > LOQ)$ )



Die orangefarbene Punkte stellen Messungen an oder nach Tagen mit Starkregenereignissen (> 15 mm) dar; die schwarzen Punkte symbolisieren Messungen ohne Starkregenereignisse.

Quelle: Szoeacs et al. (2017)

## 2.1.3 Repräsentatives Stoffspektrum

### 2.1.3.1 Wirkstofffunde und deren Häufigkeit

Für die Auswahl eines repräsentativen Stoffspektrums wurden im FuE-Vorhaben zunächst die PSM-Wirkstoffe identifiziert, die prozentual am häufigsten in den Jahren 2005 bis 2015 oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen wurden. Einzelne Stoffe, wie zum Beispiel Acetochlorsulfonsäure

wurden dabei aufgrund von sehr niedrigen absoluten Fundzahlen aus dem Resultat wieder entfernt. In Anhang 2, Tabelle 1 sind 82 Stoffe dargestellt mit einem Anteil an Positivbefunden von 85,5 % bis 2,0 %. Hierbei zeigte sich, dass vor allem Herbizide (32) und Metabolite (27) dominieren, gefolgt von Fungiziden (17) (siehe Anhang 2, Tabelle 1). Insektizide (7) werden bei dieser Analyse fast nicht erfasst. Ebenso wurden die PSM-Wirkstoffe nach der Anzahl der Untersuchungshäufigkeit sowie nach der Anzahl an Positivfunden gefiltert und jeweils die 20 häufigsten Stoffe gelistet (siehe Anhang 2, Tabelle 2). Tabelle 1 weist fast ausschließlich Herbizide auf und Tabelle 2 listet ebenso fast nur Herbizide und Metabolite. Als Datengrundlage dienten die im ersten Teilprojekt aggregierten Monitoringdaten. Diese Ergebnisse liefern jedoch nur einen ersten Anhaltspunkt und können nicht als repräsentativ für die Art und Konzentration der real in den Gewässern vorkommenden Stoffe oder deren Toxizität angesehen werden. Dies liegt an mehreren Faktoren. Zunächst wird das Verhalten eines Stoffes in der Umwelt durch seine physikochemischen Parameter beeinflusst. Zum Beispiel handelt es sich bei Insektiziden aus der Gruppe der Pyrethroide und Organophosphate oft um lipophile Wirkstoffe, die an Schwebstoffe und Sedimente binden und sich mit einfachen Schöpfproben aus der Wassersäule kaum erfassen lassen (Domagalski et al. 2010). Trotzdem können diese Stoffe nennenswert zur Belastung der Wasserkörper beitragen (Schäfer et al. 2011). Ferner besteht eine sehr große Spannweite zwischen den biologisch wirksamen Konzentrationen der einzelnen Stoffe. Darüber hinaus bestehen große Unterschiede im Hinblick auf die Anforderungen an die chemische Analytik der verschiedenen Wirkstoffe. Stoffe, die durch die angewandte Analysemethoden einfacher nachgewiesen werden können, könnten im Datensatz überrepräsentiert sein. Zudem treten Insektizide im Vergleich zu Herbiziden häufig nur kurzzeitig in hohen Konzentrationen im Gewässer auf. Monatlich genommene Schöpfproben können deren Vorkommen dann meist nur unzureichend erfassen (Moschet et al. 2014, Stehle et al. 2013). Vor allem nach stärkeren Niederschlägen (> 15 mm Niederschlag pro Regenereignis) kommt es zu erhöhten Konzentrationen von PSM-Wirkstoffen. Jedoch wurden nur rund 5 % der bisher erhobenen Proben während oder kurz nach solchen Ereignissen genommen (Szoecs et al. 2017). Es wird daher empfohlen die Wirkstoffe, welche prozentual am häufigsten vorkommen, bei der Auswahl des zukünftigen Stoffspektrums zu berücksichtigen, sie jedoch nicht als alleiniges Kriterium für die Erstellung einer Stoffliste heranzuziehen.

### 2.1.3.2 RAK- und UQN-Überschreitungen

Neben den am häufigsten nachgewiesenen Stoffen wurden im FuE-Vorhaben auch Stoffe identifiziert, die die häufigsten Überschreitungen von Regulatorisch Akzeptablen Konzentrationen (RAK) aufweisen (siehe Tabelle 1). Weiterhin wurden die Stoffe ermittelt, bei denen bei Einzelmessungen Überschreitungen des Wertes der Jahresdurchschnitts-Umweltqualitätsnorm (JD-UQN) bzw. der Umweltqualitätsnorm für die Zulässige Höchstkonzentration (ZHK-UQN) auftreten (siehe Tabelle 2). Es ist zu beachten, dass die hier dokumentierten Überschreitungen der JD-UQN keine Bewertung nach WRRL darstellen, sondern eine Indikatorfunktion haben. Betrachtet man nur die PSM-Wirkstoffe, für die RAK-Überschreitungen zu verzeichnen sind, so stellt sich die Situation deutlich anders als bei der Auswertung anhand der am häufigsten gefundenen Wirkstoffe (Anhang 2, Tabelle 2) dar. Es sind nicht nur Herbizide, sondern auch Insektizide unter den Stoffen mit den häufigsten RAK-Überschreitungen zu finden. Allen voran liegt Chlorpyrifos als Organophosphat, gefolgt von Diflufenican aus der Gruppe der Pyridine (Tabelle 21). Neonikotinoide, wie Clothianidin, Thiacloprid, Imidacloprid sowie Pirimicarb aus der Gruppe der Carbamate finden sich ebenso in der Liste. Die Studie von Szoecs et al. (2017) zeigt ein ähnliches Ergebnis für Stoffe mit RAK-Überschreitungen, wobei hier auch EZG > 30 km<sup>2</sup> in die Analysen miteinbezogen wurden. Bezüglich der Auswertung der RAK-Überschreitungen sollte beachtet werden, dass nicht für jeden Stoff geeignete Werte für den Abgleich verfügbar waren. Für die insgesamt 495 der in der Datenbank berücksichtigten Stoffe, die in den Jahren 2005 bis 2015 nachgewiesen wurden, waren nur für 135 Substanzen RAK verfügbar (siehe RAK-Liste des UBA (UBA (2017))). Ebenso ist zu beachten, dass im betrachteten Zeitraum bis auf Chlorpyrifos (bis Ende 2013) und Diuron (bis Ende 2007) alle Stoffe der Tabelle 1 durchgehend eine Zulassung hatten.

Tabelle 1 Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe mit den häufigsten RAK-Überschreitungen (N ≥ 5)

Wirkstoff	Anzahl der Überschreitungen (N)	Stoffgruppe	RAK [ $\mu\text{g/L}$ ]
Chlorpyrifos	559	Insektizid	0,00045
Diflufenican	200	Herbizid	0,025
Clothianidin	87	Insektizid	0,007
Dimoxystrobin	45	Fungizid	0,0316
Isoproturon	39	Herbizid	1,3
Nicosulfuron	36	Herbizid	0,085
Metazachlor	35	Herbizid	0,88
Thiacloprid	34	Insektizid	0,004
Imidacloprid	25	Insektizid	0,009
Pirimicarb	24	Insektizid	0,09
Tebuconazol	20	Fungizid	0,578
Diuron	16	Herbizid	0,79
Terbuthylazin	14	Herbizid	1,2
Fenpropimorph	7	Fungizid	0,195
Epoxiconazol	5	Fungizid	0,5375
Metribuzin	5	Herbizid	0,584
Propiconazol	5	Fungizid	2

Quelle Monitoringdaten: im ersten Teilprojekt erstellte Datenbank; Quelle RAK-Werte: UBA (2017)

Die Liste der häufigsten UQN-Überschreitungen wird wiederum hauptsächlich von Herbiziden angeführt (siehe Tabelle 2). Auch hierbei gilt es zu beachten, dass nur für eine begrenzte Anzahl von Wirkstoffen eine UQN im Zuge der Wasserrahmenrichtlinie (2000/60/EG) in der Richtlinie 2013/39/EU<sup>5</sup> (UQN für prioritäre Stoffe) bzw. der Oberflächengewässer-Verordnung (Stand 2016)<sup>6</sup> festgelegt wurden (siehe auch EC GD ENV (2011)). Es wird empfohlen, die Stoffe mit den meisten RAK -und UQN-Überschreitungen bei der Auswahl des Stoffspektrums eines zukünftigen Monitoring-Programms zu berücksichtigen. Ein Vergleich der RAK-und UQN-Überschreitungen in den verschiedenen Bundesländern erwies sich aufgrund der geringen Anzahl der Überschreitungen als wenig aussagekräftig.

<sup>5</sup> Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik

<sup>6</sup> Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV)

Tabelle 2 Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe mit den häufigsten JD-UQN-Überschreitungen und ZHK-UQN-Überschreitungen (N ≥ 5)

Wirkstoff	Anzahl der Überschreitungen (N)	Stoffgruppe	JD-UQN (µg/L)
Diflufenican	621	Herbizid	0,009
Bentazon	340	Herbizid	0,1
Flufenacet	264	Herbizid	0,04
Isoproturon	196	Herbizid	0,3
p,p-DDT	134	Insektizid	0,01
Terbutryn	128	Herbizid	0,065
Nicosulfuron	111	Herbizid	0,009
Mecoprop	103	Herbizid	0,1
Diuron	91	Herbizid	0,2
Metazachlor	75	Herbizid	0,4
Dichlorprop	72	Herbizid	0,1
Metolachlor	70	Herbizid	0,2
Chloridazon	58	Herbizid	0,1
Terbuthylazin	55	Herbizid	0,5
Dimoxystrobin	52	Fungizid	0,03
Fenpropimorph	45	Fungizid	0,02
Dimethoat	33	Insektizid	0,07
Imidacloprid	25	Insektizid	0,002
Pirimicarb	24	Insektizid	0,09
Epoxiconazol	22	Fungizid	0,2
MCPA	17	Herbizid	2
Aclonifen	13	Herbizid	0,12
Flurtamone	12	Herbizid	0,2
2,4-D	11	Herbizid	0,2
Metribuzin	11	Herbizid	0,2
Dicofol	9	Insektizid	0,0013
Bifenox	9	Herbizid	0,012
Hexazinon	8	Herbizid	0,07
Chlorpyrifos	7	Insektizid	0,03
Propiconazol	7	Fungizid	1
Simazin	6	Herbizid	1
Trifluralin	6	Herbizid	0,03
Chlortoluron	5	Herbizid	0,4

Wirkstoff	Anzahl der Überschreitungen (N)	Stoffgruppe	ZHK-UQN ( $\mu\text{g/L}$ )
Flufenacet	57	Herbizid	0,2
Isoproturon	54	Herbizid	1
Nicosulfuron	34	Herbizid	0,09
Terbutryn	16	Herbizid	0,34
Aclonifen	13	Herbizid	0,12
Bifenox	5	Herbizid	0,04

JD-UQN: Jahresdurchschnitts-UQN, ZHK-UQN:UQN für die Zulässige Höchstkonzentration, N: Anzahl der Überschreitungen der JD-UQN bzw. ZHK-UQN. Quelle Monitoringdaten: im ersten Teilprojekt erstellte Datenbank; Quelle UQN-Werte: EC GD ENV (2011). Hinweis: die Überschreitung des Wertes der JD-UQN bei Einzelmessungen wird hier als Indikator für eine mögliche Belastung angesehen und stellt keine Bewertung nach WRRL dar.

### 2.1.3.3 Einfluss von Kläranlagen

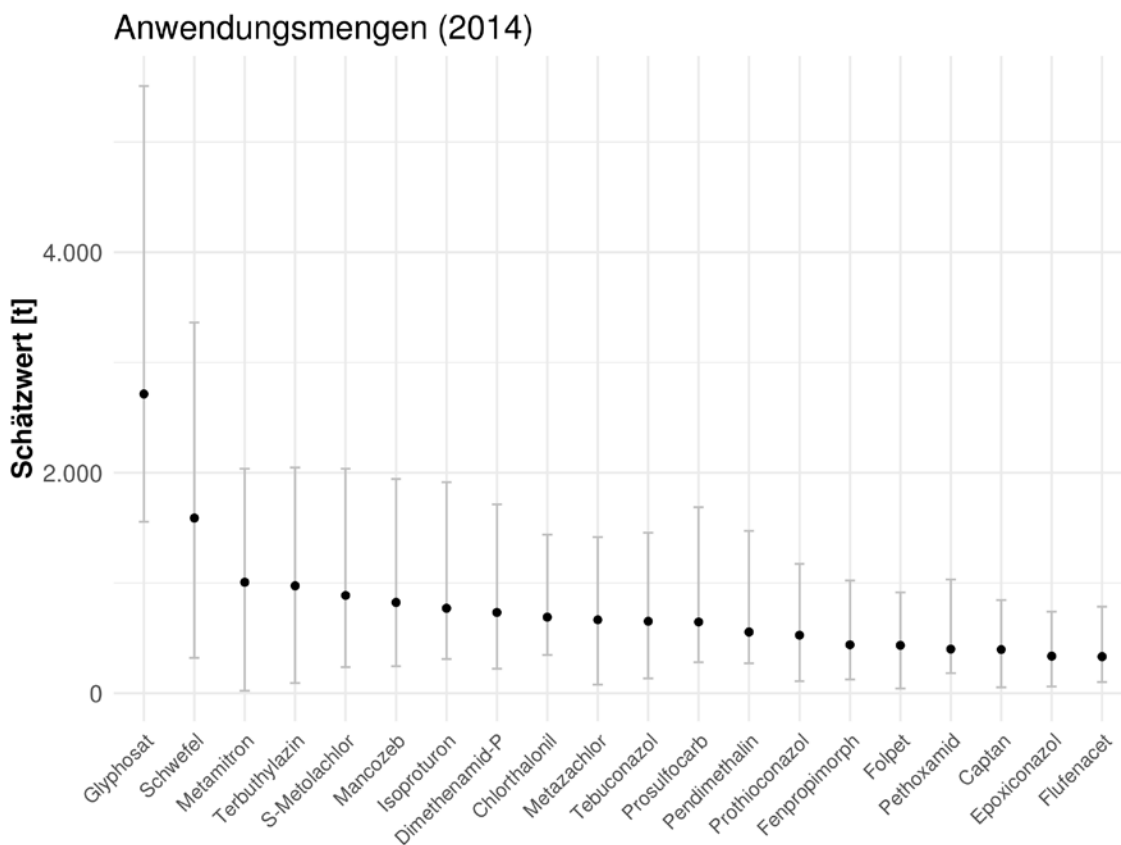
Da wie zu Beginn des Kapitels 2.1 bereits angesprochen auch über Kläranlagenabläufe PSM-Wirkstoffe in Fließgewässer eingetragen werden, wird empfohlen, konservative Abwasserindikatoren wie z.B. Carbamazepin in das Stoffspektrum mit aufzunehmen. Zwar wird bei der Konzeption des repräsentativen Monitorings versucht, EZG mit Kläranlageneinleitungen auszuschließen, es stehen jedoch nur Daten zu Kläranlagen ab einem Einwohnergleichwert von 2000 zur Verfügung. Einleitungen aus kleineren Kläranlagen beziehungsweise nicht registrierten Anlagen können deshalb nicht zur Gänze ausgeschlossen werden. Darüber hinaus können PSM-Wirkstoffe auch im Zuge von Mischwasserentlastungen eingetragen werden. Um zwischen der Beeinflussung durch Kläranlagenabläufe und Mischwasser zu differenzieren, wird empfohlen, zusätzlich auch mindestens eine in der Kläranlage gut abbaubare Substanz als Indikator für Rohabwasser, wie z.B. Ibuprofen oder Coffein, zu analysieren.

### 2.1.3.4 Anwendungsmengen von Pflanzenschutzmitteln

Die Bewertung der vorliegenden Monitoringdaten unterliegt gewissen Einschränkungen wie unterschiedlichen BG, länderspezifischen Stoffspektren, dem Fehlen regulatorischer Beurteilungsmaßstäbe sowie Differenzen im Umweltverhalten. Ähnliche Einschränkungen wurden auch schon in einer Studie zum Vergleich von gemessenen PSM-Wirkstoffspektren zwischen Ländern in Europa und den USA gezeigt (Schreiner et al. 2016). Es kann davon ausgegangen werden, dass PSM-Wirkstoffe mit hohen Anwendungsmengen in die Umwelt eingetragen werden. Daher wird empfohlen, zusätzlich die jährlichen Anwendungsmengen der Wirkstoffe als Auswahlkriterium für das untersuchende Stoffspektrum des repräsentativen Monitorings zu berücksichtigen. Im FuE-Vorhaben wurden daher neben Monitoringdaten und den jährlichen Absatzmengen (vgl. Kap. 3.1.3), die vom BVL für interne Zwecke zur Verfügung gestellt wurden, auch vom Julius-Kühn Institut (JKI) veröffentlichte sog. PAPA-Daten (Panel Pflanzenschutzmittel-Anwendung) genutzt, die kulturspezifische Informationen über die Anwendungsmengen von PSM-Wirkstoffen in Deutschland geben (JKI 2017). Verwendet wurden hier die Daten des Erhebungsjahres 2014. In Abbildung 5 sind die Anwendungsmengen für verschiedene PSM-Wirkstoffe für dieses Referenzjahr dargestellt. Die am häufigsten eingesetzten Wirkstoffe sind Glyphosat, Schwefel, Metamitron, Terbuthylazin und S-Metolachlor (JKI 2017). Der Vergleich der Anwendungsmengen differenziert nach Stoffgruppen zeigt große Unterschiede zwischen Fungiziden, Herbiziden und Insektiziden auf (siehe Abbildung 6). Die Summe der abgeschätzten Anwendungsmengen für die zehn häufigsten Fungizide beträgt rund 6152 t und ist damit um einiges niedriger als der Schätzwert für die Herbizide mit 9355 t. Insektizide werden hingegen in viel geringeren Mengen eingesetzt (313 t), was durch ihre potentere Wirkung auf Zielorganismen und ihre speziellen Einsatzweisen erklärt werden kann. Daher sind bei der Auswahl der Substanzen für das zukünftige Monitoring neben den eingesetzten Mengen auch die unterschiedlichen Toxizitäten der Stoffe (z.B. auf wirbellose Arten)

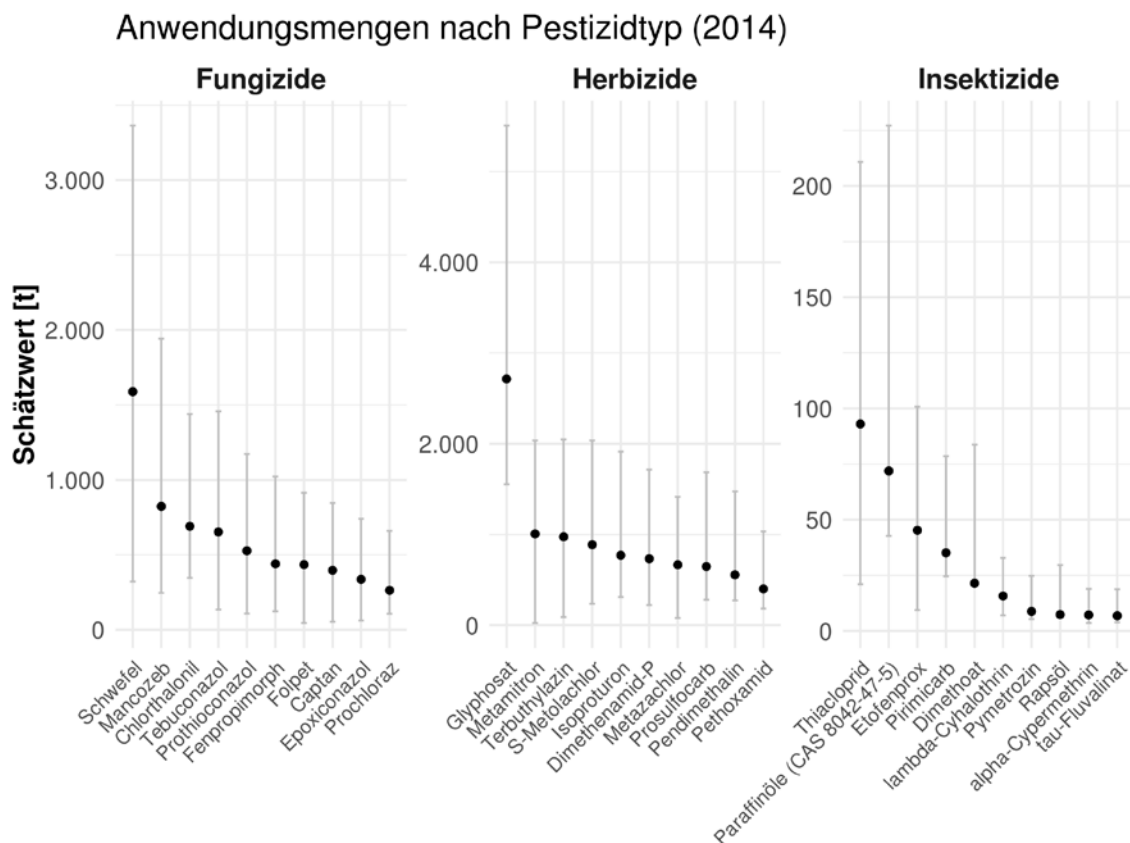
zu beachten. Um detailliertere Aussagen bezüglich PSM-Wirkstoffen, deren Auftreten und deren Effekte auf das Gewässer-Ökosystem treffen zu können, bedürfte es zusätzlicher Daten zu Anwendungsmengen und -zeiten. Es wird daher empfohlen parzellengetreue und über die Zeit exakte Daten bezüglich der Anwendungsmengen von PSM in zukünftige Monitoring-Programme miteinzubeziehen. Im FuE-Vorhaben standen zwar PAPA-Daten zu den geschätzten Anwendungsmengen zur Verfügung, jedoch nur für Gesamt-Deutschland und mit großen Fehlerspannen, sodass diese nicht Kleingewässer-spezifisch verwendet werden konnten (Abbildung 6). Da es für Landwirte bereits eine Dokumentationspflichten bezüglich PSM gibt, wird empfohlen solche Daten für ein allumfassendes Monitoring-Programm zur Verfügung zu stellen.

Abbildung 5 Errechnete Anwendungsmengen 2014 (PAPA-Daten)



Datenquelle: JKI (2017)

Abbildung 6 Errechnete Anwendungsmengen 2014 differenziert nach Stoffgruppen (PAPA-Daten)



Datenquelle: JKI (2017)

## 2.2 Methodenentwicklung zur räumlichen Analyse von Fließgewässern

Die ökologische Qualität eines Fließgewässers wird durch die Landnutzung im Oberlauf geprägt. Dabei kann sowohl die Landnutzung im ufernahen Bereich als auch die des gesamten EZG auf die ökologische Qualität eines Fließgewässers dominierend wirken (Feld 2013, Rasmussen et al. 2011). Bei einem kleinen biologischen Datensatz (Makrozoobenthos-Daten, nachfolgend als MZB-Daten bezeichnet) mit nur wenigen Messstellen lässt sich die Lage der zu untersuchenden Ufernahbereiche oder des EZG mit Geografischen Informationssystemen halbmanuell ableiten oder digitalisieren. Im ersten Teilvorhaben wurden insgesamt MZB-Daten für 14.203 Messstellen zusammengetragen. Eine manuelle Ableitung von Ufernahbereich oder EZG ist in diesem Fall auf Grund der Vielzahl der Datensätze ausgeschlossen und einem automatisierten Verfahren der Vorzug zu geben.

Daten über die Landnutzung im Ufernahbereich sowie im EZG einer Messstelle werden im Rahmen des Projektes aus zwei Gründen benötigt:

1. Die in Kap. 2.4 beschriebenen Analysen hatten das Ziel, mögliche Abhängigkeiten des SPEAR-Index vom Fließgewässertyp zu quantifizieren. Für diese Analysen sollten aus den insgesamt 14.203 MZB-Messstellen Referenzstellen selektiert werden. Mit Referenzstellen sind in diesem Zusammenhang Messstellen gemeint, bei denen eine Belastung durch PSM weitgehend ausgeschlossen werden kann. Basierend auf vorherigen Untersuchungen zu Abhängigkeiten des SPEAR-Index vom Anteil Landwirtschaft, dem Vorhandensein von Kläranlagen oder Refugien im Oberlauf sollte ein Ufernahbereich von 3 km Länge und 100 m Breite links und rechts des Gewässers betrachtet werden (Bunzel et al. 2013, Knillmann et al. 2018, Schriever et al. 2007).

2. Im Rahmen von Teilprojekt 2 sollte den Ländern eine Vorauswahl geeigneter Messstellen für das in Teilvorhaben III durchzuführende repräsentative PSM-Monitoring zur Verfügung gestellt werden (siehe Kap. 6.1). Um aus einem möglichst großen Kontingent von behördlich bekannten Messstellen zu schöpfen, sollten nicht nur die chemischen PSM-Messstellen, sondern auch MZB-Messstellen auf ihre Eignung hin überprüft werden. Da die Messstellen des repräsentativen Monitorings eine Maximalgröße des EZG von 30 km<sup>2</sup> und einen Flächenanteil der Landwirtschaft von mindestens 40 % aufweisen sollen, war für dieses Arbeitspaket die Ableitung von EZG und die Quantifizierung der landwirtschaftlichen Nutzung im EZG notwendig.

Im Rahmen des zweiten Teilprojektes wurden daher drei Software-Module entwickelt. Im ersten Modul wurde die im Digitalen Landschaftsmodells DLM 1000 (AdV 2010a) hinterlegte Fließrichtung in eine Datenbank überführt. Darauf aufbauend wurde mit einem zweiten Modul für die 14.203 MZB-Messstellen der Oberlauf mit einer Länge von 3 km identifiziert. Mit diesen Geometriedaten ließen sich in ArcGIS (Version 10.4) automatisiert Ufernabereiche ableiten und die Landnutzung quantifizieren. Wie oben beschrieben, konnten mit der quantifizierten Landnutzung im Ufernabereich Referenzstellen hinsichtlich einer PSM-Belastung selektiert werden (Kap. 2.4.1). Mit einem dritten Modul wurden ausgehend von der Fließrichtung das EZG im Oberlauf der Messstellen abgeleitet. Wie oben beschrieben, konnten mit der quantifizierten EZG-Größe und der landwirtschaftlichen Nutzung im EZG die Auswahl geeigneter MZB-Messstellen für das Teilvorhaben III unterstützt werden (siehe Kap. 6.1). Die entwickelten Software-Module wurden im Rahmen des Projektes mit Java programmiert und können als Plugin im Bildbearbeitungsprogramm ImageJ verwendet werden (ImageJ 1.50i, Wayne Rasband, National Institutes of Health).

### 2.2.1 Datengrundlage und -aufbereitung

Mit dem ersten Software-Modul wurden wichtige Informationen zum Gewässernetz des Digitalen Landschaftsmodells DLM 1000 (AdV 2010a) extrahiert und in eine Datenbank überführt (nachfolgend als ‚Gewässerdatenbank‘ bezeichnet). Für diesen Schritt wurden die Vektordaten des Fließgewässernetzes mit einer Auflösung von 50 m gerastert und als Einzelbilder abgespeichert. Die Größenbeschränkungen der verwendeten Software ImageJ erforderten dafür eine Einteilung des gesamten Fließgewässernetzes Deutschlands in 73 EZG mit einer maximalen Ausdehnung von 3789 x 9460 Pixeln. Zum Rastern der Vektordaten wurden die Geometriedaten der 73 EZG in QGIS geöffnet (Version 2.18.3) und die Knotenpunkte der Linieninformationen als csv-Datei exportiert. In ImageJ wurde die csv-Tabelle der Knotenpunkte eingelesen und je EZG das gerasterte Netzbild gezeichnet. Eine Säuberung der Rasterbilder zu schwarzen Linien auf weißem Hintergrund von 1-Pixel-Breite erfolgte durch die Methode der Skelettbildung (ImageJ-Methode Skeletonize).

Jedes Flusspixel des gerasterten Fließgewässernetzes erhielt eine Identifikationsnummer (ID) und wurde unter dieser in der Gewässerdatenbank geführt. Zu den Informationen je Flusspixel gehörten außerdem die Koordinaten sowie die im Fließgewässernetz des DLM 1000 (AdV 2010a) hinterlegte Fließrichtung (siehe Tabelle 3). Zur Kodierung der Fließrichtung wurde für jeden Flusspixel sowohl die Anzahl aller Nachbarpixel im Oberlauf (quellNachbarN) als auch die Identifikationsnummern dieser Nachbarpixel gespeichert (quellNachbar1; an Knotenpunkten ebenfalls: quellNachbar2, quellNachbar3).

Tabelle 3 In der Gewässerdatenbank gesammelte Informationen zu sämtlichen Flusspixeln des aufbereiteten Gewässernetzes DLM 1000 (AdV 2010a)

Variable	Beschreibung
ID	Identifikations-Nummer des Pixels
xOrig	x-Koordinate, Gaus-Krüger Meridianstreifensystem
yOrig	y-Koordinate, Gaus-Krüger Meridianstreifensystem



Variable	Beschreibung
X	x-Koordinate im ImageJ-Bild
Y	y-Koordinate im ImageJ-Bild
anzahlNachbarn	Anzahl von Flusspixeln in direkter Nachbarschaft
quellNachbarN	Anzahl von Nachbarn in Quellrichtung (maximal 3)
quellNachbar1	ID des ersten Nachbarn in Quellrichtung
quellNachbar2	ID des zweiten Nachbarn in Quellrichtung, falls vorhanden
quellNachbar3	ID des dritten Nachbarn in Quellrichtung, falls vorhanden
areaVoronoi	Teilfläche des Einzugsgebiets

Die Informationen sind im Software-Modul als Tabelle pixelInfo hinterlegt und bilden die Basis für die Ableitung von Einzugsgebieten sowie die Charakterisierung des Nahbereichs im Oberlauf einer Messstelle.

### 2.2.2 Ableitung der Landnutzung im Gewässernahbereich der Messstellen

Mit einem zweiten Software-Modul wurde die Information zur Fließrichtung verwendet, um den Gewässernahbereich im Oberlauf einer Messstelle zu bestimmen und damit die Auswahl von Referenzstellen aus den MZB-Daten zu ermöglichen (Kap. 2.4.1). Dabei wurde das Gewässernetz von der Messstelle ausgehend über eine Fließstrecke von 3 km identifiziert und die dazugehörigen Stützpunkte mit Angabe der x- und y-Koordinaten in einer Ergebnistabelle abgespeichert. Die Stützpunkte wurden nachfolgend in ArcGIS (Version 10.4) eingelesen und Polygone mit einer entsprechenden Länge von 3 km sowie einer Breite von 100 m links und rechts der Fließstrecke erstellt. Für die Quantifizierung der Landnutzung innerhalb der Polygone wurden die in Tabelle 4 aufgeführten Flächeninformationen verschnitten und ihre prozentualen Anteile an der Gesamtfläche des Polygons berechnet.

Tabelle 4 Ausgewählte Landschaftsinformationen zur Charakterisierung des Nahbereiches von Fließgewässern oberhalb einer MZB-Messstelle

Gruppe	Quelle	Objektart
Landwirtschaft	ATKIS	4101 Ackerland
		4109 Sonderkultur
		4103 Gartenland
Wald	ATKIS	4107 Wald, Forst
		4108 Gehölz
Grünland	ATKIS	4102 Grünland
		4104 Heide
		4105 Moor, Moos
Urban	ATKIS	2111 Wohnbaufläche
		2112 Industriefläche
		2113 Fläche gemischter Nutzung
		2114 Fläche besonderer funktionaler Prägung
		2202 Freizeitanlage
Naturschutz	BfN	Naturschutzgebiete Deutschlands

Quelle der räumlichen Informationen: Digitales Landschaftsmodell DLM 25 (AdV 2010b) sowie Geofachdaten des Bundesamtes für Naturschutz (BfN 2015). Die Gruppenzugehörigkeit der ATKIS-Daten richtet sich nach der Wahrscheinlichkeit einer PSM-Belastung und weicht im Einzelnen von den vorgegebenen Ebenen ab.

### 2.2.3 Ableitung der Landnutzung im Einzugsgebiet einer Messstelle

Mit einem dritten Software-Modul wurde die Information zur Fließrichtung verwendet, um für die Messstellen die EZG abzuleiten und die Auswahl geeigneter Messstellen für das repräsentative Monitoring, das im Rahmen von Teilvorhaben III geplant ist, zu unterstützen (siehe Kap. 6.1).

Dafür wurden die 73 EZG Deutschlands in Teilflächen zerlegt. Zur Ermittlung der Teilflächen wurde das originale Gewässernetz (Abbildung 2A) alle 500 m durch Stützpunkte ersetzt, die nachfolgend als Zentren einer Voronoi-Zerlegung dienten (ImageJ-Methode Voronoi; Abbildung 2B). Diese Teilflächen wurden vermessen und ihre Flächengröße als Variable `areaVoronoi` in die Gewässerdatenbank den entsprechenden Stützpunkten zugeordnet (siehe Tabelle 3). Zur Ableitung der EZG wurden alle Voronoi-Teilflächen auf der Fließstrecke zwischen einer Messstelle und der zugehörigen Quelle identifiziert und aggregiert. Die äußeren Stützpunkte der aggregierten EZG wurden mit Angabe der x- und y-Koordinaten in einer Ergebnistabelle abgespeichert (Abbildung 7, rechte Grafik). Die Stützpunkte der ermittelten EZG wurden nachfolgend in ArcGIS eingelesen und Polygon-Shapes erstellt. Für die Quantifizierung der Landnutzung innerhalb des EZG jeder MZB-Messstelle wurde der prozentuale Anteil der landwirtschaftlichen Fläche ermittelt (Tabelle 4). Durch Kombination der Informationen zum Anteil landwirtschaftlicher Fläche und zur Größe des EZG konnte den Ländern in Kap. 6.1 geeignete MZB-Stellen zur Auswahl für das Teilvorhaben III zur Verfügung gestellt werden.

Abbildung 7 Schematische Darstellung der Ableitung von Einzugsgebieten



Links: Gewässernetz der Aller als Beispielseinzugsgebiet, Mitte: Einteilung der Gesamtfläche in Einzelflächen entlang des Gewässernetzes mithilfe der ImageJ-Methode Voronoi. Der Außenbereich der Aller ist schwarz gesetzt. Die Größen der Teilflächen wurden in der Gewässerdatenbank gesammelt. Rechts: Lage der abgeleiteten Teileinzugsgebiete an allen MZB-Messstellen der Aller. Die Teileinzugsgebiete der MZB-Messstellen ergeben sich durch Aggregieren aller Voronoi-Teilflächen im Oberlauf.

Datenquelle: Projektdaten

## 2.3 Weiterentwicklung des SPEAR-Index unter Berücksichtigung von Refugien

Wie bereits mehrfach gezeigt, werden PSM-Belastungen von Fließgewässern vergleichsweise trennscharf durch den SPEAR-Index angezeigt (Liess et al. 2008, Liess and von der Ohe 2005). Allerdings ist seit Entwicklung und erster Anwendung des SPEAR-Index bekannt, dass Refugien im Oberlauf einer Probestelle den SPEAR-Wert signifikant erhöhen (Liess and von der Ohe 2005, Orlinskiy et al. 2015). Es wird vermutet, dass von unberührten Refugien eine fortlaufende Wiederbesiedlung und damit ökologische Erholung der Nahumgebung ausgeht. Aufgrund dieses Sachverhalts wurde bisher für die Berechnung des SPEAR-Index empfohlen, die Information zu Refugien zu berücksichtigen (SPEAR-Calculator, Version 0.10.0). In der Praxis erschwerte die Erfordernis dieser Zusatzinformation allerdings die

Berechnung des SPEAR-Index, da in vielen Fällen die Einteilung von Messstellen in ‚mit‘ und ‚ohne Refugien‘ nicht eindeutig war oder dem Nutzer Informationen zur Landnutzung nicht vorlagen. Ziel der folgenden Analysen war es, die Anwendung des SPEAR-Index hinsichtlich des Vorhandenseins von Refugien zu vereinfachen. Dafür wurden im Rahmen dieses Projekts in einem ersten Schritt Refugien charakterisiert sowie Refugienarten identifiziert, anschließend konnte eine Anpassung des SPEAR-Index erfolgen. Die Analysen sind im Detail dargestellt in Knillmann et al. (2018).

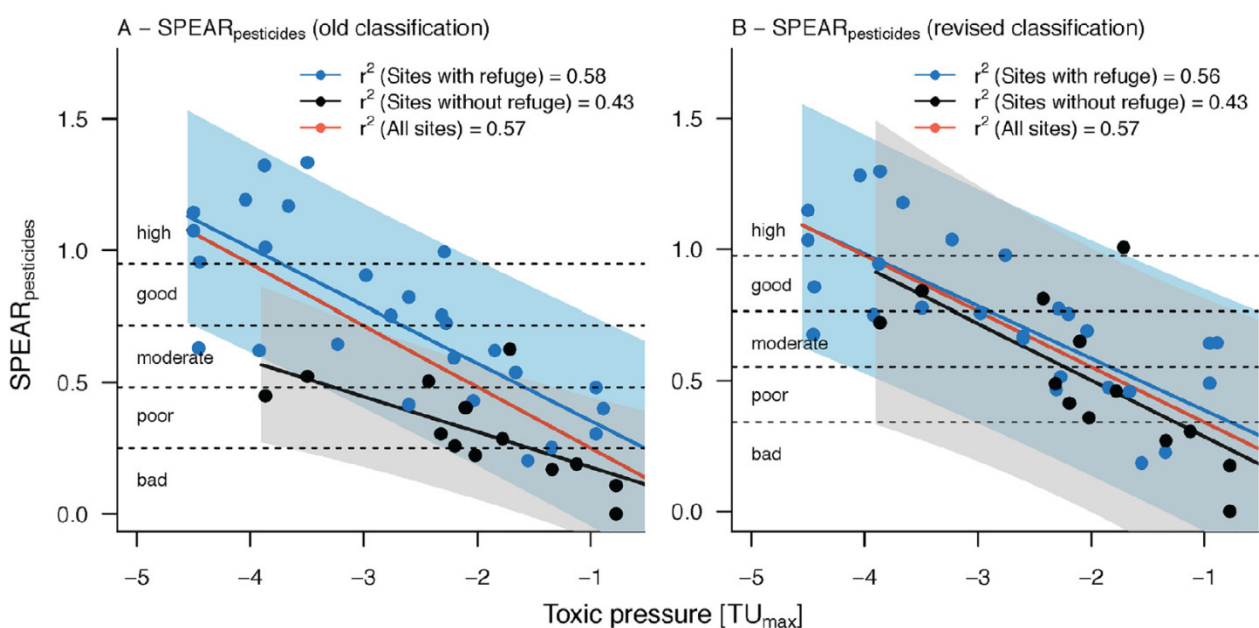
Die Datenanalysen im Rahmen dieses Projektes erfolgten auf Basis von drei UFZ-eigenen Freilandkampagnen, die im Zeitraum 1998 bis 2013 mit detaillierter Erfassung der PSM-Belastung und der MZB-Gemeinschaftsstruktur in der Harzregion Mitteldeutschlands durchgeführt worden waren. Das PSM-Monitoring wurde mittels ereignisgesteuerter Beprobung durchgeführt, um die Maximalbelastungen durch PSM-Wirkstoffe zu erfassen (Liess et al. 1999, Liess and von der Ohe 2005). An einigen Messstellen der Freilandkampagne II und III konnte aufgrund von Hochwasser keine ereignisgesteuerte Beprobung stattfinden, die PSM-Belastung wurde daher durch Passivsammler quantifiziert. Die Passivsammler, die in beiden Freilandkampagnen parallel eingesetzt worden waren, lieferten zeitgewichtete Durchschnittskonzentrationen, die durch Korrekturfaktoren in vergleichbare Maximalkonzentrationen umgerechnet werden konnten (Münze et al. 2015, Schäfer et al. 2008a). Das MZB-Monitoring wurde in allen drei Freilandkampagnen in monatlichen Intervallen durchgeführt. Es umfasste in den Jahren 1998 bis 2000 die Monate April bis Juli (Freilandkampagne I), im Jahr 2013 die Monate Mai bis Juli (Freilandkampagne II) und 2014 die Monate März bis Juli (Freilandkampagne III). Taxa aus den Ordnungen Ephemeroptera, Plecoptera und Trichoptera (EPT) sowie Gammariden wurden in den Freilandkampagnen I und III bis zur Artebene identifiziert, ansonsten fand die Bestimmung auf Familienebene statt. Für die Freilandkampagne II wurden Taxa der Familien Goeridae und Limnephilidae nachträglich bis zur Artebene bestimmt, da die Analysen gezeigt hatten, dass einige Gattungen dieser Familien zu den Refugientaxa zählten. Refugientaxa definieren sich dadurch, dass sie zum einen häufig an Messstellen in Refugiennähe vorkommen, zum anderen ebenfalls an Standorten mit hoher PSM-Belastung (Toxizitäten mit  $\log TU_{\max} > -2$ ).

Auf Basis des beschriebenen Datensatzes mit insgesamt 41 Standorten in Mitteldeutschland wurden elf Refugientaxa identifiziert, die unabhängig von der Pestizidbelastung nur unterhalb von Refugien beobachtet werden konnten. Refugien wurden in dieser Analyse definiert als (i) bewaldete Stromabschnitte, (ii) mit einer Mindestgröße von 100 m Breite und 300 m Länge (Orlinskiy et al. 2015) und (iii) einer mindestens doppelten Länge im Vergleich zu sämtlichen Flussabschnitten mit landwirtschaftlicher Flächennutzung im weiteren Oberlauf. Als ökologische Reichweite von Refugien in Fließrichtung wurde eine maximale Entfernung von 10 km festgelegt. Diese relativ große Entfernung wurde aufgrund der Tatsache festgelegt, dass die meisten aquatischen Stadien des MZB vorzugsweise stromabwärts driften (Bailey 1966, Elliott 1971).

Die elf identifizierten Refugientaxa gehören zu den Ordnungen Ephemeroptera (Ephemerellidae, Ephemeridae, Leptophlebiidae), Plecoptera (Nemouridae), Trichoptera (*Anabolia nervosa*, *Ironoquia dubia*, *Silo sp.*, Leptoceridae, Sericostomatidae), Diptera (Tabanidae) sowie Seriata (Dendrocoelidae). Alle Refugientaxa zeichnen sich durch eine mittlere bis gute Fähigkeit zur Fortbewegung/Migration aus, was generell eine relativ schnelle Wiederbesiedlung von nahegelegenen Standorten ermöglicht. Die gute Fortbewegung wird durch unterschiedliche Arteigenschaften wie passive Drift, aktive Fortbewegung (Schwimmen, Krabbeln) und/oder Flugfähigkeit im adulten Insektenstadium ermöglicht. Darüber hinaus sind die identifizierten Refugientaxa durch Arteigenschaften charakterisiert, die ein Überleben in Phasen nicht-optimaler Umgebungsbedingungen ermöglichen. Beispielsweise können Refugientaxa wie *Sericostoma flavicorne/personatum*, *Ironoquia dubia*, *Serratella ignita*, *Paraleptophlebia submarginata* und *Habrophlebia lauta/fusca* auch in temporären Gewässern überleben. Zu diesen Merkmalen gehören eine asynchrone Entwicklung, überdauernde Ei- oder Larvenstadien sowie imaginale Diapause. Eine detaillierte Liste aller identifizierter Artnamen sowie der ökologischen Merkmale findet sich bei Knillmann et al. (2018).

Um den Einfluss von Refugientaxa auf den SPEAR-Index zu beurteilen, wurden die SPEAR-Werte in zwei Varianten berechnet. In einem ersten Schritt wurde für alle Probestellen der herkömmliche SPEAR-Wert ohne Berücksichtigung von Refugientaxa bestimmt („SPEAR - alte Klassifikation“). In einem zweiten Schritt wurden sämtliche Refugientaxa als unempfindlich gegenüber PSM eingestuft und damit die neuen SPEAR-Werte berechnet („SPEAR - neue Klassifikation“). Für die SPEAR-Berechnung wurde der frei verfügbare SPEAR-Calculator (Version 0.10.0) verwendet. Aufgrund der Neuklassifizierung der Refugientaxa im SPEAR-Calculator änderten sich die mittleren SPEAR-Werte an den Referenzstellen. Um bei einem Vergleich beider SPEAR-Varianten diese systematische Verschiebung der Werte zu berücksichtigen, wurden die SPEAR-Werte jeweils als Abweichung zum mittleren SPEAR-Wert an den Referenzstellen normiert.

Abbildung 8 Die SPEAR-Werte in Bezug auf die gemessene PSM-Belastung während und kurzfristig nach Kontamination.



Linke Abbildung: SPEAR-Werte nach alter Klassifikation ohne Berücksichtigung der Refugientaxa. Rechte Abbildung: SPEAR-Werte nach Neuklassifizierung der Refugientaxa. X-Achse: Toxizität der PSM-Belastung als  $\log TU_{max}$ . Y-Achse: SPEAR-Index zur Abschätzung der ökologischen Qualität der Probestellen hinsichtlich einer Beeinträchtigung durch PSM. Die linearen Regressionen für Standorte mit Refugien (blaue Symbole), ohne Refugien (schwarze Symbole) im Oberlauf sind mit Regressionsgeraden, Konfidenzintervall (Level = 0,9) und Regressionskoeffizienten  $r^2$  angegeben. Die lineare Regression über alle Standorte ist in rot eingetragen. Ebenfalls sind fünf SPEAR-Klassen definiert, die den ökologischen Status im Hinblick auf PSM-Belastung widerspiegeln. Die Klassengrenzen basieren auf der Toxizität der gemessenen PSM-Belastung (angegeben als  $\log TU_{max}$ ;  $\leq -4$ ,  $> -4$  und  $\leq -3$ ,  $> -3$  und  $\leq -2$ ,  $> -2$  und  $\leq -1$ ,  $> -1$ ).

Bildquelle: Knillmann et al. (2018)

Die beiden SPEAR-Varianten mit alter und neuer Klassifikation der Refugientaxa wurden mittels multipler Regressionen verglichen (Abbildung 9, Tabelle 5). Mit der herkömmlichen Variante ‚SPEAR – alte Klassifikation‘ wurde im vorliegenden Datensatz die Gemeinschaftsstruktur hauptsächlich durch die Toxizität der PSM-Belastung erklärt ( $\log TU_{max}$ ; erklärte Varianz, EV = 49,12 %). Darüber hinaus wurde die Gemeinschaftsstruktur durch im Oberlauf vorkommenden Refugien (EV = 23,39 %), von der Gewässerbreite (EV = 37,56 %) und von der Hydromorphologischen Degradation (EV = 27,92 %) beeinflusst. Mit der neuen Variante ‚SPEAR – neue Klassifikation‘ wurde die Gemeinschaftsstruktur allein durch die Toxizität der PSM-Belastung erklärt ( $\log TU_{max}$ ; EV = 54,83 %). Das Vorhandensein von Refugien hatten keinen erklärenden Einfluss auf das Regressionsergebnis und von weiteren getesteten Umweltvariablen erklärte nur die Hydromorphologische Degradation einen Teil der Varianz

(EV=14,83 %). Daraus lässt sich schließen, dass durch die Umklassifizierung der Refugientaxa der SPEAR-Index die PSM-Belastungen spezifischer wiedergibt und sich der angezeigte Einfluss von Refugien auf die ökologische Qualität einer Messstelle deutlich vermindert hat.

Zur Analyse von Querempfindlichkeiten wurden vergleichende Regressionsanalysen für zwei weitere Bioindikatoren, die relative Abundanz der Ephemeroptera-, Plecoptera und Trichoptera-Taxa (EPT%) und den Saprobienindex durchgeführt (siehe Tabelle 3). Die erklärte Varianz bezüglich der Toxizität an einer Messstelle ( $\log TU_{\max}$ ) war für beide Bioindikatoren geringer und lag für EPT% bei 38,27 % sowie für den Saprobienindex bei 30,93 %. Die Querempfindlichkeit beider Bioindikatoren zu anderen Umweltvariablen wurde ebenfalls analysiert und zeigte, dass die EPT% von der Gewässerbreite (28,99 %) und dem pH-Wert (4,21 %) abhängt, während der Saprobienindex nur von der Gewässerbreite (23,84 %) beeinflusst wird.

Tabelle 5 Die Indikationsleistung des SPEAR-Index auf Basis der alten und der neuen Klassifikation im Vergleich zu den Bioindikatoren Ephemeroptera-, Plecoptera und Trichoptera-Taxa (EPT%) und Saprobienindex (SI)

Umweltvariable	SPEAR-Index Alte Klassifizierung EV [%]	SPEAR-Index Neue Klassifizierung EV [%]	EPT% EV [%]	Saprobien- index EV [%]
Gesamtmodell	75	60	57	59
Toxizität [ $\log TU_{\max}$ ]	49,12	54,83	38,27	30,93
Refugienbereiche [ja/nein]	23,39	-	-	-
Breite des Gewässerbettes [cm]	37,56	-	28,99	23,84
Hydromorphologische Degradation	27,92	14,83	-	-
pH-Wert	-	-	4,21	-

Der Zusammenhang zwischen SPEAR-Index und PSM-Toxizität sowie weiteren Umweltparametern an einer Probestelle wird durch die Erklärte Varianz (EV) beurteilt (Software R, Version 3.3.2, Paket relaimpo, Metrik "first"; Grömping 2006).

## 2.4 Anwendung des SPEAR-Index zur ökologischen Bewertung kleiner Fließgewässer

### 2.4.1 Selektion von Referenzstellen

Der im Rahmen des ersten Teilvorhabens erhobene MZB-Datensatz umfasst 14.203 Messstellen. Für die Selektion der Referenzstellen reduziert sich die Anzahl der Messstellen aufgrund der folgenden Bearbeitungsschritte. In einem ersten Schritt wurde der Fließgewässertyp zugeordnet (Datenquelle: verbleibende Anzahl der Messstellen:  $N = 13.298$ ). Die nicht zuordenbaren Messstellen lagen nicht am Gewässernetz des Digitalen Landschaftsmodells DLM 1000 (AdV 2010a), sondern an sehr kleinen Nebenflüssen oder Gräben. Messstellen an Kanälen wurden ebenfalls ausgeschlossen, da keine Fließrichtung im DLM1000 hinterlegt war ( $N = 13.203$  Stellen). Die Entfernung zwischen Messstelle und Gewässernetz wurde auf maximal 50 m festgelegt, da bei größeren Entfernungen ebenfalls fehlerhafte Zuordnungen des Fließgewässertyps vorliegen können ( $N = 10.512$  Stellen). Die maximale Quelldistanz wurde auf 100 km begrenzt, um sehr große Fließgewässer mit anzunehmender PSM-Belastung aus den Analysen auszuschließen ( $N = 10.026$  Messstellen). Da an Referenzstellen von einer Biodiversität von mehr als 10 Taxa auszugehen ist, wurden Stellen mit einer Taxaanzahl von kleiner als 10 ebenfalls von den Analysen ausgeschlossen ( $N = 9.636$  Stellen). Im LAWA-Bericht zur ‚Validation der Fließge-

wässertypologie Deutschlands' wurde für die Selektion von Referenzstellen ein vergleichbares Kriterium von mindestens 10 Gattungen aus den Gruppen Mollusca, Ephemeroptera, Odonata, Plecoptera, Coleoptera und Trichoptera gewählt (Haase et al. 2004).

Für die Selektion der Referenzstellen wurde die Landnutzung im Nahbereich der Fließgewässer quantifiziert. Berücksichtigt wurden die prozentualen Flächenanteile von Landwirtschaft, urbanen Flächen, Grünland und Wald (siehe Kap. 2.2.3). MZB-Messstellen mit einem Flächenanteil von mehr als 20 % nicht quantifizierter Landnutzung wurden ausgeschlossen, um den Einfluss abweichender Faktoren zu minimieren (N = 8898 Stellen). Für die verbleibenden 8898 Stellen wurden die folgenden landschaftlichen Selektionskriterien auf den Nahbereich von 3 km im Oberlauf der Messstelle angewendet:

- ▶ Anteil Landwirtschaft  $\leq 5$  %,
- ▶ Anteil urbane Landnutzung = 0 %,
- ▶ Anteil Grünfläche  $\geq 10$  %,
- ▶ Anteil Naturschutzgebiet im Tiefland  $\geq 10$  %.

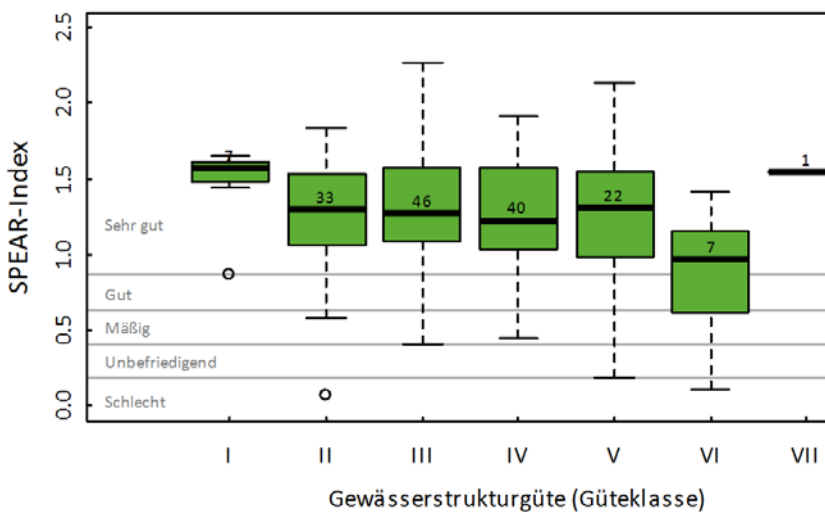
Die Einschränkungen bzgl. der landwirtschaftlichen und urbanen Nutzung wurden stringent gewählt, um Messstellen, an denen mit einiger Wahrscheinlichkeit ein PSM-Eintrag durch diffuse oder Punktquellen stattfindet, möglichst auszuschließen. Mit der Vorgabe eines Grünflächenanteils von mindestens 10 % wurden Messstellen in den Alpen und dem Alpenvorland sowie Mittelgebirge ausgeschlossen, die über weitausgedehnte, geschlossene Waldflächen im Oberlauf verfügen. Diese Stellen weisen, trotz Anpassungen des SPEAR-Index (siehe Kap. 2.3), vergleichsweise signifikant höhere SPEAR-Werte auf (Freiheitsgrad = 82,  $p < 0,001$ ). Mit dieser Einschränkung setzt die nachfolgende Analyse den Schwerpunkt auf Referenzstellen in der Kulturlandschaft und gewährleistet eine bessere Vergleichbarkeit zwischen den verschiedenen Ökoregionen, unabhängig vom Waldanteil. Da im Tiefland generell von einer intensiveren menschlichen Überprägung der Landschaft auszugehen ist, wurden hier als Referenzstellen Standorte ausgewählt, die sich innerhalb oder in der Nähe von Naturschutzgebieten befinden (mindestens 10 % Flächenanteil). Nach Anwendung der landschaftlichen Selektionskriterien verblieben 213 Stellen, die für eine erste Analyse zur Strukturgröße verwendet wurden.

#### **2.4.2 Einfluss der Gewässerstrukturgüte auf den SPEAR-Index**

Von den 213 selektierten Stellen lag für 186 Stellen die zusätzliche Information zur Klassifizierung der Gewässerstruktur vor. Um allein die Abhängigkeit des SPEAR-Index von der Strukturgröße zu untersuchen, wurden für die Analyse außerdem zwei Fließgewässertypen ausgeschlossen, auf die der SPEAR-Index generell nicht anwendbar ist (Kap. 0). Dabei handelt es sich um organisch geprägte Bäche und Flüsse (Typ 11 und 12), die sich insbesondere durch eine organische Wasserbeschaffenheit auszeichnen. Durch den Ausschluss der organisch geprägten Bäche und Flüsse reduzierte sich der Datensatz von 186 Stellen auf 156 Stellen.

Die SPEAR-Werte lagen in der Strukturklasse 1 bis 5 im Mittel bei 1,3 ( $\pm 0,03$  Standardfehler SE) und zeigten keinen signifikanten Einfluss durch die Gewässerstruktur (Abbildung 9; Einfaktorielle Varianzanalyse, Freiheitsgrad = 143,  $r^2 = 0,01$ ,  $p = 0,7$ ). In der Strukturklasse 6 sinkt der mittlere SPEAR-Wert auf 0,86 ( $\pm 0,17$  SE), unterscheidet sich allerdings nicht signifikant vom SPEAR-Wert in den aggregierten Klassen 1 bis 5 (t-Test; SPEAR-Werte der Strukturklasse 1-5 vs. Strukturklasse 6; FG = 6,5,  $p = 0,06$ ). Für eine abschließende Bewertung der Wechselwirkung zwischen SPEAR-Werten und einer sehr stark veränderten Gewässerstruktur (Klasse 6) wären weitere Daten wünschenswert. Für die Strukturklasse 7 lag im Datensatz nur eine Messstelle vor, die Anwendbarkeit des SPEAR-Index auf diese Klasse ließ sich daher nicht beurteilen.

Abbildung 9 Abhängigkeit des SPEAR-Index von der Gewässerstrukturgüte



Die Anzahl der vorliegenden Messstellen je Strukturklasse ist als Zahl oberhalb des Medians angegeben. Die fünf SPEAR-Klassen, die den ökologischen Status im Hinblick auf PSM-Belastung widerspiegeln (sehr gut bis schlecht), sind im Hintergrund als Linien abgegrenzt. Zur Ableitung der Klassengrenzen siehe Knillmann et al. (2018).

Datenquelle: Daten der Bundesländer abgefragt von Frau Lena Reiber im Rahmen ihrer Doktorarbeit am UFZ, Stand 2010-2015, vom LUBW (BW), LfU (BY), HLNUG (HE), LUNG (MV), NLWKN (NI), LANUV (NW), LfU (RP), LLUR (SH), LfULG (SN), LHW (ST), TLUG (TH)

Aus dem oben dargestellten Vergleich lassen sich die folgenden Anwendungsgrenzen für den Einsatz des SPEAR-Index ableiten (Tabelle 6). Für die Strukturgüte der Klassen 1 bis 5 konnte kein signifikanter Einfluss auf die ökologische Qualität festgestellt werden und der SPEAR-Index ist demzufolge uneingeschränkt anwendbar. Bei Strukturgüte 6 und 7 kann auf Basis des vorliegenden Datensatzes die Anwendbarkeit des SPEAR-Indexes nicht eindeutig geklärt werden. Für eine abschließende Beurteilung wären weitere Daten notwendig. Für die folgenden Analysen werden daher Referenzstellen der Strukturklasse 6 ausgeschlossen. Hierdurch reduziert sich die Anzahl der geeigneten Referenzstellen von 213 auf 195.

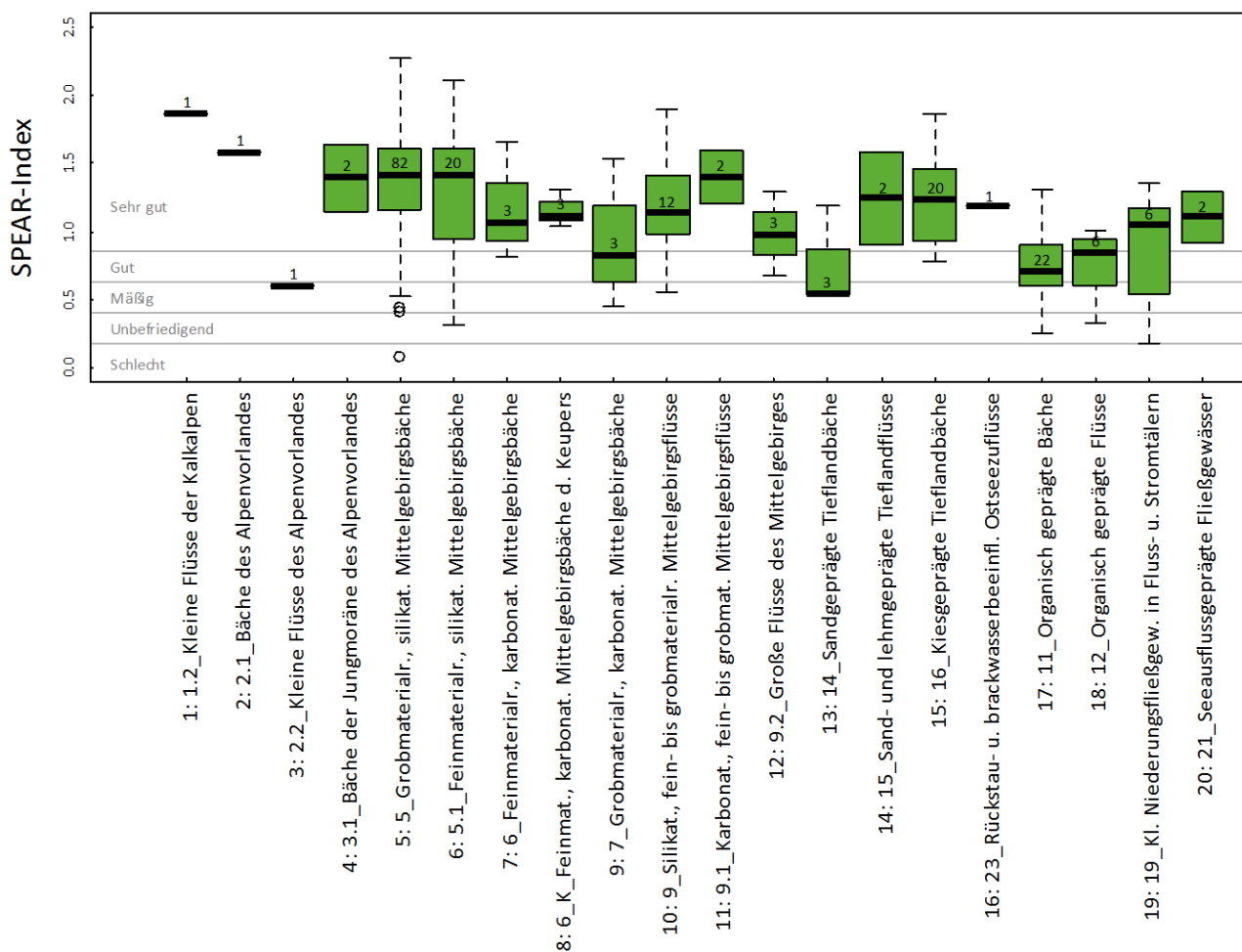
Tabelle 6 Anwendungsgrenzen des SPEAR-Index zur Gewässerstruktur

Strukturklasse	Grad der Beeinträchtigung	SPEAR-Index – Anwendbarkeit
I	unverändert/naturnah	ja
II	gering verändert/bedingt naturnah	ja
III	mäßig verändert/mäßig beeinträchtigt	ja
IV	deutlich verändert/deutlich beeinträchtigt	ja
V	stark verändert/merklich beeinträchtigt	ja
VI	sehr stark verändert/stark geschädigt	wahrscheinlich ja, weitere Datenerhebungen notwendig
VII	vollständig verändert/übermäßig geschädigt	fraglich, nur ein Datensatz vorhanden, weitere Datenerhebungen notwendig

### 2.4.3 Einfluss des Fließgewässertyps auf den SPEAR-Index

Durch die Anwendung der oben beschriebenen Auswahlkriterien hinsichtlich Landnutzung (Kap. 2.4.1) und Gewässerstrukturgüte (Kap. 2.4.2, Ausschluss der Strukturklassen 6 und 7) reduziert sich der Datensatz von 14.203 auf 195 Referenzstellen. Abbildung 10 zeigt für die ausgewählten Referenzstellen die Verteilung der SPEAR-Werte in Abhängigkeit vom Fließgewässertyp. Die SPEAR-Werte betragen im Mittel 1,2 ( $\pm 0,03$  SE), wobei 89 % der Werte innerhalb der SPEAR-Klasse ‚Gut‘ bis ‚Sehr gut‘ liegen. Allerdings wird ersichtlich, dass die ausgewählten 195 Referenzstellen nicht ausreichend für die statistische Beurteilung der insgesamt 27 Fließgewässertypen sind. Verfügbare MZB-Daten liegen lediglich für 20 der 27 Fließgewässertypen vor, davon wird nur bei 12 Fließgewässertypen eine Datendichte von mindestens drei MZB-Stellen erreicht.

Abbildung 10 Abhängigkeit des SPEAR-Index vom Fließgewässertyp



Die Anzahl von Messstellen für den jeweiligen Fließgewässertyp ist als Zahl oberhalb des Medians angegeben. Für die insgesamt 27 Fließgewässertypen Deutschlands sind im Referenzdatensatz für 20 Fließgewässertypen Informationen vorhanden, bei nur 12 Fließgewässertypen mit einer Datendichte von mindestens 3 Messstellen.

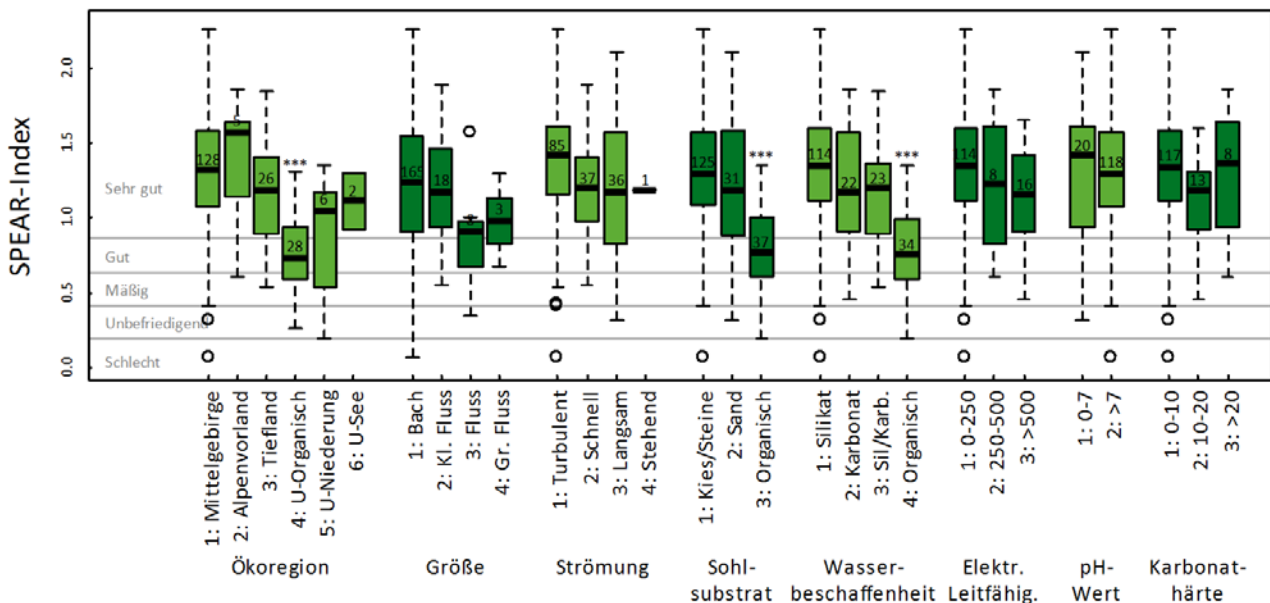
Datenquelle: Projektdaten

Um dennoch für möglichst viele Fließgewässertypen eine Aussage zur Anwendbarkeit des SPEAR-Index treffen zu können, wurden die SPEAR-Werte hinsichtlich der wichtigsten Charakteristika der Fließgewässertypen verglichen. Wie Abbildung 11 zeigt, umfasst diese Analyse acht Einzelvergleiche zur Ökoregion, Größe der Fließgewässer, Strömungsgeschwindigkeit, Beschaffenheit des Sohlsubstrats, Wasserbeschaffenheit, elektrischer Leitfähigkeit, pH-Wert sowie Karbonathärte. Für jeden Einzelvergleich wird eine einfaktorische Varianzanalyse mit anschließendem Post-hoc-Test (Dunnett-Test,



d.h. Bestimmung signifikanter Unterschiede zwischen den Mittelwerten einer einzelnen Referenzgruppe und allen weiteren Gruppen) durchgeführt. Dabei wurden in jedem Einzelvergleich die SPEAR-Werte der ersten Gruppe als Referenzgruppe gesetzt. Um einen möglichst konservativen Vergleich der Mittelwerte zu ermöglichen, sollte die Referenzgruppe im Einzelvergleich eine Datendichte von mindestens 20 Messstellen umfassen. Dies erforderte für den Einzelvergleich zur Ökoregion die Festlegung des ‚Mittelgebirges‘ als Referenzgruppe. Unterscheidet sich der mittlere SPEAR-Wert weiterer Gruppen signifikant von dieser ersten Referenzgruppe, so ist der signifikante Unterschied mit Sternchen über dem Boxplot markiert (\* $p \leq 0,05$ , \*\* $p \leq 0,01$ , \*\*\* $p \leq 0,001$ ).

Abbildung 11 Abhängigkeit des SPEAR-Index von Charakteristika der Fließgewässertypen



Auf Basis der vorliegenden MZB-Daten der ausgewählten Referenzstellen wurden acht Einzelvergleiche zu Charakteristika der Fließgewässertypen durchgeführt, dargestellt als Boxplot-Gruppe mit jeweils eigener Farbe. Die Anzahl von Messstellen für die jeweilige Gruppierung ist als Zahl oberhalb des Medians angegeben. Die fünf SPEAR-Klassen, die den ökologischen Status im Hinblick auf PSM-Belastung widerspiegeln (sehr gut bis schlecht), sind im Hintergrund als Linien abgegrenzt. Zur Ableitung der Klassengrenzen siehe Knillmann et al. (2018). Signifikante Unterschiede sind mit Sternchen markiert (\* $p \leq 0,05$ , \*\* $p \leq 0,01$ , \*\*\* $p \leq 0,001$ ).

Datenquelle: Projektdaten

In einem ersten Vergleich wurden die SPEAR-Werte der verschiedenen Ökoregionen verglichen. Die Faktorstufe Mittelgebirge mit dem höchsten SPEAR-Wert und der größten Datendichte ( $N=128$ ) wurde an erste Stelle gesetzt, um möglichst konservativ auf signifikante Unterschiede zu testen. Wie in Abbildung 11 zu sehen, unterschieden sich die SPEAR-Werte des Mittelgebirges nicht signifikant von den Werten der Regionen ‚Alpen‘ und ‚Alpenvorland‘ sowie ‚Tiefland‘. Bei den von der Ökoregion unabhängigen Fließgewässern wurden lediglich ‚Organisch geprägte Bäche‘ sowie ‚Organisch geprägte Flüsse‘ zusammengefasst (Typ 11 und 12), weitere Gewässertypen wurden aufgrund ihrer Verschiedenheit getrennt behandelt. Die zusammengefassten ‚Organisch geprägten Fließgewässer‘ (U-Organisch; Typ 11 und 12) wiesen im Vergleich zum Mittelgebirge signifikant niedrigere SPEAR-Werte auf ( $p \leq 0,001$ ). Keinen Unterschied zum SPEAR-Wert des Mittelgebirges zeigten die Werte der ‚Kleinen Niederungsfließgewässer in Fluss- und Stromtälern‘ (U-Niederung; Typ 19) sowie der ‚Seeausflussgeprägten Fließgewässer‘ (U-See; Typ 21), wobei hier zur Beurteilung nur 6 bzw. 2 MZB-Messstellen vorlagen und eine Erweiterung des Datensatzes wünschenswert wäre. In den weiteren Einzelvergleichen bestätigte sich, dass eine organische Prägung der ‚Wasserbeschaffenheit‘ sowie des ‚Sohlsubstrats‘ mit einem reduzierten SPEAR-Wert einhergehen (Abbildung 11, Vergleich 4 und 5). Dabei handelt es sich

allerdings in beiden Gruppierungen um eine fast identische Datengrundlage mit starker Interkorrelation. Weitere Analysen ergaben, dass lediglich eine ‚Organisch geprägte Wasserbeschaffenheit‘ zur Reduzierung der SPEAR-Werte führt. Dies zeigt sich dadurch, dass alle drei MZB-Messstellen mit alleinigem ‚Organisch geprägtem Sohlsubstrat‘ über einen hohen SPEAR-Wert von 1,3 verfügen (1 MZB-Stelle Typ 23 sowie 2 MZB-Stellen Typ 21). Daher wird für die folgende Gesamtbeurteilung das Charakteristikum des ‚Organisch geprägten Sohlsubstrats‘ nicht weiter berücksichtigt. In allen weiteren Einzelvergleichen zu Größe, Strömung, elektrischer Leitfähigkeit, pH-Wert und Karbonathärte der Fließgewässer wurden keine signifikanten Abweichungen der mittleren SPEAR-Werte zwischen den Gruppen festgestellt.

Die Ergebnisse der Einzelvergleiche sind in Abbildung 10 und in Tabelle 7 dargestellt und bilden die Grundlage für die folgende Gesamtbeurteilung zur Anwendbarkeit des SPEAR-Index. Signifikante Unterschiede der mittleren SPEAR-Werte wurden in den Einzelvergleichen zu ‚Ökoregion‘ und ‚Wasserbeschaffenheit‘ festgestellt. Damit tragen ‚Organisch geprägte Bäche‘ und ‚Organisch geprägte Flüsse‘ zweifach zu signifikanten Unterschieden der mittleren SPEAR-Werte bei. Basierend auf diesen Ergebnissen ist der SPEAR-Index anwendbar auf alle Fließgewässertypen, ausgenommen ‚Organisch geprägt Bäche‘ (Typ 11) und ‚Organisch geprägte Flüsse‘ (Typ 12). Darüberhinaus ist anzumerken, dass der mittlere SPEAR-Wert in Fließgewässern mit großflächig geschlossenen Waldgebieten, wie dies in einigen Bereichen der Mittelgebirge und der Alpenregion der Fall sein kann, höchst signifikant erhöht ist (Freiheitsgrad = 82,  $p < 0,001$ , siehe Kap. 2.4.1). Damit ist in diesen Waldgebieten die übliche Sensitivität des SPEAR-Index gegenüber geringsten PSM-Belastungen wahrscheinlich nicht mehr gewährleistet. Allerdings ist davon auszugehen, dass einmalig hohe PSM-Belastungen auch hier angezeigt werden können (Zwick 1992).

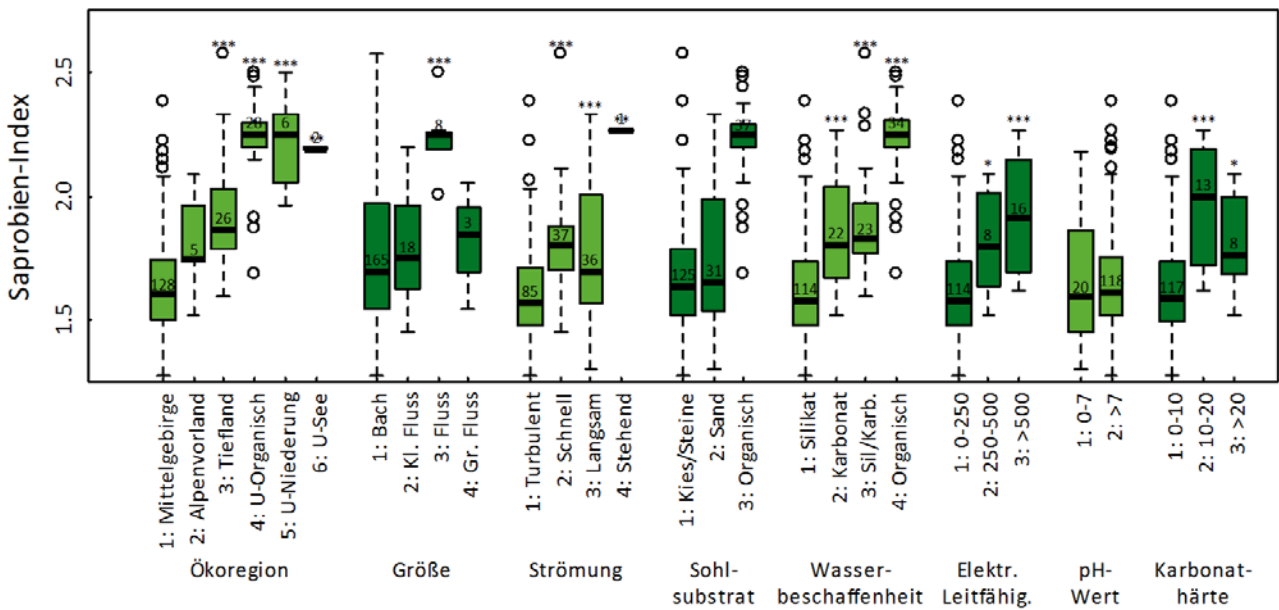
Zum Vergleich wurden obige Analysen für zwei weitere Bioindikatoren wiederholt, dem Saprobienindex (SI) (Kolkwitz and Marsson 1909) und den Anteil von EPT-Arten (EPT%). Übereinstimmend mit dem SPEAR-Index wurde für beide Bioindikatoren festgestellt, dass eine organische Prägung der Wasserbeschaffenheit die ökologische Qualität der MZB-Gemeinschaft verringert. Damit ergibt sich auch für SI und EPT%, dass die Index-Werte bei ‚Organisch geprägten Fließgewässern‘ (Typ 11 und 12) von denen für die Fließgewässer der Mittelgebirge abweichen. Allerdings wurden im Vergleich zum SPEAR-Index für beide Bioindikatoren noch weitere Gruppenunterschiede festgestellt. Beim SI unterschieden sich die Indexwerte auch bei Mittelgebirge und Tiefland und sämtlichen anderen Ökoregion unabhängigen Fließgewässertypen. Entsprechend zeigten auch weitere Einzelvergleiche anderer Charakteristika Unterschiede an. Dazu zählten die Vergleiche zur Größe des Fließgewässers, zur Strömungsgeschwindigkeit, zum Sohlsubstrat, zur Wasserbeschaffenheit, elektrischen Leitfähigkeit und Karbonathärte. Auch beim EPT% wurden unterschiedliche Index-Werte für Fließgewässer der Mittelgebirge und des Tieflands festgestellt. Einzelvergleiche zeigten außerdem signifikante Unterschiede bei der Größe des Fließgewässers. Daraus lässt sich schließen, dass beide Bioindikatoren, insbesondere der SI, stärker als der SPEAR-Index durch ihre allgemeine Umgebung beeinflusst werden, was bei der ökologischen Bewertung einer Messstelle eine entsprechende Differenzierung hinsichtlich des Fließgewässertyps notwendig macht.

Tabelle 7 Anwendbarkeit des SPEAR-Index in Abhängigkeit vom Fließgewässertyp basierend auf den Ergebnissen der Einzelvergleiche in Abbildung 11

Nr	Typ	Öko	Grö	Str	Soh	Was	SPEAR-Index – Anwendbarkeit
1.1	Bäche der Kalkalpen	2	1	1	1	2	Ja
1.2	Kleine Flüsse der Kalkalpen	2	2	1	1	2	Ja
2.1	Bäche des Alpenvorlandes	2	1	3		2	Ja
2.2	Kleine Flüsse des Alpenvorlandes	2	2	3		2	Ja
3.1	Bäche der Jungmoräne des Alpenvorlandes	2	1	1	1	2	Ja
3.2	Kleine Flüsse der Jungmoräne des Alpenvorlandes	2	2	1	1	2	Ja
4	Große Flüsse des Alpenvorlandes	2	4	1	1	2	Ja
5	Grobmat., silikat. Mittelgebirgsbäche	1	1	1	1	1	Ja
5.1	Feinmat., silikat. Mittelgebirgsbäche	1	1	3	2	1	Ja
6	Feinmat., karbonat. Mittelgebirgsbäche	1	1	3	2	2	Ja
7	Grobmat., karbonat. Mittelgebirgsbäche	1	1	3	1	2	Ja
9	Silikat., fein- bis grobmat. Mittelgebirgsflüsse	1	2	2	1	1	Ja
9.1	Karbonat., fein- bis grobmat. Mittelgebirgsflüsse	1	2	2	1	2	Ja
9.2	Große Flüsse des Mittelgebirges	1	4	2	1	2	Ja
10	Kiesgeprägte Ströme	1	5	2	1	2	Ja
14	Sandgeprägte Tieflandbäche	3	1	3	2	3	Ja
15	Sand- und lehmgeprägte Tieflandflüsse	3	3	3	2	2	Ja
16	Kiesgeprägte Tieflandbäche	3	1	2	1	3	Ja
17	Kiesgeprägte Tieflandflüsse	3	3	2	2	3	Ja
18	Löss-lehmgeprägte Tieflandbäche	3	1	3	3	2	Ja
20	Sandgeprägte Ströme	3	5	3	2	2	Ja
22	Marschengewässer	3		4	4		Ja
23	Rückstau- bzw. brackwasserbeeinflusste Ostseezuflüsse	3		4	4	2	Ja
11	Organisch geprägte Bäche	4*	1		4	4*	Nein
12	Organisch geprägte Flüsse	4*	3		4	4*	Nein
19	Kleine Niederungsfließgewässer in Fluss- und Stromtälern	5	1		4	4*	Ja
21	Seeausflussgeprägte Fließgewässer	6	2		4		Ja

Dargestellte Einzelvergleiche umfassten Ökoregion (Öko), Größe des Fließgewässers (Grö), Strömungsgeschwindigkeit (Strö), Sohsubstrat (Soh), Wasserbeschaffenheit (Was); Die Nummern bezeichnen die Gruppen der Einzelvergleiche, siehe Beschriftung der Boxplots in Abbildung 11. Gruppen mit statistisch abweichenden SPEAR-Werten sind mit \* markiert (Einfaktorielle Varianzanalyse und anschließender Dunnett-Test). Bei zweifach signifikant abweichenden SPEAR-Werten ist die Anwendbarkeit des SPEAR-Index verneint. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Einzelvergleiche zur elektrischen Leitfähigkeit, zum pH-Wert sowie zur Karbonathärte nicht dargestellt.

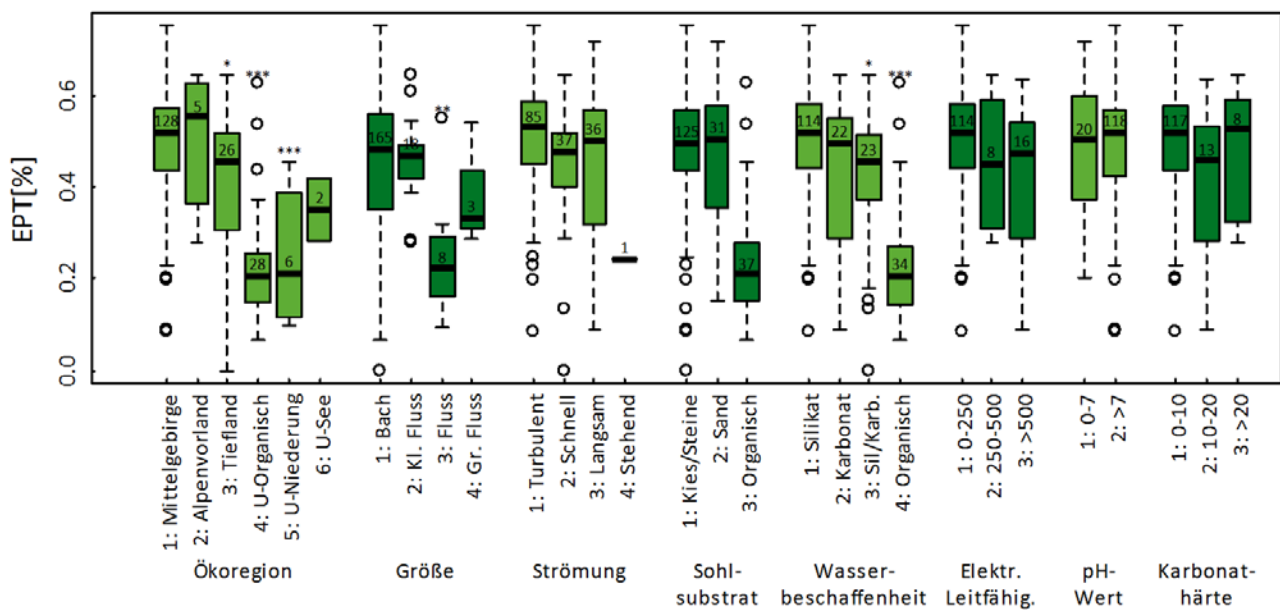
Abbildung 12 Abhängigkeit des Saprobien-Index von Charakteristika der Fließgewässertypen



Auf Basis der vorliegenden MZB-Daten an selektierten Referenzstellen wurden acht Einzelvergleiche zu Charakteristika der Fließgewässertypen durchgeführt, dargestellt als Boxplot-Gruppe mit jeweils eigener Farbe. Die Anzahl von Messstellen für die jeweilige Gruppierung ist als Zahl oberhalb des Medians angegeben. Mittels einfaktorierlicher Varianzanalyse und anschließendem Post-hoc-Test (Dunnett-Test) wurden die mittleren Index-Werte der einzelnen Faktorstufen hinsichtlich signifikanter Unterschiede zur jeweils ersten Faktorstufe untersucht.

Datenquelle: Projektdaten

Abbildung 13 Abhängigkeit des EPT% von Charakteristika der Fließgewässertypen



Für Erläuterungen siehe Abbildung 12

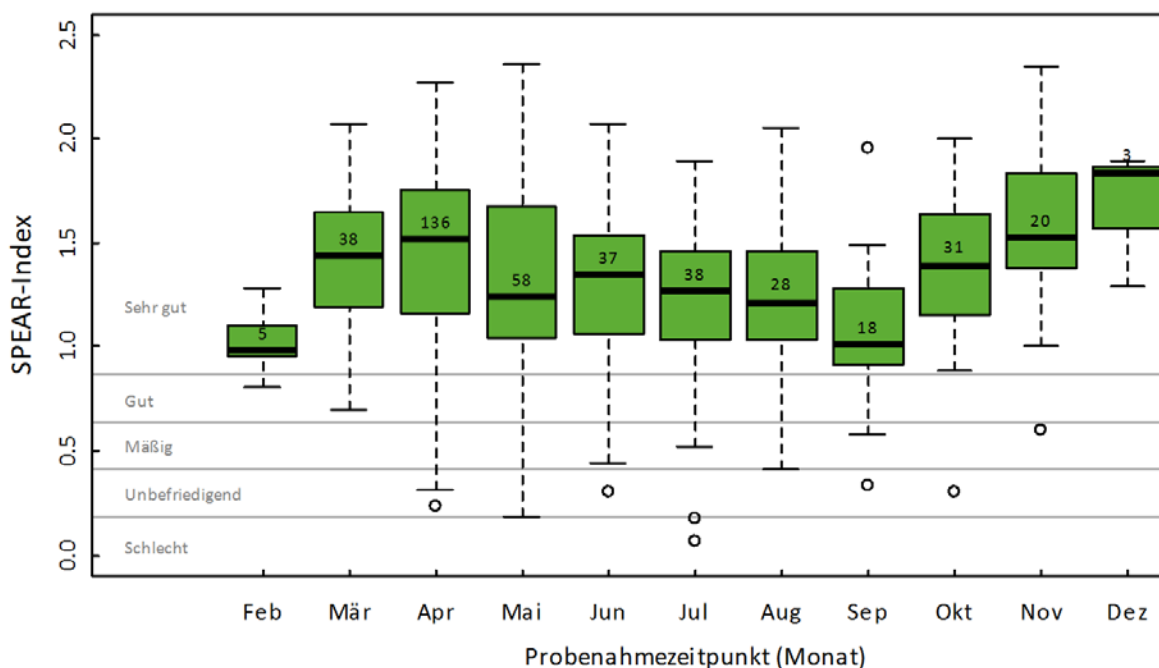
Datenquelle: Projektdaten

#### 2.4.4 Zeitliche Varianz

In der folgenden Analyse sollte untersucht werden, inwiefern die ökologische Qualität der Referenzstellen vom saisonalen Zeitpunkt des Monitorings abhängt. Die bisherigen Analysen zur Abhängigkeit des SPEAR-Index vom Fließgewässertyp basierten auf dem Median des SPEAR-Wertes der ausgewählten Referenzstelle. Um den Einfluss des Probenahmezeitpunktes auf den SPEAR-Index zu untersuchen, wurden für die gleiche Stellenauswahl die einzelnen SPEAR-Werte pro Probenahme berechnet und die Veränderung über die Monate eines Jahres verglichen (Abbildung 14). Wie in Kapitel 2.4.3 dargelegt, wurden hierbei die Daten der ‚Organisch geprägten Bäche und Flüsse‘ (Typ 11 und 12) nicht berücksichtigt.

Wie in Abbildung 14 zu sehen ist ein eindeutiger Trend in den SPEAR-Werten über das Jahr nicht erkennbar. Ein paarweiser t-Test weist einen signifikanten Unterschied lediglich zwischen dem niedrigsten mittleren SPEAR-Wert im September und dem zweithöchsten mittleren SPEAR-Wert im November nach. Dies bedeutet, dass der SPEAR-Index in erster Linie von der Toxizität der PSM-Belastung abhängt, nicht vom saisonalen Zeitpunkt des Monitorings. Daraus kann ebenfalls geschlossen werden, dass der SPEAR-Index insbesondere im Zeitraum hoher PSM-Belastung (Frühjahr April bis Ende Mai) uneingeschränkt anwendbar ist (siehe Kap. 6.5.2).

Abbildung 14 Abhängigkeit des SPEAR-Index vom Zeitpunkt der Probenahme



Datengrundlage bilden die SPEAR-Werte der einzelnen Probenahmen an Stellen mit geringer erwarteter PSM-Belastung (Kap. 2.4.1). Berücksichtigt wurden Fließgewässer einer Gewässerstrukturklasse 1 bis 5 (Kap. 2.4.2). Nicht berücksichtigt wurden ‚Organisch geprägten Bäche und Flüsse‘, auf die der SPEAR-Index nicht anwendbar ist (Kap. 0). Die Anzahl von Messstellen im jeweiligen Monat ist als Zahl oberhalb des Medians angegeben. Für Januar waren keine MZB-Daten vorhanden. Die Anzahl von Probenahmen in den Monaten ist als Zahl oberhalb des Medians angegeben. Mittels einfaktorieller Varianzanalyse und anschließendem Post-hoc-Test (Dunnnett-Test) wurden die mittleren Indexwerte der einzelnen Faktorstufen hinsichtlich signifikanter Unterschiede zur ersten Faktorstufe untersucht. Die fünf SPEAR-Klassen, die den ökologischen Status im Hinblick auf die PSM-Belastung widerspiegeln, sind im Hintergrund als Linien abgegrenzt; Ableitung der Klassengrenzen siehe Knillmann et al. (2018).

Datenquelle: Projektdaten

### 3 Optionen und Randbedingungen für ein repräsentatives Monitoring

Ziel des zweiten Teilprojektes des FuE-Vorhabens ist es, anhand der bisher erhobenen Daten und zusätzlichen Informationen ein Konzept für ein repräsentatives bundesweites Monitoring zu entwickeln, um die Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft in Deutschland durch PSM erfassen zu können. Hierbei sind Messstellen zu beproben, die potentielle Belastungen durch aus Agrarflächen eingetragene PSM aufweisen. Andere Eintragsquellen sollen nach Möglichkeit ausgeschlossen werden, um einen kausalen Zusammenhang zwischen der PSM-Anwendung und der Gewässerbelastung herstellen zu können. In diesem Kapitel werden die Kriterien für eine Auswahl repräsentativer Messstellen, für repräsentative Messzeiträume und für ein repräsentatives Stoffspektrum genauer beschrieben. Zudem wird ein Vergleich verschiedener Probenahmemethoden zur Erfassung der PSM-Belastung bei Regenereignissen durchgeführt.

#### 3.1 Empfehlungen zu repräsentativen Messstellen und -zeiträumen sowie Stoffspektrern

##### 3.1.1 Repräsentative Messstellen

Eines der Ziele des Nationalen Aktionsplan Pflanzenschutz (NAP) (BMELV 2013) ist es, den Einfluss von PSM auf die Umwelt zu quantifizieren. Hierdurch sollen auch neue Erkenntnisse für die PSM-Zulassung generiert werden. Als besonders gefährdet werden in diesem Kontext kleine Fließgewässer in der Agrarlandschaft angesehen. Wie im ersten Teilprojekt schon vorgeschlagen und eingangs in Kapitel 2.1 dargestellt, wurden Messstellen an Bächen mit einem EZG kleiner als 30 km<sup>2</sup>, dessen Anteil an landwirtschaftlicher Fläche 40 % übersteigt, als repräsentativ für die Gruppe der kleinen Fließgewässer der Agrarlandschaft empfohlen. Da neben der PSM-Belastung weitere Stressoren auf die Gewässer einwirken, ist für die Auswahl der Messstellen zudem deren Einfluss zu berücksichtigen. So wird vorgeschlagen, dass die Messstellen im EZG keine oder nur geringe urbane Einflüsse (< 5 % Flächenanteil im EZG, siehe Bericht zu Teilvorhaben 1) aufweisen und Einleitungen von Kläranlagen möglichst ausgeschlossen werden sollen.

Ziel des Monitorings ist es, vor allem diffuse Schadstoffeinträge von landwirtschaftlichen Flächen zu erfassen. Wasserproben aus landwirtschaftlich geprägten Einzugsgebieten, die an Messstellen mit Kläranlageneinfluss entnommen werden, weisen im Vergleich zu Proben aus Gewässern ohne Abwasseranteil eine erhöhte Toxizität auf (Le et al. (2017)). Zwar gelangen über Kläranlagen auch PSM-Wirkstoffe in die Gewässer, z.B. über Hofabläufe oder weil Wirkstoffe auch für die Verwendung in Haus- und Kleingärten bzw. in Biozidprodukten zugelassen sind, allerdings können neue Erkenntnisse bezüglich der Regulatorik von PSM durch eine Beprobung von Messstellen mit Kläranlagen-Einfluss nicht gewonnen werden. Ein weiteres Problem ist die Komplexität bei der Berücksichtigung von Kläranlagen, da der Einfluss einer Kläranlage auf das Gewässer von ihrer Größe und Wirksamkeit sowie dem Grad der Verdünnung des eingeleiteten Abwassers in den Vorfluter abhängt. Würden diese Faktoren nicht berücksichtigt werden, würde dies zu einer hohen Variabilität der Ergebnisse führen, was wiederum die notwendige Stichprobenzahl für die Gewährleistung sicherer Aussagen erhöhen würde. Gegen die Beprobung von Messstellen mit Kläranlageneinfluss spricht darüber hinaus, dass die Bundesländer derzeit ein Kläranlagenmonitoring für ‚Prioritäre Stoffe‘ betreiben und ein Biozid-Monitoring an Kläranlagen in Planung ist. Für die Beprobung von Messstellen mit Kläranlageneinfluss würde sprechen, dass auch vermehrt Biozide gemessen werden könnten und durch die gewonnenen Daten Vergleiche zwischen Messstellen mit und ohne Kläranlageneinfluss möglich wären. Unter Abwägung dieser Argumente wurde vereinbart, nur Messstellen auszuwählen, die möglichst keinen Kläranlageneinfluss aufweisen. Entscheidend ist hierbei das Ziel, neue Erkenntnisse über die Belastung durch die Landwirtschaft für die PSM-Zulassung zu generieren.

### 3.1.1.1 Anzahl der Messstellen

Der NAP schreibt als eines der Ziele für den Schutz von Oberflächengewässern vor, den Belastungszustand der Kleingewässer durch eine repräsentative Stichprobe zu prüfen. Bis zum Jahr 2023 sollen die Maximalwerte beim ereignisbezogenen Monitoring bei 99 % der Proben eines Jahres unterhalb der RAK liegen. Im Vergleich zu bisherigen Monitoringstrategien sind daher die Belastungsspeaks bei Einträgen z.B. nach Regenereignissen zu ermitteln. Wie Szoece et al. (2017) gezeigt haben und in Kapitel 2.1 bereits erläutert wurde, steigt vor allem nach Regenereignissen die PSM-Belastung eines Gewässers stark an (siehe Abbildung 4). Basierend auf den Monitoringdaten, die in den Jahren 2005 bis 2014 an Messstellen mit EZG <30 km<sup>2</sup> und einem Anteil landwirtschaftlicher Fläche >40 % generiert wurden, konnte im Durchschnitt für 0,41 ± 0,34 % der Proben eines Jahres eine Überschreitung der RAK festgestellt werden (siehe Tabelle 8). Die tatsächlichen Belastungen liegen sehr wahrscheinlich höher als beim bisherigen Monitoring, das zumeist unabhängig von Regenereignissen erfolgte. Weitere Gründe können unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften der untersuchten Stoffe sowie länderspezifische Unterschiede in der Analytik sein.

Tabelle 8 Zahl der RAK-Überschreitungen in kleinen Gewässern der Agrarlandschaft in den Jahren 2005 bis 2015

Jahr	N > RAK	N_tot	Anteil > RAK (%)
2005	9	3282	0,27
2006	124	9627	1,29
2007	146	22704	0,64
2008	91	32020	0,28
2009	92	29727	0,31
2010	124	35547	0,35
2011	51	26766	0,19
2012	127	40881	0,31
2013	145	40830	0,36
2014	21	16819	0,12
2015	2	91	2,20

N > RAK: Anzahl der Überschreitungen der RAK-Werte; N\_tot: Anzahl der Untersuchungen  
Hinweis: für 2015 lag aus den Bundesländern noch kein vollständiger Datensatz vor

Um den Anteil an RAK-Wert-Überschreitungen mit einer vorgegebenen Genauigkeit bestimmen zu können, ist es notwendig, eine ausreichende Anzahl an Stichproben aus der Grundgesamtheit der kleinen Fließgewässer in der Agrarlandschaft bzw. der Standgewässer in Deutschland zu nehmen. Unter der Annahme einer Normalverteilung der Abweichungen vom Anteilswert wurde für die Berechnung der notwendigen Stichprobengröße im FuE-Vorhaben die Methode der einfachen Zufallsstichprobe verwendet. Dabei wird die Zahl der erforderlichen Proben nach der folgenden Gleichung ermittelt:

$$n = \frac{P * (1 - P)}{\frac{e^2}{1,96^2} + \frac{P * (1 - P)}{N}} = 380$$

n: Stichprobengröße

P: Anteilswert (0,01)

e: Genauigkeit (0,01)

z-Wert (abgeleitet aus einem Konfidenzniveau von 95 %) (1,96)

### N: Grundgesamtheit (infiniit)

Da die Grundgesamtheit (N) der kleinen Fließgewässer in Deutschland nicht bekannt ist, aber angenommen werden kann, dass es mehr als 50.000 sind, kann man in die Formel infinit als Grundgesamtheit einsetzen. Werte größer als 50.000 und infinit führen zum selben Resultat. Der Term  $(P * (1-P)/N)$  im Nenner geht also gegen Null.

Da gemäß NAP überprüft werden soll, dass nicht mehr als 1 % der Proben RAK-Überschreitungen aufweisen, wurde als Anteilswert (P) 1 % eingesetzt. Um eine Unabhängigkeit der Proben zu gewährleisten, ist es zudem notwendig, diese an unterschiedlichen Messstellen zu nehmen. D.h., die errechnete Anzahl der Proben ist mit der Anzahl der Messstellen bzw. der Fließgewässer gleichzusetzen. Damit die Zielquote des NAP annähernd überprüft werden kann, wurde ein Wert von 1 % als Genauigkeit (e) in die Gleichung eingesetzt. Hieraus ergibt sich für n (Zahl der benötigten voneinander unabhängigen Messstellen) ein Wert von 380. Bei dieser bereits relativ hohen Anzahl an Messstellen kann bei einem Anteil von  $\geq 2$  % von RAK Überschreitungen der NAP-Zielwert mit 95%-iger Sicherheit als überschritten erkannt werden. Um das 1%-Kriterium mit einer höheren Genauigkeit (z.B.  $\pm 0,5$  %) zu überprüfen, müsste noch eine deutlich höhere Anzahl an Messstellen (1520 unabhängige Messstellen) beprobt werden. Dies ist aus Kostengründen nicht zu leisten. Aufgrund der Diskussion mit den Fachstellen der Bundesländer über die benötigten Personalressourcen und die Kosten des Monitorings wurde dagegen die ursprünglich anvisierte Zahl von 380 Messstellen auf 190 halbiert. Dadurch verringert sich bei gleichbleibender Sicherheit die Genauigkeit jedoch nur von  $\pm 1$  % auf  $\pm 1,4$  %. Analog kann somit bei einem Anteil von 2,4 % RAK-Überschreitungen der NAP-Zielwert mit 95%-iger Sicherheit als überschritten erkannt werden.

#### 3.1.1.2 Räumliche Verteilung der Messstellen

Eine repräsentative bundesweite Stichprobe setzt eine Gleichverteilung der Messstellen über alle Flächenländer in Deutschland voraus. Hierbei wurde als Verteilungskriterium der Anteil an landwirtschaftlicher Fläche in den einzelnen Ländern angewandt. Dieser wurde aus den mit den Flächen der Bundesländer verschnittenen ATKIS-Daten (ATKIS\_LAWI%) berechnet und mit aggregierten Daten aus dem Ackerland-Vorbericht 2016 (ALVBERICHT\_LAWI%) verglichen (Statistisches Bundesamt, 2016). Zur Gegenüberstellung wurde zudem der Königsteiner Schlüssel, der sich nach Steueraufkommen und Bevölkerungszahl richtet und oft als Schlüssel in Verteilungsfragen Anwendung findet, erwo-gen. Da dieser allerdings keine landwirtschaftlichen Parameter miteinbezieht, wird er für die Verteilung der Messstellen nicht als empfehlenswert befunden. Als am besten geeignetes Maß zur Verteilung der insgesamt 380 Messstellen wurden schließlich die ATKIS-Daten verwendet (MST\_380), um dem Verursacherprinzip Rechnung zu tragen. Für die halbe Messstellenanzahl (MST\_190) wurde diese Zahl halbiert und gerundet (Tabelle 9).

Auf Grund etlicher geographischer und EZG-spezifischer Unterschiede in Deutschland könnte man für die Berechnung der Stichprobengröße des zukünftigen Monitorings anstatt der einfachen Zufallsstichproben-Methode die Methodik der stratifizierten Stichprobe verwenden. Aus bekannten Landschaftselementen wie Flachland, Mittelgebirge und Alpenvorland oder den Einzugsgebieten der großen Fließgewässer wie Elbe, Rhein und Donau könnten Messstellen gruppiert werden, aus denen wiederum einfache Stichproben in Abhängigkeit von der Größe der Gruppierung ausgewählt werden könnten. Ein wesentlicher Vorteil dieser Methode liegt in ihrer erhöhten Genauigkeit. Da in Absprache mit den Bundesländern festgelegt wurde, die Messstellen aus Gründen der Leistungsteilung zwischen den Ländern ohnehin bezüglich des Anteils der landwirtschaftlichen Flächen über die 13 Flächenstaaten von Deutschland zu verteilen, wird eine ausreichend homogene Verteilung über die Geographie Deutschlands angenommen und empfohlen, die einfache Zufallsstichprobe als Methode zur Feststellung der Stichprobengröße zu verwenden.



Tabelle 9 Prozentualer Anteil der landwirtschaftlichen Fläche in den einzelnen Bundesländern

Bundesland	ALVBERICHT_LAWI%	KS%	ATKIS_LAWI%	MST_380	MST_190
Baden-Württemberg	6,9	13,0	7,5	28	14
Bayern	17,6	15,5	17,9	68	34
Brandenburg	8,6	3,0	8,4	32	16
Hessen	4,0	7,4	4,6	17	9
Mecklenburg-Vorpommern	9,1	2,0	8,1	31	15
Niedersachsen	15,8	9,3	14,7	56	28
Nordrhein-Westfalen	9,0	21,1	9,2	35	18
Rheinland-Pfalz	3,5	4,8	3,9	15	7
Saarland	0,3	1,2	0,4	2	1
Sachsen	6,0	5,1	5,5	21	10
Sachsen-Anhalt	8,4	2,8	8,2	31	16
Schleswig-Holstein	5,6	3,4	6,5	25	12
Thüringen	5,2	2,7	5,0	19	10

Dargestellt sind die prozentualen Anteile der landwirtschaftlichen Flächen berechnet aus Daten des Ackerland\_Vorberichtes 2016 -ALVBERICHT\_LAWI% DESTATIS (2016), nach dem Königsteiner Schlüssel -KS% (GWK 2016) und aus ATKIS-Daten -ATKIS\_LAWI% AdV (2016). MST\_380 bezeichnet die Anzahl der Messstellen, die auf die einzelnen Bundesländer im zukünftigen repräsentativen Monitoring entfallen, wenn die Gesamtzahl der Messstellen 380 beträgt. MST\_190 gibt die Anzahl dieser Messstellen für eine Gesamtzahl von 190 Messstellen an.

### 3.1.2 Repräsentative Messzeiträume

Ausgehend von den in Kapitel 2.1 beschriebenen Analysen, werden die Monate April, Mai und Juni als Monate mit einer erhöhten Auftrittswahrscheinlichkeit von PSM identifiziert. Da sich außerdem gegenüber dem Winter ein erhöhtes Auftreten im Herbst zeigt, wird empfohlen, die Monate September bis Ende November ebenfalls mit zu beproben. Dabei ist besonders zu beachten, die Beprobung an Zeitpunkten mit Regenereignissen durchzuführen, um die Überprüfung der Einhaltung der RAK dann vorzunehmen, wenn auch tatsächlich verstärkte Einträge zu erwarten sind. Insgesamt wird empfohlen, eine Messstelle an mindestens drei, nach Möglichkeit aber vier bis sechs Zeitpunkten im Jahr nach Regenereignissen zu beproben. Die meisten Proben sollen dabei in den Monaten April, Mai und Juni und die restlichen im September, Oktober und November generiert werden.

### 3.1.3 Repräsentatives Stoffspektrum

In Kap. 2.1.3 wurden aufgrund der weitergehenden Auswertungen aus dem ersten Teilprojekt verschiedene Listen von Wirkstoffen zusammengestellt, die die Relevanz ausgewählter PSM-Wirkstoffe begründen. Gleichzeitig wurde aber auch auf die Schwächen dieser Ranglisten hingewiesen, insoweit diese einen repräsentativen Zustand der PSM-Belastung in den Kleingewässern Deutschlands abbilden sollen. Als Indikator im NAP ist u. a. die Einhaltung der RAK-Werte mit einer Zielquote von 99 % (Peakbelastung bei ereignisbezogenem Monitoring) festgelegt worden. Der im Folgenden beschriebene Ansatz hat das Ziel, zum einen eine Auswahl von Wirkstoffen und Metaboliten zu treffen, die eine statistisch zuverlässige Aussage zur PSM-Belastung erlaubt und zum anderen den Aufwand bzw. die Kosten für die chemisch-analytischen Untersuchungen zu minimieren. Die Auswahlkriterien für die

Erstellung dieser Rangliste relevanter Wirkstoffe werden im Folgenden dargestellt. Ausgewählt wurden Wirkstoffe, die zu einem primären Wirkungsbereich (Herbizide, Fungizide oder Insektizide) gehören. Zugelassene PSM-Wirkstoffe, für die UQN in den Anlagen 6 und 8 der OGewV festgelegt sind, werden dabei grundsätzlich berücksichtigt.

Zunächst wurde eine aktuelle RAK-Liste (Stand März 2017, siehe Anhang 3) des UBA, die ca. 140 Wirkstoffe umfasst, mit der Liste der tatsächlichen Anwendungsmengen für das Jahr 2015 (ca. 480 Stoffe) verglichen. Für die einzelnen Stoffe wird jeweils der Quotient aus der Anwendungsmenge (angegeben in t) und dem RAK-Wert (angegeben in µg/L) ermittelt. Die erhaltenen Zahlenwerte wurden nach absteigender Größe sortiert. In die Auswahl für die Rangliste relevanter Wirkstoffe wurden die PSM-Wirkstoffe bis zum Rang 80 sowie weitere 15 Stoffe, die im Jahr 2015 deutschlandweit in Mengen über 100 t eingesetzt worden waren, aufgenommen. Für einen Teil dieser 15 Stoffe waren keine RAK-Werte verfügbar. Ausgewählt wurden nur organische Wirkstoffe, keine anorganischen Stoffe oder z.B. quartäre Ammoniumsalze. Diese Auswahl wurde noch einmal anhand der aktuell vorliegenden Anwendungsmengen für das Jahr 2016 überprüft. Dabei zeigte sich, dass für zwei Stoffe, Fipronil (Fungizid) und Topramezone (Herbizid), die Zulassung zwischenzeitlich abgelaufen war. Zudem variierte die Reihenfolge der Stoffe leicht im Vergleich mit der Rangliste, der die Anwendungsmengen des Jahres 2015 zu Grunde lagen.

Ein wesentliches Ziel des repräsentativen Monitorings ist es auch, Informationen für die Stoffregulierung zu generieren, um die Risikobewertung im Rahmen der Zulassung zu überprüfen und bei Überschreitung der RAK-Werte in den Gewässern korrigierende Maßnahmen zu ergreifen. Deshalb sollen grundsätzlich durch das repräsentative Monitoring ab 2018 nur Wirkstoffe untersucht werden, die zu diesem Zeitpunkt in Deutschland zugelassen sind. Dies betrifft auch die PSM-Wirkstoffe, die in den Anlagen 6 und 8 der OGewV (2016) aufgelistet sind. In der folgenden Tabelle 10 sind die 28 in der OGewV regulierten Stoffe aufgeführt, für die mit Stand September 2017 keine nationale Zulassung mehr besteht.

Tabelle 10 28 PSM-Wirkstoffe der Anlagen 6 und 8, OGewV, ohne aktuelle nationale Zulassung

PSM-Stoff	Wirkungsbereich	PSM-Stoff	Wirkungsbereich
Alachlor	Herbizid	Fenthion	Insektizid
Atrazin	Herbizid	Hexazinon	Herbizid
Azinphos-ethyl	Insektizid	Isoproturon	Herbizid
Azinphos-methyl	Insektizid	Linuron	Herbizid
Bromacil	Herbizid	Malathion	Insektizid
Carbendazim	Fungizid	Methabenzthiazuron	Herbizid
Chlorfenvinphos	Insektizid	Monolinuron	Herbizid
Chlorpyrifos	Insektizid	Omethoat	Insektizid
Diazinon	Insektizid	Parathion-methyl	Insektizid
Dichlorvos	Insektizid	Phoxim	Insektizid
Dicofol	Insektizid	Prometryn	Herbizid
Diuron	Herbizid	Simazin	Herbizid
Endosulfan	Insektizid	Terbutryn	Herbizid
Etriflufos	Insektizid	Trifluralin	Herbizid

Stand September 2017; Quelle: BVL (2017)

Im Hinblick auf den Analysenaufwand und die Kosten wurden weitere Einschränkungen bzgl. der Stoffauswahl vorgenommen. So wurde Glyphosat nicht aufgenommen, weil für diesen Stoff aufgrund seiner hohen Polarität der Einsatz einer eigenen Analysenmethode notwendig wäre. Außerdem weist

der Stoff eine relativ niedrige aquatische Ökotoxizität auf. Weiter wurden Mancozeb (Chelatkomplex) und Stoffe, die gemäß der Einträge in der Datenbank ‚Pesticide Properties DataBase‘ (PPDB) (UH 2017) sehr schnell hydrolysieren (Halbwertszeit DT50 < 5 d bei pH 7 oder DT50 < 0,5 d bei pH 9), nicht in die Endauswahl aufgenommen, da diese vermutlich aufgrund ihrer mangelnden Stabilität in Proben wie auch in wässrigen Standardlösungen nur bedingt quantitativ analysiert werden können. Trotzdem kann bei Einhaltung bestimmter Maßnahmen bei der Probenahme und Analytik versucht werden, diese Stoffe zu messen. In der folgenden Tabelle 11 sind diese zwölf PSM-Wirkstoffe aufgeführt. In der Übersichtstabelle in Anhang 5 sind weitere Informationen zu diesen Stoffen hinterlegt. Bei der Auswahl der Metabolite (siehe unten) wurden diese Stoffe jedoch besonders berücksichtigt.

Tabelle 11 PSM-Wirkstoffe, die aufgrund ihrer Stoffeigenschaften nicht in der Rangliste für das repräsentative Monitoring berücksichtigt werden

PSM-Wirkstoff	Wirkungsbereich	PSM-Wirkstoff	Wirkungsbereich
Glyphosat	Herbizid <sup>1)</sup>	Kresoxim-methyl	Fungizid <sup>2)</sup>
Captan	Fungizid <sup>2)</sup>	Mancozeb	Fungizid <sup>3)</sup>
Dithianon	Fungizid <sup>2)</sup>	Methiocarb	Molluskizid <sup>2)</sup>
Famoxadone	Fungizid <sup>2)</sup>	Metiram	Fungizid <sup>2)</sup>
Fluazinam	Fungizid <sup>2)</sup>	Propaquizafop	Herbizid <sup>2)</sup>
Flumioxazin	Herbizid <sup>2)</sup>	Thiram	Fungizid <sup>2)</sup>

1) eigene Analysenmethode erforderlich, 2) schnell hydrolysierbar, 3) Spezialanalytik erforderlich (Chelatkomplex)

Die Pyrethroide (z. B. Cypermethrin, Deltamethrin) sind aus ökotoxikologischer Sicht von besonderer Relevanz. Diese Stoffe gehören zu einer Gruppe von Insektiziden, die eine hohe Toxizität aufweisen und für die daher sehr niedrige RAK-Werte festgelegt wurden. Sie sind im vorderen Bereich der Rangliste anzutreffen und spielen bei der Bewertung mittels SPEAR-Index eine entscheidende Rolle. Daher ist diese Stoffgruppe im repräsentativen Monitoring zu untersuchen, obwohl ihre jährlichen Einsatzmengen unter 100 t liegen (siehe Tabelle 12). Für diese Stoffe ist eine eigene Analysenmethode und eventuell sogar eine spezielle Probennahme erforderlich (siehe Kap. 3.1.5).

Tabelle 12: Auswahl von neun PSM-Wirkstoffen (Pyrethroiden), die für das repräsentative Monitoring empfohlen werden

PSM-Pyrethroide	Wirkungsbereich
Tefluthrin	Insektizid
Cypermethrin (alpha, zeta)	Insektizid
Deltamethrin	Insektizid
Etofenprox	Insektizid
Esfenvalerat	Insektizid
lambda-Cyhalothrin	Insektizid
Pyrethrine	Insektizid

Analysenmethode: Pyrethroid-Methode

Die meisten der für das repräsentative Monitoring empfohlenen PSM-Wirkstoffe können voraussichtlich mit einer einheitlichen Analysenmethode gemessen werden (siehe Kap. 3.1.5). Zu den ausgewählten Stoffen gehören auch die vier PSM Chloridazon, Dichlorprop-P, Quinoxifen und Sulcotrion, die in den Anlagen 6 und 8 der OGeWV enthalten sind, deren Anwendungsmengen aber unter 100 t in den Jahren 2015 und 2016 lagen. Auch alle weiteren PSM der Anlagen 6 und 8 der OGeWV (2016) sind in der abgeleiteten Rangliste erfasst, sofern sie in Deutschland noch zugelassen sind. In der folgenden Tabelle 13 sind die für das repräsentative Monitoring empfohlenen PSM alphabetisch aufgeführt. Weitere

Informationen zu den ausgewählten Wirkstoffen sind der Übersichtstabelle in Anhang 5 zu entnehmen.

Tabelle 13 Auswahl von 77 PSM-Wirkstoffen, die für das repräsentative Monitoring empfohlen werden

PSM-Wirkstoff	Wirkungsbereich	PSM-Wirkstoff	Wirkungsbereich
2,4-D	Herbizid	Mecoprop-P	Herbizid
Acetamiprid	Insektizid	Mesotrione	Herbizid
Aclonifen	Herbizid	Metamitron	Herbizid
Azoxystrobin	Fungizid	Metazachlor	Herbizid
Bentazon	Herbizid	Metrafenone	Fungizid
Bifenox	Herbizid	Metribuzin	Herbizid
Bixafen	Fungizid	Napropamid	Herbizid
Boscalid	Fungizid	Nicosulfuron	Herbizid
Bromoxynil	Herbizid	Pendimethalin	Herbizid
Chloridazon	Herbizid	Pethoxamid	Herbizid
Chlorthalonil	Fungizid	Phenmedipham	Herbizid
Chlortoluron	Herbizid	Picolinafen	Herbizid
Clothianidin	Insektizid	Picoxystrobin	Fungizid
Cyazofamid	Fungizid	Pirimicarb	Insektizid
Cyprodinil	Fungizid	Prochloraz	Fungizid
Dichlorprop-P	Herbizid	Propamocarb	Fungizid
Difenoconazol	Fungizid	Propiconazol	Fungizid
Diflufenican	Herbizid	Propyzamid	Herbizid
Dimethachlor	Herbizid	Proquinazid	Fungizid
Dimethenamid-P	Herbizid	Prosulfocarb	Herbizid
Dimethoat	Insektizid	Prosulfuron	Herbizid
Dimethomorph	Fungizid	Prothioconazol	Fungizid
Dimoxystrobin	Fungizid	Pyraclostrobin	Fungizid
Epoxiconazol	Fungizid	Pyroxsulam	Herbizid
Ethofumesat	Herbizid	Quinmerac	Herbizid
Fenpropidin	Fungizid	Quinoxifen	Fungizid
Fenpropimorph	Fungizid	S-Metolachlor	Herbizid
Florasulam	Herbizid	Spinosad	Insektizid
Fludioxonil	Fungizid	Spiroxamine	Fungizid
Flufenacet	Herbizid	Sulcotrion	Herbizid
Fluroxypyr	Herbizid	tau-Fluvalinat	Insektizid
Flurtamone	Herbizid	Tebuconazol	Fungizid
Fluxapyroxad	Fungizid	Terbuthylazin	Herbizid
Foramsulfuron	Herbizid	Thiacloprid	Insektizid
Imidacloprid	Insektizid	Thiamethoxam	Insektizid
Iodosulfuron	Herbizid	Triadimenol	Fungizid
Isopyrazam	Fungizid	Trifloxystrobin	Fungizid
Lenacil	Herbizid	Tritosulfuron	Herbizid
MCPA	Herbizid		

Analysenmethode: LC-MS/MS-Multimethode

Somit wird insgesamt einschließlich der neun Pyrethroide ein Stoffspektrum von 86 PSM-Wirkstoffen für das repräsentative Monitoring ab 2018 empfohlen. Das Stoffspektrum umfasst 18 Insektizide, 28 Fungizide und 40 Herbizide. Die wesentlichen Kriterien für die Auswahl lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- ▶ die jährliche Anwendungsmenge (hier bezogen auf die Jahre 2015 bzw. 2016),
- ▶ die RAK-Werte,
- ▶ die nationale Zulassung (Stand September 2017),
- ▶ die Analysierbarkeit unter Berücksichtigung von Aufwand und Kosten.

Ein Vergleich, u. a. mit den in Kap 2.1.3 dargestellten Auswertungen, ergibt Folgendes:

- ▶ In der erarbeiteten Rangliste von Wirkstoffen, die für das repräsentative Monitoring empfohlen werden, sind die TOP 30-Stoffe der PAPA-Liste 2014 fast vollständig enthalten.
- ▶ Die Wirkstoffe mit den häufigsten RAK-Wert-Überschreitungen gemäß Tabelle 1 sind in der empfohlenen Auswahl vorhanden, die aktuelle Zulassung vorausgesetzt.
- ▶ Alle Wirkstoffe, für die bisher Überschreitungen der ZHK-UQN zu verzeichnen waren (siehe Tabelle 2), sind in der erarbeiteten Auswahl berücksichtigt, die aktuelle Zulassung vorausgesetzt.
- ▶ Alle Wirkstoffe, bei denen bisher bei Einzelmessungen Überschreitungen des Wertes der JD-UQN auftraten (siehe Tabelle 2), sind in der Auswahl vorhanden, die aktuelle Zulassung vorausgesetzt.
- ▶ Alle Wirkstoffe, für die in den Anlagen 6 und 8 der OGewV UQN festgelegt sind und die eine aktuelle Zulassung besitzen (Stand September 2017), sind in der Auswahlliste enthalten.
- ▶ 14 Herbizid-Wirkstoffe, die bei der Auswahl berücksichtigt wurden, befinden sich auf der TOP 30-Liste der Herbizid-Wirkstoffe, für die Positivbefunde in den Messjahren 2005-2015 zu verzeichnen sind (vgl. Anhang 4). Weitere 10 Wirkstoffe dieser TOP 30-Liste sind aktuell nicht mehr zugelassen.
- ▶ 16 Fungizid-Wirkstoffe, die für das repräsentative Monitoring ausgewählt wurden, sind auf der TOP 30-Liste der Fungizid-Wirkstoffe mit Positivbefunden. Weitere sechs Wirkstoffe dieser TOP 30-Liste besitzen keine aktuelle Zulassung mehr (s. Anhang 4).
- ▶ Sieben ausgewählte Insektizid-Wirkstoffe befinden sich unter den TOP 30 von Insektizid-Wirkstoffen, für die Positivbefunde vorliegen. Die anderen 23 Wirkstoffe dieser TOP 30-Liste haben keine aktuelle Zulassung mehr (s. Anhang 4).

Eine Reihe von Wirkstoffen ist sowohl in PSM als auch als Biozid zugelassen, deren Eintragspfade sich grundsätzlich unterscheiden. Während PSM hauptsächlich von landwirtschaftlichen Flächen in die Gewässer gelangen, sind für Biozide vor allem urbane Quellen wie z.B. Abläufe von Fassaden, Anwendung in Haushalten etc. relevant. Bei der zukünftigen Auswertung der Messergebnisse ist daher zu beachten, dass die folgenden Stoffe, die in der Empfehlungsliste für das repräsentative Monitoring enthalten sind, auch eine aktuelle Zulassung als Biozide besitzen:

Tabelle 14 Stoffe des empfohlenen PSM-Stoffspektrums mit Biozid-Zulassung

PSM-Wirkstoff	Wirkungsbereich	Biozid-Zulassung – Produkt-Typ*
alpha-Cypermethrin	Insektizid	18
Cypermethrin	Insektizid	8
Deltamethrin	Insektizid	18
lambda-Cyhalothrin	Insektizid	18
Etofenprox	Insektizid	8
Thiacloprid	Insektizid	8

PSM-Wirkstoff	Wirkungsbereich	Biozid-Zulassung – Produkt-Typ*
Imidacloprid	Insektizid	18
Clothianidin	Insektizid	8
Fenpropimorph	Fungizid	8
Propiconazol	Fungizid	7-9
Spinosad	Insektizid	18
Tebuconazol	Fungizid	7-10
Thiamethoxam	Insektizid	8

\*gemäß Anhang V der Biozid-Verordnung(EU) Nr. 528/2012<sup>7</sup>

### 3.1.4 Auswahl von Metaboliten

Mit der Analysenmethode für die in Tabelle 13 aufgelisteten 77 PSM-Wirkstoffe sind auch eine große Anzahl von Metaboliten<sup>8</sup> messbar, die weitere Aufschlüsse zur Bewertung ihrer Muttersubstanzen geben. Daher wurde für alle in Tabelle 9 und Tabelle 11 aufgeführten Stoffe eine Recherche hinsichtlich der bekannten Metabolite in der PPDB-Datenbank sowie in der Publikation von Reemtsma et al. (2013a) durchgeführt. In der umfangreichen Studie von Reemtsma et al. (2013a) wurden 150 PSM-Metabolite in 58 Grund- und Oberflächenwasserproben aus Baden-Württemberg und Nordrhein-Westfalen quantifiziert. Anschließend wurde auf der Basis ihrer Konzentration und Detektionshäufigkeit ein Ranking durchgeführt und die TOP 20-Metabolite für die Grund- und Oberflächenwasserproben ermittelt.

Für das repräsentative Monitoring wurden die Metabolite ausgewählt, die mindestens eines der nachfolgenden Kriterien erfüllen:

- ▶ TOP 20-Metabolite, die in der Publikation von Reemtsma et al. (2013a) aufgelistet sind.
- ▶ Metabolite, für die das Produkt der Verbrauchsmenge des Ausgangsstoffs im Jahr 2015 und dem in der PPDB-Datenbank angegebenen maximalen Metaboliten-Anteil größer als 50 t ist.
- ▶ Hauptmetabolite relativ instabiler Wirkstoffe aus der in Kap. 3.1.3 vorgeschlagenen Rangliste (siehe Tabelle 12 und Tabelle 13).

Die ausgewählten Metabolite wurden wie folgt priorisiert:

- ▶ Priorität A: falls ein Analysenstandard kommerziell verfügbar ist. (Die Verfügbarkeit bei HPC, Sigma-Aldrich und LGC (Dr. Ehrenstorfer) wurde geprüft.)
- ▶ Priorität B: falls ein Standard nicht kommerziell verfügbar ist, aber der Metabolit zu den TOP 20 nach Reemtsma et al. (2013a) zählt und ein möglicher Lieferant bekannt ist.
- ▶ Priorität C: falls ein Standard nicht kommerziell verfügbar ist, aber ein möglicher Lieferant von Reemtsma et al. (2013a) benannt wird.
- ▶ Priorität D: falls ein Standard nicht kommerziell verfügbar und ein möglicher Lieferant nicht bekannt ist.

Metabolite, die nach Angaben der Anbieter der entsprechenden Referenzstandards oder nach den Einträgen in der PPDB (UH 2017) nicht stabil sind, wurden nicht berücksichtigt.

<sup>7</sup> Verordnung (EU) Nr. 528/2012 des europäischen Parlaments und des Rates vom 22. Mai 2012 über die Bereitstellung auf dem Markt und die Verwendung von Biozidprodukten

<sup>8</sup> Der Begriff Metabolite bezeichnet hier Transformationsprodukte, die durch den abiotischen oder mikrobiellen Abbau von PSM-Wirkstoffen in der Umwelt entstehen.

Für das repräsentative Monitoring werden 37 Metabolite nach Kriterium A sowie, wenn möglich, weitere sieben Metabolite nach Kriterium B empfohlen (siehe Tabelle 15). Diese stellen Abbauprodukte von 23 Muttersubstanzen dar. Weitere Informationen zu den ausgewählten Metaboliten sind der Tabelle in Anhang 6 zu entnehmen.

Tabelle 15 Für das repräsentative Monitoring empfohlene Metabolite

PSM-Wirkstoff	Metabolit	Auswahl (Kriterien: siehe Legende)
<b>Prothioconazol</b>	Prothioconazol-M04	A
<b>Chlorthalonil</b>	Chlorthalonil Metabolit R417888	B
<b>Chlorthalonil</b>	Chlorthalonil Metabolit R611965	B
<b>Terbuthylazin</b>	2-Hydroxyterbuthylazin	A
<b>Terbuthylazin</b>	Desethylterbuthylazin	A
<b>Terbuthylazin</b>	2-Hydroxydesethylterbuthylazin	A
<b>Captan</b>	Captan Metabolit THPI; 1,2,3,6-Tetrahydrophthalimid	A
<b>Captan</b>	Captan Metabolit THPAM; Tetrahydrophthalamic acid	A
Metamitron	Desaminometamitron	A
<b>Tritosulfuron</b>	Tritosulfuron Metabolit BH 635-2	A
<b>Flufenacet</b>	Flufenacet ESA; Flufenacet Ethansulfonsäure	A
<b>Flufenacet</b>	Flufenacet OA; Flufenacet Oxalsäure	A
<b>Flufenacet</b>	Thiadone	A
<b>Metazachlor</b>	Metazachlor ESA; Metazachlor-Ethansulfonsäure	A
<b>Metazachlor</b>	Metazachlor OA; Metazachlor-Oxalsäure	A
<b>Metazachlor</b>	Metazachlor BH 479-12	B
<b>Metazachlor</b>	Metazachlor BH 479-9	B
<b>Metazachlor</b>	Metazachlor BH 479-11	B
Chlortoluron	Desmethylchlortoluron	A
<b>Dimethenamid-P</b>	Dimethenamid-P-M27; Dimethenamid-ESA	A
<b>Dimethenamid-P</b>	Dimethenamid-P-M23; Dimethenamid-OA	A
<b>Thiacloprid</b>	Thiacloprid-Amid	A
<b>Methiocarb</b>	Methiocarb M01; Methiocarb-Sulfoxid	A
<b>Methiocarb</b>	Methiocarb M04; Methiocarb-Sulfoxid Phenol	A

PSM-Wirkstoff	Metabolit	Auswahl (Kriterien: siehe Legende)
<b>Metolachlor</b>	Metolachlor OA; Metolachlor-Oxalsäure	A
<b>Metolachlor</b>	Metolachlor ESA; Metolachlor-Ethansulfonsäure	A
<b>Metolachlor</b>	Metolachlor NOA 413173	A
<b>Metolachlor</b>	Metolachlor CGA 357704	A
<b>Metolachlor</b>	Metolachlor CGA 368208	A
<b>Mesotrione</b>	Mesotrione Metabolit MNBA; 4-methylsulfonyl-2-nitrobenzoic acid	A
<b>Prochloraz</b>	Prochloraz Metabolit BTS 40348	A
<b>Prochloraz</b>	Prochloraz Metabolit BTS 44596	A
<b>Azoxystrobin</b>	Azoxystrobin Metabolit R234886); Azoxystrobinsäure	A
<b>Quinmerac</b>	Quinmerac Metabolit BH 518-2	A
<b>Dimethachlor</b>	Dimethachlor CGA 354742; Dimethachlor ESA	A
<b>Dimethachlor</b>	Dimethachlor Metabolit CGA 369873	A
<b>Propaquizafop</b>	Propaquizafop Metabolit CGA 287422; Quizalofop	A
<b>Bifenox</b>	Bifenoxsäure	A
<b>Bifenox</b>	Aminobifenoxsäure	B
<b>Trifloxystrobin</b>	Trifloxystrobin Metabolit CGA 321113; Trifloxystrobinsäure	A
<b>Flumioxazin</b>	Flumioxazin Metabolit APF	A
<b>Chloridazon</b>	Chloridazon Metabolit B1 Methyl-desphenylchloridazon	A
<b>Chloridazon</b>	Chloridazon Metabolit B Desphenylchloridazon	A

Die 44 aufgelisteten Metabolite sind Abbauprodukte von 23 PSM-Wirkstoffen.

A: Auswahlkriterium, falls ein Standard kommerziell verfügbar ist; B: Auswahlkriterium, falls ein Standard nicht kommerziell verfügbar ist, der Metabolit sich jedoch auf der TOP 20-Liste von Reemtsma et al. (2013a) befindet und ein möglicher Lieferant bekannt ist; PSM-Name in Fettdruck: mehrere Metabolite wurden recherchiert, aber nicht alle erfüllen das Kriterium A oder B

Vierzehn Metabolite aus der TOP 30-Liste der Metabolit-Positivbefunde (Auswertung der Messjahre 2005-2015, vgl. Anhang 4) sind in der Auswahl enthalten. Von weiteren zehn Metaboliten der TOP 30-Liste besitzen die Muttersubstanzen keine aktuelle Zulassung mehr.

Für die Metabolite von Chloridazon (letzter genannter Wirkstoff in Tabelle 15) ist Folgendes anzumerken. Chloridazon ist als flussgebietspezifischer Stoff in Anlage 6, OGeWV gelistet und besitzt eine aktuelle nationale Zulassung. Die Anwendungsmengen sind in den letzten Jahren deutlich unter 100 t gesunken. Aufgrund der in der Vergangenheit hohen Anwendungsmengen von Chloridazon werden die beiden Metabolite B1 und B jedoch noch vielfach detektiert und befinden sich auch in der oberen



Hälfte der TOP 30-Liste der Positivbefunde (siehe Anhang 4). Beide Stoffe wurden deshalb in die Liste der empfehlenden Metabolite aufgenommen. Allerdings ist nur der Chloridazon-Metabolit B1 ein Stoff der TOP 20-Liste von Reemtsma et al. (2013a), da der Metabolit B aufgrund seiner hohen Polarität in der genannten Studie nicht quantifiziert werden konnte. Es bleibt demnach zu prüfen, ob im Rahmen der empfohlenen Multikomponentenanalytik durch ein Zentrallabor (vgl. Kap. 3.1.5) auch der Chloridazon Metabolit B miterfasst werden kann.

### 3.1.5 Durchführung der zentralen Analytik

Mit den Fachbehörden der Bundesländer (Vertreter\_innen des LAWA Expertenkreis Stoffe) wurde zunächst die Möglichkeit diskutiert, einige ausgewählte Länderlaboratorien mit entsprechend guter technischer Ausstattung für die analytischen Untersuchungen zu gewinnen. Es bestand aber von Seiten der Länder wegen mangelnder Ressourcen der Wunsch, die Analytik zentral von einem Labor durchführen zu lassen. Die Vorteile für diese Vorgehensweise sind:

- ▶ Einheitliche Bestimmungsgrenze pro Stoff für alle Proben (Dies ist wichtig für die Vergleichbarkeit im Hinblick auf die nachfolgenden statistischen Auswertungen und Bewertungen)
- ▶ Einfachere Probenlogistik (Probentransport erfolgt nur an ein Labor)
- ▶ Spezialisierung auf das ausgewählte Stoffspektrum nur in einem Labor notwendig (Untersuchung der Proben aus Fließ- und Standgewässern).

Voraussetzung für eine zentrale Analytik ist, dass ein Labor über die Kapazität verfügt, die geforderte Probenanzahl über drei Jahre verteilt möglichst zeitnah nach dem aktuellen Stand der Analysetechnik zu untersuchen und dass die dazu anfallenden Kosten finanziert werden können.

Im Folgenden wird kurz auf die mögliche Vorgehensweise bei der Analytik eines repräsentativen Stoffspektrums von PSM eingegangen.

#### 3.1.5.1 Multikomponentenanalytik mittels LC-MS/MS

Grundsätzlich bietet sich aufgrund der Vielzahl der Analyten (vgl. Kap. 3.1.3) eine sogenannte Multikomponentenanalyse mittels LC-MS/MS an. Moderne Massenspektrometer können so gesteuert werden, dass die jeweilige Substanz nur zur erwarteten Retentionszeit detektiert wird. Dadurch kann eine hohe Zahl von 200 bis 300 PSM-Wirkstoffen und Metaboliten (inklusive interner Standards) in einer Messung analysiert werden (siehe z.B. Reemtsma et al. (2013b)). Voraussetzung ist, dass die Analyten in der Quelle des Massenspektrometers ausreichend stabil sind, durch die übliche Elektronenspray-Ionisation ionisiert werden können und auf einer Umkehrphase eine ausreichende Retardation aufweisen. Diese Voraussetzungen werden von den meisten zugelassenen PSM-Wirkstoffen und den umweltrelevanten Metaboliten erfüllt. Zur Ermittlung der gelösten Konzentration im Wasser mittels LC-MS/MS können die Proben nach einer Filtration direkt eingespritzt werden und bedürfen keiner weiteren Probenvorbereitung. Bei diesem sogenannten Direktinjektionsverfahren liegen bei der Verwendung moderner Massenspektrometer die Bestimmungsgrenzen (BG) in der Regel zwischen 2 und 50 ng/L und damit zumeist unterhalb der RAK, JD-UQN und ZHK-UQN. Sollen noch tiefere BG erreicht werden, müssen die Proben durch eine Festphasenextraktion angereichert werden. Dieses Verfahren bietet auch den Vorteil, dass die Analyten durch die Anreicherung auf einer Festphase stabilisiert werden und somit länger gelagert werden können (siehe z.B. Hillebrand et al. (2013)). Prinzipiell kann die Anreicherung auch automatisiert an der Probenahmestelle durch einen mobilen Probenehmer erfolgen (siehe Kap. 3.2.2). Allerdings ist zu berücksichtigen, dass das Anreicherungsverfahren einen zusätzlichen Methodenentwicklungsschritt erfordert. Insbesondere bei einer hohen Anzahl an Analyten mit sehr unterschiedlichen physikochemischen Eigenschaften ist es bei einer Anreicherung zumeist nicht möglich, für alle Analyten eine ausreichende Richtigkeit und Präzision zu gewährleisten (siehe auch Kap. 3.2.2). Dies kann dazu führen, dass sich das quantifizierbare Substanzspektrum verringert. In jedem Fall muss das Anreicherungsverfahren zuvor für die ausgewählten Substanzen optimiert und validiert werden. Eine Anreicherung ohne vorherige Filtration der Probe wird teilweise verwendet,

um in Einklang mit der Definition von RAK und UQN auf die Gesamtwasserphase bezogene Konzentrationen zu bestimmen. Dieses Verfahren kann jedoch insbesondere bei hohen Partikelkonzentrationen zu Problemen durch Verstopfung der Festphasenkartuschen führen und ist nur zulässig, wenn die Analyten beim Elutionsprozess auch nahezu vollständig aus den Partikeln extrahiert werden können.

### 3.1.5.2 Weitere analytische Verfahren

Extrem polare PSM-Wirkstoffe und Metabolite, wie z.B. Glyphosat und sein Hauptabbauprodukt Aminomethylphosphonsäure (AMPA), retardieren nicht ausreichend auf den im Rahmen einer Multikomponentenanalytik verwendeten Umkehrphasen (zumeist C18-Phasen). Sollen diese Analyten erfasst werden, müssen sie mit einer zusätzlichen spezifischen LC-MS/MS-Methode analysiert werden (siehe z.B. Poiger et al. (2017)). Des Weiteren wird die aus ökotoxikologischer Sicht besonders relevante Gruppe der Pyrethroide zumeist mittels GC-MS analysiert (siehe z.B. Mekebri et al. (2008)). Aufgrund ihrer geringen Polarität und hohen Adsorptionsaffinität liegen die Pyrethroide hauptsächlich partikel-assoziiert vor. Zur Bestimmung der Konzentration in der Gesamtwasserphase (Summe aus gelöster und sorbierter Konzentration) können die Pyrethroide aus der unfiltrierten Wasserprobe durch Festphasenanreicherung oder Flüssig-Flüssig-Extraktion extrahiert werden. Für eine möglichst vollständige Extraktion aus den Schwebstoffen können diese auch abgetrennt und mit spezifischen Feststoffextraktionsmethoden wie Ultraschallextraktion oder beschleunigte Lösemittelextraktion (englisch: pressurized liquid extraction (PLE)) extrahiert werden. Um dann von der Konzentration an Pyrethroiden im Schwebstoff auf die Konzentration in der Gesamtwasserphase zurückzurechnen, muss allerdings die Schwebstoffkonzentration in der Probe bekannt sein. Zudem ist der Aufwand deutlich höher und das Probenvolumen muss so hoch sein, dass eine ausreichende Menge Schwebstoff für die Analyse gewonnen werden kann.

### 3.1.5.3 Probenlagerung

Im Falle einer LC-MS/MS Analyse per Direktinjektion ohne vorherige Anreicherung müssen die Wasserproben bis zur Analyse gelagert werden. Eine Möglichkeit zur Konservierung der Proben besteht darin, die Proben so schnell wie möglich nach der Probenahme zu filtrieren. Beispielsweise werden durch einen Filter mit einem Porendurchmesser von 0,45 µm die meisten Partikel entfernt. Hierdurch wird der biologische Abbau von Substanzen verhindert oder zumindest stark verlangsamt (Mompelat et al. 2013). Es ist nicht auszuschließen, dass die Filtration bei sehr unpolaren Substanzen zu Verlusten durch Adsorption am Filtermaterial führt. Allerdings ist die Filtration für die LC-MS/MS-Analyse per Direktinjektion zur Vermeidung einer Geräteverschmutzung und der Verstopfung der Kapillaren unabdingbar. Substanzverluste durch biologische oder abiotische Abbauprozesse können zusätzlich durch gekühlte Lagerung (bei 4°C) oder durch Einfrieren reduziert werden. Der Vorteil des Einfrierens besteht darin, dass im Gegensatz zu Lagerung bei 4°C die Abbaureaktionen fast vollständig unterbunden sind. Dies sichert die Vergleichbarkeit der Ergebnisse für Proben, die unterschiedlich lange bis zur Analyse gelagert werden müssen. Allerdings kann es während des Gefrierens zu einer deutlichen pH-Absenkung kommen. Es ist nicht auszuschließen, dass die Wiederfindung bestimmter Substanzen durch sauer katalysierte abiotische Reaktionen (Nitrierung von Phenolen, saure Hydrolyse) negativ beeinflusst werden kann (siehe z.B. Jewell et al. (2014)). Der Einsatz von Bioziden wie z.B. Natriumazid oder Quecksilberchlorid zur Inhibierung des mikrobiellen Abbaus ist aufgrund der Toxizität der Substanzen und möglicher chemischer Reaktion mit bestimmten Zielanalyten zu vermeiden (Hillebrand et al. 2013, Mompelat et al. 2013). Auch die Zugabe von Säuren ist im Rahmen einer Multikomponentenanalytik eher ungeeignet, da diese zur sauren Hydrolyse von PSM-Wirkstoffen führen kann.

Es ist grundsätzlich zu empfehlen, dass der Einfluss der Probenlagerung auf die Wiederfindung der ausgewählten Substanzen vor dem Beginn des Monitorings untersucht und ggfs. optimiert wird (Mompelat et al. 2013). Es ist zu beachten, dass sehr instabile Substanzen (z.B. sehr leicht hydrolysierbare PSM-Wirkstoffe) unter Umständen auch in Stamm- und Kalibrationslösungen nicht stabil sind

und dementsprechend unabhängig von der Probenlagerung nicht mit hinreichender Richtigkeit analysiert werden können.

## **3.2 Vergleich und Beurteilung verschiedener Probenahmemethoden zur Erfassung der Belastung durch Pflanzenschutzmittel bei Regenereignissen**

### **3.2.1 Manuelle Stichproben/Schöpfproben**

Das gängigste und gleichzeitig einfachste Verfahren zur Beprobung von Oberflächengewässern ist die manuelle Entnahme von Schöpfproben. Auch die umfangreichen Monitoringprogramme zur Überblicksüberwachung und operativen Überwachung von Oberflächengewässern, die von allen Bundesländern gemäß Wasserrahmenrichtlinie durchgeführt werden, basieren zumeist auf der Entnahme von Schöpfproben. Eine Reihe von Studien hat allerdings gezeigt, dass durch regelmäßig, aber unabhängig von Niederschlagsereignissen entnommene Schöpfproben sowohl die maximalen als auch die mittleren Pestizidkonzentrationen nicht adäquat ermittelt werden können (Rabiet et al. 2010, Schäfer et al. 2011). Beispielsweise lieferten wöchentliche Stichproben aus drei Fließgewässern in Kanada 20 bis 30 % weniger Positivbefunde als eine vergleichende Probenahme mit automatischen ereignisgesteuerten Probenahmegeräten (Xing et al. 2013). Zudem wurden durch die Stichproben die mittleren Konzentrationen um etwa 50 % und die Maximalkonzentrationen sogar um ein bis drei Größenordnungen unterschätzt.

Eine gezielte, repräsentative Entnahme von Schöpfproben nach Regenereignissen ist aus praktischen Gründen kaum umsetzbar. Selbst bei Kenntnis über Niederschlags- und Abflussbedingungen an den Messstellen machen es die Anfahrzeiten in der Regel unmöglich, Oberflächengewässer zu einem bestimmten Zeitpunkt im Anschluss an ein Regenereignis zu beproben. Beispielsweise ergab eine australische Studie zum Nachweis von Pestizideinträgen in Folge von Regenereignissen, dass der Zeitpunkt der Entnahme von Stichproben nach Regenfällen oftmals nicht mit dem ersten Anstieg des Abflusses korrespondierte (Trainer et al. 2010).

### **3.2.2 Einsatz automatischer mobiler Probenahmegeräte**

#### **3.2.2.1 Kontinuierliche Probenahme**

Eine Alternative zur Erfassung der PSM-Belastungen bei Regenereignissen durch Schöpfproben ist die kontinuierliche Entnahme von Mischproben mit Hilfe mobiler automatischer Probenahmegeräte (siehe Abbildung 15). Die Geräte können mit einem Akku betrieben und somit auch an entlegenen Standorten aufgestellt werden. Mit den programmierbaren Probensammlern werden mit einer zu definierenden Frequenz Probenaliquote angesaugt und zu einer Mischprobe vereinigt. Geräte mit einem Probenverteiler können je nach Anzahl der Probensammelbehälter bis zu 24 verschiedene Mischproben generieren. Die Dauer der Mischprobenahme ist ebenfalls frei wählbar. Dieses Verfahren wurde beispielsweise in der Schweiz im Rahmen von zwei gemeinsamen Untersuchungskampagnen von Bund und Kantonen („NAWA-SPEZ“) zur Erfassung von PSM-Belastungen in mittelgroßen (EZG 38-105 km<sup>2</sup>, März – Juli 2012) und sehr kleinen Fließgewässern (EZG 1,6-9 km<sup>2</sup>, März – August 2015) angewendet (Doppler et al. 2017, Moschet et al. 2014). Während der Untersuchungskampagnen wurden an jedem Fließgewässer über den gesamten Untersuchungszeitraum kontinuierlich 12 Stunden-Mischproben entnommen. Durch die permanente Beprobung sind die Daten nicht auf einzelne Regenereignisse beschränkt und die Konzentrationen können sehr gut mit kontinuierlichen Niederschlags- oder Abflussdaten verglichen werden.

Ein Nachteil der kontinuierlichen Beprobung ist der relativ hohe Personalaufwand für den Dauerbetrieb der Probenahmegeräte. Eine Entnahme der Proben direkt nach der Beprobung ist aufgrund des hohen Zeitaufwands kaum zu realisieren. Im Rahmen der Studie von Doppler et al. (2017) wurden die Proben daher einmal wöchentlich eingesammelt. Daraus resultiert, dass die Mischproben bis zu einer

Woche im Probensammler lagern. Da die Probensammler in der Regel mit einem Akku betrieben werden müssen, können die Proben aufgrund der limitierten Akkukapazität nicht mit einem Kühlaggregat permanent gekühlt werden. Es ist davon auszugehen, dass somit insbesondere in den warmen Sommermonaten relativ leicht abbaubare PSM, deren Halbwertszeiten in der Wasserphase im Bereich von Tagen liegen (z.B. leicht hydrolysierbare Substanzen wie Fluazinam oder Flumioxazin), nicht mehr nachweisbar sind oder ihre Konzentrationen deutlich unterschätzt werden.

Abbildung 15 Mobiler automatischer Probensammler P6 L der Firma MAXX Mess- und Probenahmetechnik GmbH, Rangendingen)



Durchmesser des Gerätes: 50 cm, Höhe: 74 cm, Gewicht ohne Akku: ca. 12 kg) von. Mit der hier gezeigten Geräteausführung können bis zu 24 Mischproben à 350 mL entnommen werden.

Bildquelle: BfG

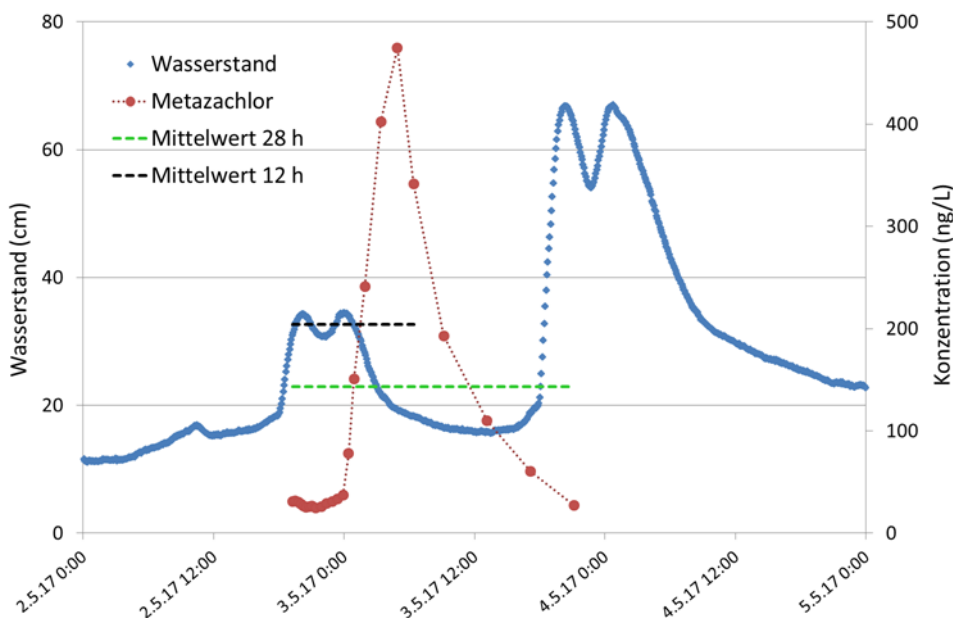
Zudem fallen bei der kontinuierlichen Beprobung sehr viele Proben an, die aufgrund des hohen analytischen Aufwands nicht immer alle analysiert werden können. In der Schweizer Studie von 2015 wurden beispielsweise im Rahmen der kontinuierlichen Beprobung von nur fünf Messstellen bereits etwa 1800 Proben generiert (Doppler et al. 2017). Eine Möglichkeit, die PSM-Belastungen während des gesamten Zeitraums trotzdem kontinuierlich zu erfassen, ist eine an die Niederschläge angepasste gezielte Vereinigung von Proben. Da während der Niederschlagsereignisse mit sehr kurz andauernden Konzentrationsspitzen zu rechnen ist und somit eine höhere zeitliche Auflösung der Konzentrationen erforderlich ist, werden die jeweiligen Einzelproben untersucht. In Phasen ohne Niederschlagsereignisse werden die Einzelproben hingegen je nach Dauer der Trockenwetterperioden zu unterschiedlich langen Mischproben zusammengefügt. Auf diese Weise konnte in der Studie von Doppler et al. (2017) die Probenanzahl von etwa 1800 auf 249 deutlich reduziert werden. Diese Form der ereignisbezogenen Auswahl von Proben bietet im Gegensatz zur ereignisgesteuerten Probenahme den Vorteil, dass im Falle neuer Fragestellungen zunächst zurückgestellte Proben nachträglich noch analysiert werden können.

Ein Nachteil des Verfahrens einer kontinuierlichen Beprobung besteht hingegen darin, dass man hinsichtlich der Auflösung der PSM-Belastungen während der Niederschlagsereignisse limitiert ist. Beispielsweise liegt die geringste Zeitspanne für eine Mischprobe bei einem Sammler mit einer Kapazität von 24 Sammelbehältern unter Annahme einer wöchentlichen Leerung bei sieben Stunden. Untersuchungen mit abflussereignisgesteuerten, automatischen Probensammlern im Rahmen des BMBF-Projekts „NiddaMan“ (Entwicklung eines nachhaltigen Wasserressourcen-Managements am Beispiel des Einzugsgebiets der Nidda, FKZ 02WRM1367) haben allerdings gezeigt, dass Belastungsspeaks in Folge von Regenereignissen teilweise nur im Bereich weniger Stunden vorliegen und somit durch eine hohe

Mischprobenlänge unterschätzt werden können. Berechnet man beispielsweise aus den in Abbildung 16 gezeigten Metazachlor-Konzentrationen den entsprechend der unterschiedlichen Mischprobenlängen gewichteten Mittelwert für die gesamte Beprobungsdauer von 28 Stunden sowie für die ersten 12 Stunden, ergeben sich Konzentrationen von etwa 140 bzw. 200 ng/L. Die gemessene maximale Konzentration in den einzelnen Mischproben ist hingegen mit fast 500 ng/L mehr als doppelt so hoch.

Aus Gründen der begrenzten Akkukapazität kann auch die Frequenz der Entnahme der Probenaliquote nicht beliebig erhöht werden. Bei sich rasch ändernden Konzentrationen in Folge von Niederschlagsereignissen spiegeln die Mischproben somit nur bedingt die tatsächliche mittlere Konzentration des Beprobungszeitraums wider. Testläufe im Rahmen des Projektes NiddaMan ergaben, dass Probenahmegeräte, die Proben mittels Membranpumpe ansaugen, mit dem standardmäßig eingesetzten Akku (12 V; 7,2 Ah) unter Realbedingungen etwa 120 Probenaliquote ziehen können. Mit größeren externen Akkus (12 V; 25 Ah) konnten etwa 300 Proben ohne Akkuwechsel entnommen werden. Das bedeutet, dass bei einer Betriebszeit von einer Woche die maximale Probenahmefrequenz etwa eine Beprobung pro 30 Minuten beträgt.

Abbildung 16 Ergebnis einer ereignisgesteuerten hochaufgelösten Beprobung eines kleinen Fließgewässers im Wetteraukreis nordöstlich von Frankfurt am Main.



Größe des EZG: 26 km<sup>2</sup>. Die blaue Kurve (linke Achse) zeigt den mit Drucksensoren aufgenommenen Wasserstand. Die rote Kurve (rechte Achse) zeigt den Konzentrationsverlauf des Herbizids Metazachlor. Die gestrichelten Linien markieren die aus den einzelnen Mischproben berechneten gewichteten Mittelwerte der Metazachlor-Konzentrationen für die gesamte Beprobungsdauer von 28 Stunden (schwarze Linie) und die ersten 12 Stunden nach der Auslösung des Sammlers (grüne Linie). Die Probenahme wurde durch die Aktivierung eines über der Wasseroberfläche angebrachten Schwimmerschalters automatisch ausgelöst.

Quelle: Wick (2018)

### 3.2.2.2 Ereignisgesteuerte Probenahme

Das Grundprinzip der ereignisgesteuerten Probenahme besteht darin, dass das Probenahmeprogramm erst bei einem Niederschlags- bzw. Abflussereignis durch ein externes Signal ausgelöst wird (siehe auch Abbildung 17). Die Auslösung im Fall von Niederschlägen kann durch direkte Messung der Niederschlagsmenge mit Regenwippen (siehe z.B. Liess et al. (2001)) sowie des Wasserstands mit Drucksensoren (siehe z.B. Wicke et al. (2016)), Schwimmerschaltern oder Potentiometern (siehe z.B. Xing et al. (2013)) erfolgen. Alternativ kann die Probenahme indirekt über die Messung der Leitfähigkeit (siehe z.B. Wicke et al. (2016)), die als Maß für die Verdünnung des Oberflächenwassers dient,

ausgelöst werden. Dieses Verfahren ermöglicht es, Fließgewässer im Falle von Niederschlags- bzw. Abflussereignissen gezielt zu beproben und die Probenanzahl stärker zu begrenzen. Der Betreuungsaufwand wird vermindert, da Proben nur im Zuge einer Auslösung des Probenahmeprogramms und nicht kontinuierlich eingesammelt werden müssen. Damit Messstellen nicht auf Verdacht angefahren werden müssen, können Probenahmegeräte beispielsweise mit einem SMS-Modul ausgestattet und das Probenehmerpersonal per elektronischer Kurznachricht über eine erfolgte Auslösung informiert werden. Auf diese Weise wird auch ein relativ zeitnaher Transport der Proben ins Labor sichergestellt. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens ist, dass die Akkukapazität fast vollständig für die Beprobung im Falle eines Niederschlagsereignisses genutzt werden kann. Dadurch kann die Probenahmefrequenz zur Generierung der einzelnen Mischproben erhöht werden. Es ist davon auszugehen, dass sowohl die höhere Probenahmefrequenz als auch die Synchronisation von Mischprobenahme und Abflussereignis zu einer besseren Übereinstimmung der PSM-Konzentrationen in der Mischprobe mit der tatsächlichen mittleren PSM-Konzentration während des Beprobungszeitraums führt.

Abbildung 17 Mobile automatische Probenahme im Gelände



Linke Abbildung: Mobiler automatischer Probensammler P6 L der Firma MAXX Mess- und Probenahmetechnik GmbH (Rangendingen) im Geländeeinsatz. Das Gerät ist abschließbar. Es wurde zusätzlich mit zwei verschließbaren Haltebügeln gesichert und mit Drahtseilen an einem Baum angeschlossen.

Rechte Abbildung: Auslöseeinheit mit einem Schwimmerschalter für die wasserstandabhängige Aktivierung des Probenahmegerätes.

Bildquelle: BfG

Zudem erlaubt die ereignisgesteuerte Probenahme auch die Entnahme einer höheren Anzahl an Mischproben während eines einzelnen Niederschlags- bzw. Abflussereignisses. Dadurch kann der Verlauf der PSM-Konzentrationen während eines Abflussereignisses höher aufgelöst erfasst und die tatsächlichen Belastungspeaks festgestellt werden. Versuche im Rahmen des Projektes NiddaMan haben gezeigt, dass die Peak-Konzentrationen von PSM in kleinen Fließgewässern nicht immer parallel, sondern auch bis zu einem Tag zeitversetzt zum Abfluss- bzw. Wasserstandsmaximum erreicht werden. Ist es das Ziel, die Belastungsspitzen möglichst genau zu erfassen, muss die Dauer der Probenahme entsprechend lang und die zeitliche Auflösung (Anzahl der Mischproben) so hoch wie möglich gewählt werden. Bei einer hohen Anzahl an Messstellen ist allerdings die zeitliche Auflösung durch die maximale Analysenkapazität bzw. die Analysenkosten beschränkt. Soll beispielsweise die Pestizidbelastung von mindestens drei Niederschlagsereignissen an fünf Messstellen mit einer dreistündigen Auflösung über einen Zeitraum von 24 Stunden analysiert werden, fallen dabei bereits 120 Proben an.

Eine Schwierigkeit der ereignisgesteuerten Probenahme besteht darin, die Auslöseschwelle so zu wählen, dass einerseits die Probenahme möglichst direkt nach Einsetzen des Abflussereignisses beginnt,

andererseits die Auslösung nicht bereits bei sehr geringen Niederschlägen und Abflussveränderungen erfolgt. Da die Wirkung von Niederschlägen auf den Wasserstand von vielen Faktoren (u.a. Hydromorphologie des Gewässers, Geländetopographie, Grundwasseranbindung, Niederschlagsverlauf, etc.) abhängt, ist eine einheitliche Festlegung einer Auslöseschwelle nicht sinnvoll. Stattdessen müssen, unabhängig davon, ob die Auslösung über Niederschlag, Wasserstand oder Leitfähigkeit erfolgt, für jedes Gewässer und jeden Standort geeignete Auslöseschwellen definiert werden. Dazu können beispielsweise die Wasserstände bereits im Vorfeld der Beprobung durch entsprechende Drucksensoren und Datenlogger kontinuierlich aufgezeichnet und z.B. der Median des Wasserstands als erster Orientierungswert zur Einstellung einer wasserstandabhängigen Auslöseschwelle genutzt werden.

Alternativ könnte der Wasserstand für den Median des Abflusses an der Messstelle ( $h_{\text{Median}}$ ) abgeschätzt und als Auslöseschwelle verwendet werden. Die Abschätzung erfolgt unter den vereinfachenden Annahmen, dass i) der auf die Einzugsgebietsgröße (EZG) normierte Median des Abflusses an der Messstelle ( $Q_{\text{Median, Messstelle}}$ ) dem an der nächstgelegenen Abflussmessstelle ( $Q_{\text{Median, Referenz}}$ ) entspricht:

$$\frac{Q_{\text{Median, Messstelle}}}{EZG_{\text{Messstelle}}} = \frac{Q_{\text{Median, Referenz}}}{EZG_{\text{Referenz}}}$$

und ii) der Abfluss linear mit dem Fließquerschnitt ( $A$ ) skaliert:

$$\frac{Q_{\text{Median, Messstelle}}}{Q_{\text{gemessen}}} = \frac{A_{\text{Median, Messstelle}}}{A_{\text{gemessen}}}$$

Basierend auf diesen Annahmen kann bei bekannter Geometrie der Querschnittsfläche der  $h_{\text{Median}}$  aus der Fließquerschnittsfläche ( $A_{\text{Median, Messstelle}}$ ) berechnet und als Auslöseschwelle verwendet werden. Nachteil dieses Verfahrens ist, dass Abflussdaten der nächstgelegenen Abflussmessstationen vorliegen müssen und mindestens einmalig sowohl der Abfluss ( $Q_{\text{gemessen}}$ ) als auch der Gewässerquerschnitt ( $A_{\text{gemessen}}$ ) an den Messstellen bestimmt werden muss. Der zusätzliche Zeitaufwand für die Bestimmung von Gewässerquerschnitt und Abfluss liegt bei etwa zwei Stunden pro Messstelle.

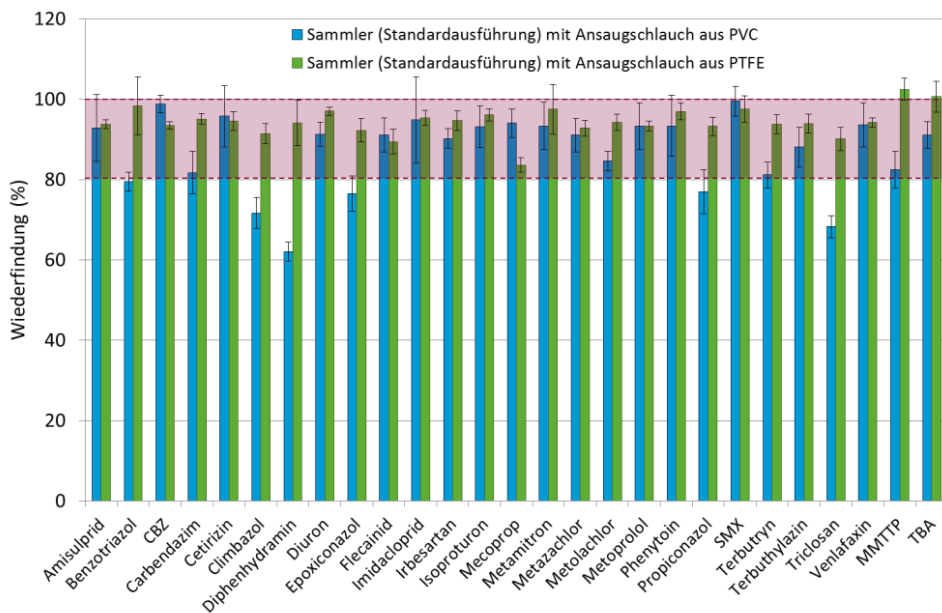
### 3.2.2.3 Substanzverluste durch Adsorption an Materialien des Probensammlers

Beim Einsatz automatischer Probenahmegeräte kommt die Wasserprobe je nach Gerätetyp mit verschiedenen Materialien in Kontakt. Prinzipiell ist es möglich, dass insbesondere unpolare Stoffe mit relativ hohen  $\log K_{\text{OW}}$  sowie kationisch vorliegende Stoffe an diesen Materialien adsorbieren und somit die Konzentrationen in der Probe unterschätzt werden. Es ist dementsprechend zu empfehlen, dass Wiederfindungsversuche mit dem anvisierten Probenahmegerät durchgeführt werden und ggfs. Materialien ersetzt werden. Im Rahmen des Projekts „NiddaMan“ wurde beispielsweise der mobile Probensammler P6 L der Firma MAXX hinsichtlich der Wiederfindung von etwa 100 anthropogenen organischen Verbindungen untersucht. Bei dem verwendeten Gerät erfolgen Ansaugen und Dosierung der Proben mit Hilfe einer Vakuumdosiereinheit aus Kunststoff. Die Proben gelangen nicht über einen Plattenverteiler, sondern über Schläuche und einen beweglichen Verteilerarm in die verschiedenen Sammelbehälter aus Glas. Für die Versuche wurde Wasser aus dem Rhein bei Koblenz (km 590,3) mit jeweils 50 ng/L der Substanzen dotiert. Bei den Substanzen handelte es sich um Pestizide, Arzneistoffe und Industriechemikalien, die einen breiten Bereich an unterschiedlichen physikochemischen Eigenschaften abdecken. Nach der manuellen Entnahme eines Probenaliquots als Referenz wurde das Wasser mit Hilfe des Probenahmegeräts über einen Ansaugschlauch in ein Sammelgefäß aus Glas befördert. Die Konzentrationen in der Referenzprobe ( $c_{\text{Referenz}}$ ) und in den mit dem Probenahmegerät gesammelten Proben ( $c_{\text{Probensammler}}$ ) wurden mittels LC-MS/MS analysiert und die prozentuale Wiederfindung wie folgt berechnet:

$$\text{Wiederfindung (\%)} = \frac{c_{\text{Probensammler}}}{c_{\text{Referenz}}} * 100$$

In Abbildung 18 sind die Ergebnisse für eine Auswahl der untersuchten Substanzen dargestellt. Bei der Verwendung eines Ansaugschlauchs aus Teflon (PTFE) ergaben sich für alle Substanzen Wiederfindungen zwischen 80 % und 110 % und somit keine substanziellen Verluste durch die automatische Probenahme. Die Verwendung eines Ansaugschlauchs aus PVC führte hingegen bei drei relativ unpolaren Substanzen Epoxiconazol ( $\log K_{OW}$ : 3,3), Propiconazol ( $\log K_{OW}$ : 3,7) und Triclosan ( $\log K_{OW}$ : 4,8) sowie den teilweise positiv geladen vorliegenden Substanzen Diphenhydramin ( $pK_s$ : 9) und Climbazol ( $pK_s$ : 7,5) zu Minderbefunden (Wiederfindungen von 60-80 %).

Abbildung 18 Wiederfindung von organischen Spurenstoffen nach Probenahme mit einem automatischen Probensammler der Firma MAXX



Gerätetyp P6 L, Standardausführung mit Vakuumdosiereinheit aus Kunststoff, mit Sammelgefäß aus Glas. Grüner Balken: Verwendung eines Ansaugschlauchs (5 m Länge) aus PVC, blauer Balken: Verwendung eines Ansaugschlauchs (5 m Länge) aus Teflon (PTFE).

Quelle: Projektdaten

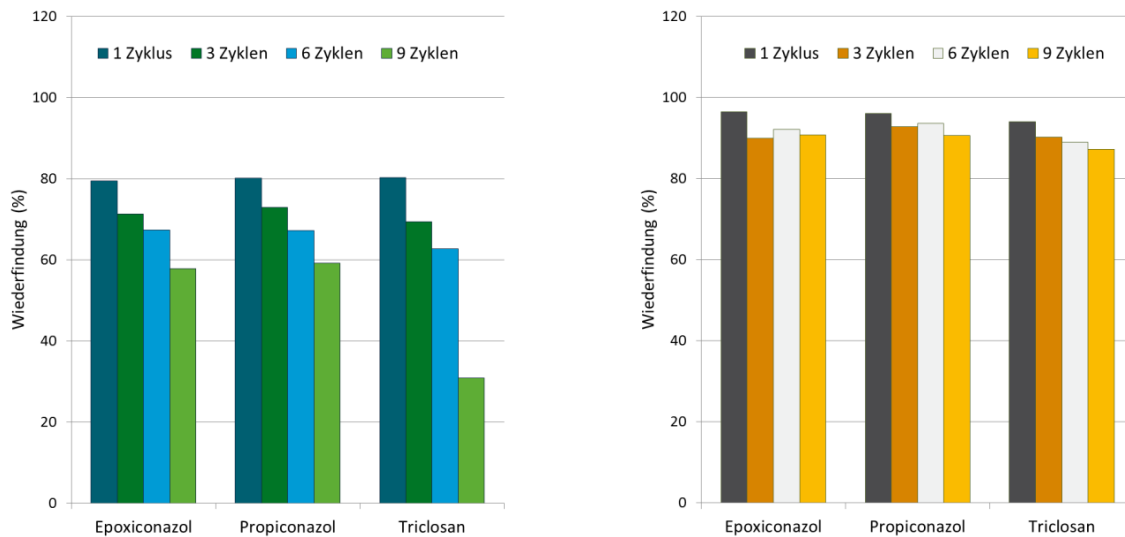
Die Ergebnisse bestätigten sich auch im Rahmen eines „worst-case“-Versuchs, bei dem die aufdotierte Rheinwasser-Proben neun Mal hintereinander angesaugt und aus dem Sammelbehälter des Probensammlers wieder zurück in das Vorratsgefäß gefüllt wurde. Bei Verwendung des Ansaugschlauchs aus PVC führte diese Kreislaufführung der Probe zu steigenden Substanzverlusten bei Epoxiconazol, Propiconazol und Triclosan (Abbildung 19, linke Seite). Nach neun Sammelzyklen lag die Wiederfindung für Triclosan nur noch bei rund 30 %. Durch den Einsatz des PTFE-Schlauchs konnten Substanzverluste hingegen fast vollständig vermieden werden (Abbildung 19, rechte Seite). Auch nach neun Zyklen lagen die Wiederfindungen für Epoxiconazol, Propiconazol und Triclosan sowie für die anderen etwa 100 untersuchten Substanzen noch oberhalb von 80 %.

Basierend auf diesen Ergebnissen ist die Verwendung eines Ansaugschlauchs aus PTFE zu empfehlen. Für andere Gerätekomponenten wie z.B. die Vakuumdosiereinheit (Glas versus Kunststoff) oder das Ventil zur Abfüllung der Proben in die Sammelflaschen (Schlauchquetschventil mit Silikonschlauch versus Kugelventil aus PTFE) konnte hingegen kein Einfluss auf die Wiederfindung der getesteten Substanzen festgestellt werden. Die Ergebnisse können jedoch nur bedingt auf andere Substanzen und Probensammler übertragen werden. Deshalb sollten vor dem Beginn einer Monitoringkampagne die



Wiederfindungen der entsprechenden Zielanalyten mit dem ausgewählten Sammlertyp überprüft werden. Die Untersuchung sollte auch die Überprüfung von etwaigen Verschleppungen von Substanzen beinhalten.

Abbildung 19 Wiederfindung von Epoxiconazol, Propiconazol und Triclosan nach ein- bis neunmaliger Kreislaufführung durch den Probensammler



Linke Abbildung: Verwendung eines Ansaugschlauches aus PVC; rechte Abbildung: Verwendung eines Ansaugschlauches aus PTFE.

Quelle: Projektdaten

#### 3.2.2.4 Automatische Probensammler mit integrierter Festphasenextraktion

Sollen die Proben nicht per Direktinjektion, sondern nach vorheriger Anreicherung über Festphasenextraktion analysiert werden, können automatische Probennehmer auch mit einer entsprechenden Einheit zur Festphasenextraktion ausgestattet werden. Dabei werden die Proben nach dem Ansaugen unter Hochdruck zunächst über einen Vorfilter und anschließend durch eine Festphasenextraktionssäule befördert. Dadurch können PSM, die an der Festphase adsorbieren, angereichert und anschließend im Labor wieder eluiert und analysiert werden. Durch die Anreicherung können für annähernd vollständig extrahierbare Substanzen deutlich niedrigere BGs erreicht werden. Allerdings liegen die BGs bei der Direktinjektion ohne vorherige Anreicherung bei modernen LC-MS/MS Systemen für die meisten Substanzen bereits im niedrigen ng/L Bereich (Reemtsma et al. 2013b) und damit oftmals deutlich unterhalb der RAK, JD-UQN und ZHK-UQN.

Der Vorteil des integrierten Verfahrens ist, dass der Arbeitsschritt der Festphasenextraktion im Labor entfällt, die Analyten durch die Festphasenanreicherung stabilisiert werden und keine Wasserproben transportiert und gelagert werden müssen. Bisher sind automatische Probenahmegeräte mit integrierter Festphasenextraktion Sonderanfertigungen und dadurch deutlich teurer als die derzeitigen Standardgeräte. Ein weiterer Nachteil ist, dass die Festphasenextraktion zu Minderbefunden durch unvollständige Extraktion (bei sehr polaren Stoffen) oder Elution (bei sehr unpolaren Stoffen) führen kann (siehe z.B. Niessen et al. (2006)). Zudem kann die Anreicherung stärkere Matrixeffekte bei der Analytik mittels LC-MS/MS verursachen, die insbesondere bei fehlenden internen Standards zu mangelnder Richtigkeit und Präzision der Analysen führen können (siehe z.B. Wick et al. (2010)). Zu prüfen ist außerdem, inwieweit die erhöhte Trübung des Wassers bei Regenereignissen trotz Sieb und Vorfilter Verstopfungen der Festphasenkartuschen verursachen kann. Insbesondere, wenn eine hohe Probenahmefrequenz gewünscht ist und viele Probenaliquote auf einer Kartusche angereichert werden, sind

Probleme durch Verstopfungen und Matrixeffekte möglich. Die Durchführung einer Festphasenextraktion bedarf daher einer entsprechenden Entwicklung und Methodvalidierung.

### **3.2.3 Hochwassersammler**

Eine deutlich kostengünstigere Alternative zur Beprobung von Abflussereignissen im Zuge von Niederschlägen ist der Einsatz von sogenannten Hochwassersammlern (Liess et al. 2001, Trainer et al. 2010). Dabei werden Sammelflaschen an einer Haltevorrichtung in unterschiedlichen Höhen über dem Wasserspiegel angebracht. Bei einer entsprechenden Erhöhung des Wasserstands füllt sich die Flasche über eine Einströmöffnung, während ein zweites, längeres Röhrchen zur Entlüftung dient.

Der Zeitpunkt des Beginns der Befüllung der einzelnen Flaschen während eines Abflussereignisses kann über den Vergleich der Höhe der Einströmöffnung mit Druckloggerdaten bestimmt werden. Ein wesentlicher Nachteil dieses Verfahrens gegenüber den automatischen Probensammlern ist allerdings, dass nur einzelne Stichproben während des Wasserstandanstiegs generiert werden und die Dauer der Befüllung nicht bekannt ist. Zudem können Belastungsspeaks von PSM, die erst nach dem Erreichen des maximalen Wasserstands auftreten, nicht erfasst werden.

### **3.2.4 Passivsammler**

Passivsammler können über längere Zeiträume von bis zu einem Monat ohne großen technischen Aufwand ins Gewässer eingebracht werden, um Aufschluss über die zeitlich integrierte Stoffbelastung zu bekommen (Madrid and Zayas 2007). Allerdings ist die Sammelrate für jede Sammelphase und jeden Analyten spezifisch und muss experimentell bestimmt werden. Zudem wird die Sammelrate aber auch von den während der Exposition des Sammlers an der jeweiligen Probenahmestelle vorherrschenden Umweltfaktoren wie Wassertemperatur, Fließgeschwindigkeit und Bewuchs des Passivsammlers beeinflusst. Dies erschwert die Validierung und schränkt die Vergleichbarkeit mit quantitativen Ergebnissen anderer Verfahren ein (Kraus et al. 2015). Dementsprechend sind die Anwendungsmöglichkeiten und Limitierungen von Passivsammlern für das Monitoring von anthropogenen Spurenstoffen derzeit auch noch Gegenstand aktueller Forschungsvorhaben wie z.B. des UBA-Projekts „Realistisches Abbilden von Schadstoffbelastungen in Gewässern mit Passivsammlern“ (FKZ 3717 67 4180, Laufzeit 01.10.2017-31.10.2020). Der Vorteil von Passivsammlern liegt in der Bestimmung zeitgemittelter Durchschnittskonzentrationen. Passivsammler mit einer polaren Sammelphase wie der Chemcatcher® wurden in der Vergangenheit auch bereits erfolgreich eingesetzt, um zeitgemittelte Durchschnittskonzentrationen in Zeiträumen mit Regenereignissen zu ermitteln (Schäfer et al. 2008b). Die Belastungsspeaks von PSM während eines Regen- bzw. Abflussereignisses können jedoch nicht ohne weiteres bestimmt werden. Dazu müssten die Passivsammler automatisiert ereignisbezogen eingesetzt und der Einfluss des stark ansteigenden Wasserstands auf die Sammelrate berücksichtigt werden.

### **3.2.5 Kontinuierliche Aufzeichnung des Wasserstandes und/oder von Niederschlägen**

Um sicherzustellen, dass vergleichbare Daten zur PSM-Belastung bei Regenereignissen generiert werden, ist sowohl bei der kontinuierlichen als auch bei der ereignisgesteuerten Beprobung eine permanente Aufzeichnung des Wasserstandes (z.B. durch Drucklogger) sowie der Niederschlagsmenge (z.B. durch Kippschalter mit Datenlogger) während des gesamten Beprobungszeitraums empfehlenswert. Mit Hilfe dieser Daten können i) die Auslöseschwellen bei der ereignisgesteuerten Probenahme angepasst werden, ii) Proben selektiert und priorisiert werden und iii) die gemessenen PSM-Konzentrationen mit den Niederschlags- und Wasserstandsdaten verglichen werden.

## 4 Anwendungsüberprüfung der verschiedenen Probenahmemethoden in Kooperation mit den Bundesländern Sachsen-Anhalt und Sachsen

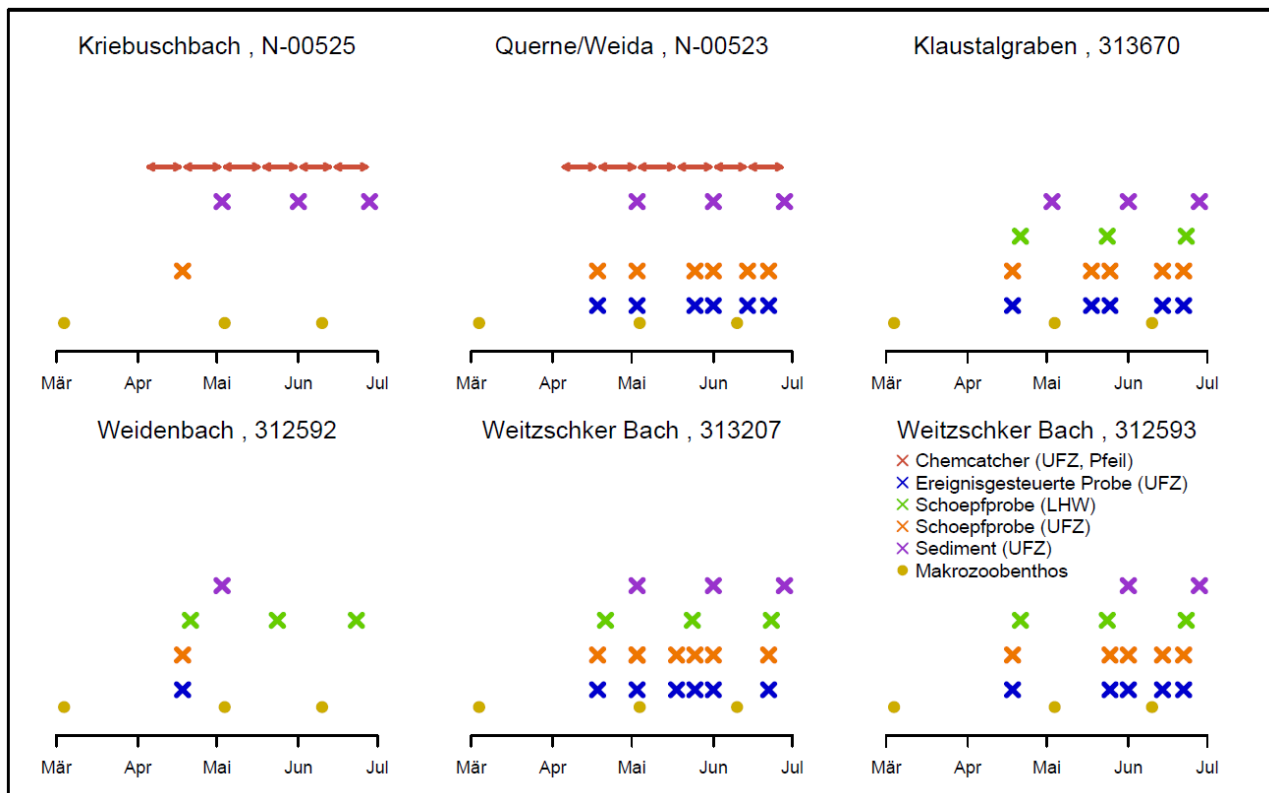
Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über die Hauptergebnisse des Teilprojekts „Vertiefende Gewässeruntersuchungen in Kleineinzugsgebieten (Projekt Querne/ Weida), Teil Fließgewässer, Sedimente“ (Knillmann et al. 2016) gegeben. Das Teilprojekt gehört zum „Konzept zur Erarbeitung von Maßnahmen zur Reduktion diffuser Einträge von Pflanzenschutzmitteln in Oberflächengewässer am Beispiel des Pilotgebietes Querne/Weida“, das federführend durch die Landesanstalt für Landwirtschaft und Gartenbau Sachsen-Anhalt (LLG) durchgeführt wurde. Verantwortliche Kooperationspartner zum umfassenden PSM-Monitoring des Teilprojekts waren die Abteilung ‚System-Ökotoxikologie (OEKOTOX)‘ und die Abteilung ‚Wirkungsorientierte Analytik (WANA)‘ des UFZ.

Im Rahmen des Teilprojekts wurden die folgenden Probenahmemethoden für PSM vergleichend angewandt:

- ▶ Schöpfprobe (Durchführung: Landesbetrieb für Hochwasserschutz und Wasserwirtschaft Sachsen-Anhalt (LHW)): Die Probenahme ist Teil des behördlichen Messprogramms und erfolgt monatlich zum fixen Termin durch Mitarbeiter des LHW (Analyse durch beauftragtes akkreditiertes Umweltlabor).
- ▶ Schöpfprobe (Durchführung: UFZ): Die Probenahme erfolgt vorzugsweise direkt, spätestens innerhalb von 5 Tagen nach einem Starkregenereignis (Analyse durch WANA, UFZ).
- ▶ Ereignisgesteuerte Probenahme (Durchführung: UFZ): Hierbei wird eine einfache Methode zur Erfassung von PSM-Belastungen bei Starkregen angewandt (Liess et al. 1999, Liess and von der Ohe 2005). Die Probenahme erfolgt mittels 1L-Braunglasflaschen, die in unterschiedlicher Höhe über dem normalen Wasserpegel an einer Eisenstange befestigt wurden und bei Anstieg des Wasserstands sich langsam füllen (Analyse durch WANA, UFZ).
- ▶ Passivsammler (Durchführung: UFZ): Die mittleren PSM-Belastungen werden über Diffusion in einer Sammelphase erfasst. Die Probenahme wird mittels Chemcatcher in polarer Konfiguration durchgeführt (Stephens et al. 2005). Die Chemcatcher sind an der Messstelle frei umströmt in ca. 5 - 10 cm Höhe über dem Gewässerboden angebracht. Der Zeitraum der Exponierung beträgt 14 Tage (Analyse durch WANA, UFZ).
- ▶ Sedimentproben (Durchführung: UFZ): Hierdurch sollen die Konzentrationen lipophiler Substanzen an größeren Partikeln bzw. Schwebstoffen am Gewässergrund erfasst werden. Monatliche Proben werden an verschiedenen Punkten eines 10-m-Abschnitts am Standort genommen. Die Beprobung des Feinsediments in der obersten Sedimentschicht erfolgt mittels Edelstahl-Schöpfkelle (Analyse durch WANA, UFZ).

Aus Kapazitätsgründen konnte nicht jede der obigen Methoden an allen Probenahmestellen des Projekts fortlaufend eingesetzt werden. Abbildung 20 zeigt im Überblick deren jeweiligen Einsatz im Rahmen des Teilprojektes.

Abbildung 20 Überblick über die Probestellen, Methoden und Zeitpunkte der Probenahme in den Einzugsgebieten der Querne und der Weida (Sachsen-Anhalt)



Zeitliche Einordnung der Probenahme ist auf der X-Achse dargestellt, mit Achsenabschnitten jeweils zum 1. Tag im Monat.

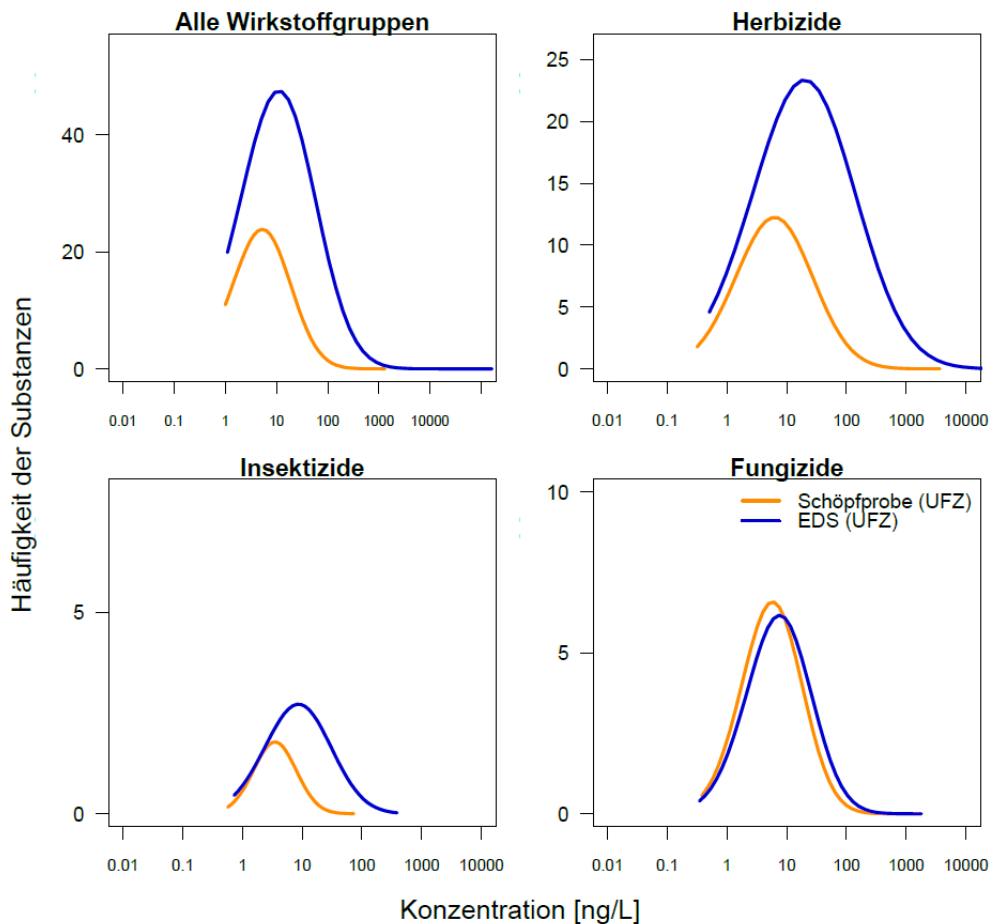
Bildquelle: Knillmann et al. (2016)

Der Vergleich aller durchgeführten Probenahmemethoden erwies sich allerdings als schwierig, da nicht alle Probenahmemethoden an allen Probestellen durchgeführt wurden. So gab es beispielsweise an der Probestelle ‚Kriebuschbach‘ keine Abflussereignisse und damit keine ereignisgesteuerte Probenahme und die Passivsammler wurden nur an zwei der insgesamt sechs Standorten eingesetzt. Erschwerend kam außerdem die Tatsache hinzu, dass die chemische Analytik in unterschiedlichen Laboren durchgeführt wurde. Im Vergleich zur Analytik am UFZ wiesen sowohl die Schöpfproben aus dem behördlichen Überwachungsprogramm des LHW als auch die Wochenmischproben, welche nicht vom UFZ gemessen wurden, ein kleineres Stoffspektrum und höhere Bestimmungsgrenzen auf. Diese Heterogenität der chemischen Analytik am UFZ, LHW bzw. LLG beeinträchtigen die direkte Vergleichbarkeit der Probenahmemethoden und erfordern eine Diskussion, welche über die eigentlichen Fragestellungen der vorliegenden Studie hinausführt. Aus den genannten Gründen eigneten sich daher für einen möglichst belastbaren Vergleich nur die Schöpfproben und die ereignisgesteuerten Probenahmen mit einer Analytik am UFZ.

Bei dem Vergleich dieser zwei Probenahmemethoden wurde die Häufigkeitsverteilung aller gemessenen Wirkstoffkonzentrationen pro Methode über alle Probestellen und den gesamten Untersuchungszeitraum gegenübergestellt (Abbildung 21). Es zeigte sich, dass mit der ereignisgesteuerten Probenahme an fast allen Probestellen die meisten Substanzen nachgewiesen wurden. Durch die ereignisgesteuerte Probenahme wurden ebenfalls die Konzentrationsspitzen besser erfasst und lagen im Durchschnitt etwa 3-4 mal höher als bei der Schöpfprobe. Dieser Unterschied ist besonders deutlich für die Gruppe der Herbizide (Konzentrationsspitzen > 100 ng/L) und Insektizide (Konzentrationsspitzen >

50 ng/L). Im Vergleich dazu liegen bei den Fungiziden die Messbereiche für die einzelnen Probenahmemethoden relativ ähnlich. Diese Ähnlichkeit kann daran liegen, dass sich Fungizide, Herbizide und Insektizide in ihrer Anwendung und den Eintragspfaden in die Gewässer unterscheiden. Genauere Ursachen müssten jedoch hier noch besser analysiert werden.

Abbildung 21 Vergleich der Konzentrationsmessbereiche entsprechend der verschiedenen Probenahmemethoden, dargestellt als Konzentrationsverteilungen über alle PSM-Wirkstoffklassen



Links oben: Häufigkeit der Positivfunde aller PSM-Wirkstoffe, rechts oben: Häufigkeit der Positivfunde von Herbiziden, links unten: Häufigkeit der Positivfunde von Insektiziden, rechts unten: Häufigkeit der Positivfunde von Fungiziden. In die Konzentrationsverteilungen geht jede Substanz mit der maximalen Konzentration pro Standort ein.

Bildquelle: Knillmann et al. (2016)

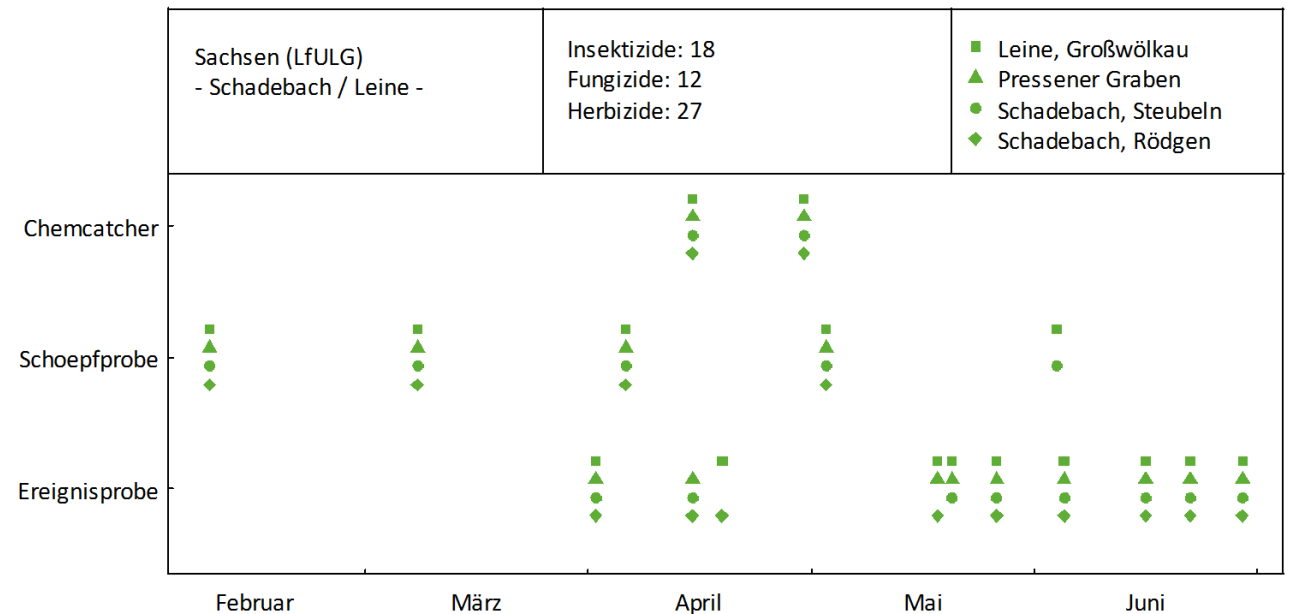
Eine weitere Kampagne zum Vergleich von Probenahmemethoden fand in Zusammenarbeit mit dem Bundesland Sachsen in Form einer Kooperation zwischen dem Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie (LfULG) und dem UFZ statt. Für die Probenahme wurde vier Messstellen im EZG des Schadebachs und der Leine ausgewählt (Projektgebiet „Eilenburg-Delitzsch“). Insgesamt wurden im Rahmen dieser Erhebung folgende drei Probenahmemethoden vergleichend durchgeführt.

- ▶ Schöpfprobe (Durchführung LfuLG): Teil des behördlichen Messprogramms, Probenahme monatlich zum fixen Termin durch Mitarbeiter des LfuLG (Analytik durch landeseigenes Umweltlabor).
- ▶ Ereignisgesteuerte Probenahme (Durchführung UFZ): Methodenbeschreibung s. oben (Analytik durch landeseigenes Umweltlabor)

- Passivsammler (Durchführung UFZ): Methodenbeschreibung s. oben (Analytik durch landeseigenes Umweltlabor).

Auch in diesem PSM-Monitoring konnte aus Kapazitätsgründen nicht an allen Standorten fortlaufende Probenahmen durchgeführt werden. Abbildung 22 gibt ein Überblick über die erhobenen Daten.

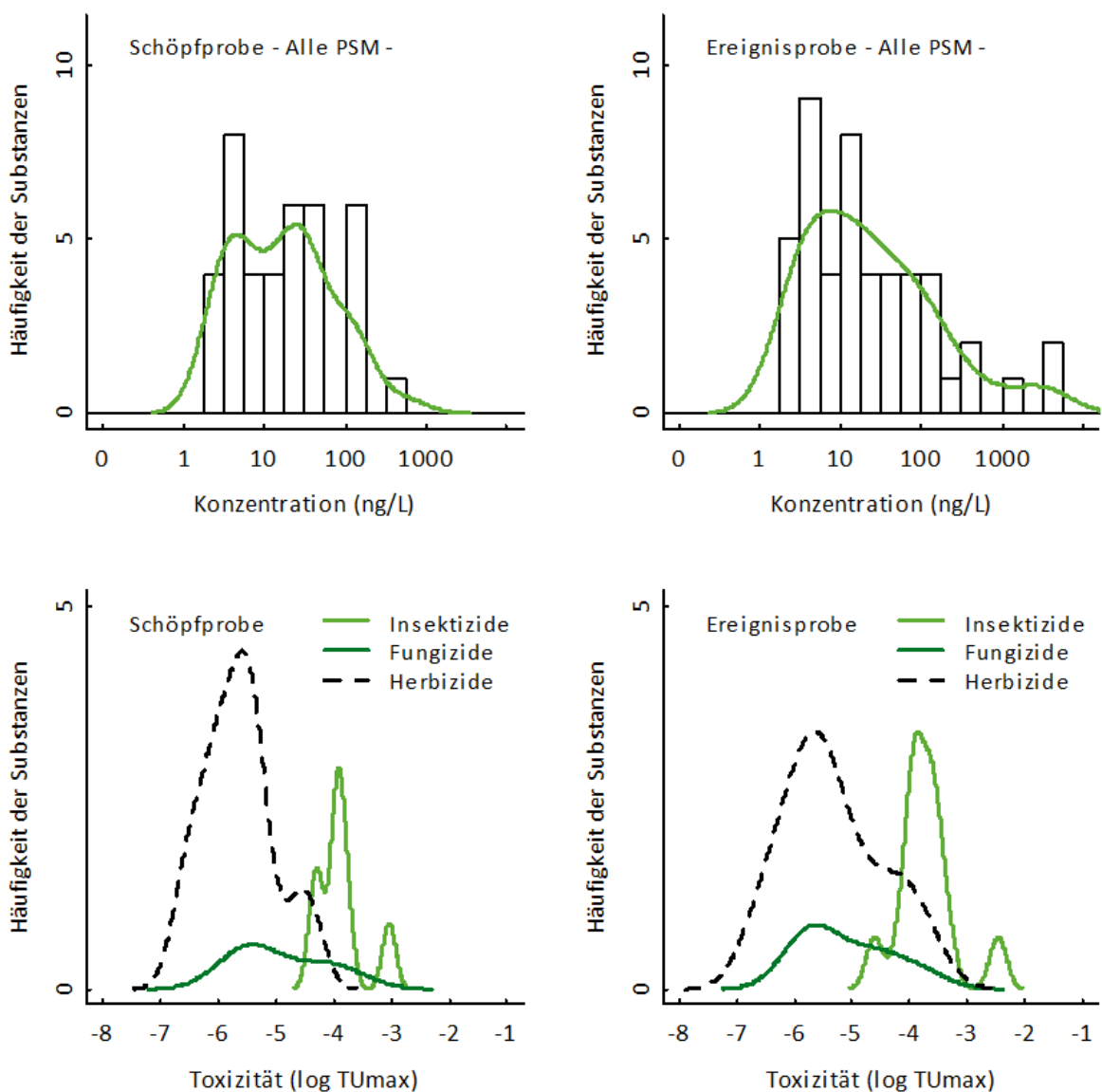
Abbildung 22 Überblick über die Probestellen, Methoden und Zeitpunkte der Probenahme in den Einzugsgebieten des Schadebachs und der Leine (Sachsen)



Datenquelle: UFZ und Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie (LfULG)

Die folgende Auswertung zeigt einen Vergleich für die Probenahme Anfang Juni. In diesem Zeitraum ist von einer erhöhten PSM-Belastung auszugehen und es liegen Daten zur Probenahmemethode der behördlichen Schöpfprobe und der ereignisgesteuerten Probenahme vor. Es zeigte sich, ähnlich wie in der Probenahme an der Querne und Weida in Sachsen-Anhalt, dass mit der ereignisgesteuerten Probenahme 23 % mehr Substanzen (Anzahl Substanzen; Schöpfprobe: 39, ereignisgesteuerte Probe: 48), und tendenziell höhere Konzentrationen nachweisbar waren (Abbildung 23 oben). Aus ökotoxikologischer Sicht stellten Insektizide die wichtigste PSM-Wirkstoffgruppe dar (Abbildung 23, unten).

Abbildung 23 Vergleich der PSM-Positivbefunde mittels Schöpf- und Ereignisprobe, dargestellt als Konzentrationsverteilungen (oben) sowie ökologischer Toxizität über alle PSM-Wirkstoffklassen (unten).



Oben: Häufigkeit und Konzentrationsbereich aller PSM-Positivbefunde vergleichend für Schöpfproben (oben links) und Ereignisproben (oben rechts). Unten: Häufigkeit und Toxizitätsbereich der Positivbefunde für die Wirkstoffgruppen Insektizide, Fungizide und Herbizide, vergleichend für Schöpfproben (unten links) und Ereignisproben (unten rechts). Die Toxizität, angegeben als logarithmierte maximale Toxic Unit einer Wasserprobe (log TU<sub>max</sub>), wird aus der gemessenen Wirkstoffkonzentration und der ausgewählten Effektkonzentration berechnet (hier: akute Effektkonzentration 48h-LC50 *Daphnia magna*). Einzelheiten zum Toxic Unit-Konzept können dem Bericht zu Teilvorhaben 1, Kap. 1, 2.2.1.2 und Kap. 5.2.4 entnommen werden (Brinke et al. (2015)).

Datenquelle: UFZ und Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie (LfULG)

## 5 Vorbereitende Arbeiten und Konzept für ein repräsentatives Monitoring der PSM-Belastung von kleinen Standgewässern in der Agrarlandschaft

### 5.1 Kleine Standgewässer

#### 5.1.1 Hydrologische und biogeochemische Besonderheiten kleiner Standgewässer

Die Erstellung des Monitoringkonzeptes für kleine Standgewässer in der Agrarlandschaft beruht auf den Erfahrungen aus umfangreichen Untersuchungen an Söllen in Brandenburg. Kleine Standgewässer sind in der Regel hydraulisch mit dem obersten, oft nicht sehr mächtigen Grundwasserleiter verbunden und können somit als Grundwasserblänken angesehen werden. Ihr jeweiliges hydrologisches Einzugsgebiet kann deshalb deutlich größer als das topografisch abgegrenzte Einzugsgebiet sein. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Form des lokalen Einzugsgebietes sehr schmal und sehr lang gestreckt entlang der Stromlinien des jeweils zufließenden Grundwassers ist.

Die Umsatzraten biogeochemischer Prozesse, v.a. hinsichtlich der Nährstoffe und der redoxsensitiven Stoffe, können in kleinen Standgewässern sehr hoch sein. Als Folge dessen kann sich einerseits das Redox-Milieu innerhalb sehr kurzer Zeit drastisch ändern. Andererseits sind die Stoffkonzentrationen sowie deren zeitlicher Verlauf in der Regel räumlich sehr heterogen. Das Ausmaß des Einflusses biogeochemischer Umsetzungen in den Standgewässern ist je nach Redox-Sensitivität und Metabolisierbarkeit der vorhandenen PSM-Wirkstoffe vermutlich sehr unterschiedlich.

Zusätzlich kann ein Teil der PSM-Einträge während einzelner Applikationsereignisse durch Abdrift/Wind, auch über größere Entfernungen und über Baumbestandene Gewässerrandstreifen hinweg verursacht werden. Erosive Ereignisse (Wind, Wasser) können zumindest zeitweise zu Einträgen von Oberbodenmaterial der umgebenden Ackerflächen inklusive daran sorbierter PSM-Wirkstoffe ins Gewässer führen. Oberflächenabfluss kann sowohl bei Starkregenereignissen (oft kleinräumig begrenzt) in Folge ungenügender Bodenbedeckung als auch bei Schneeschmelze auf gefrorenem Boden stattfinden. Nach Erfahrung des ZALF ist die Häufigkeit solcher Ereignisse selbst im hügeligen Gelände allerdings sehr gering.

Bei der Datenrecherche zur PSM-Belastung von Kleingewässern im Rahmen von Teil 1 des FuE-Vorhabens (UFOPLAN-Projekt FKZ 3714 67 4040/1) hat sich gezeigt, dass für kleine Standgewässer im Vergleich zu kleinen Fließgewässern eine deutlich schlechtere Datenbasis vorhanden ist. Dort lagen Daten von 3112 Messstellen an Fließgewässern, aber nur von 58 Messstellen an Standgewässern vor. In einer weiteren Studie konnten bundesweit ebenfalls nur auf 600 wiederholte Beprobungen weniger kleiner Standgewässer zugreifen (Ulrich et al. 2015). Im Vergleich zu kleinen Fließgewässern sind kleine Standgewässer durch eine deutlich längere Verweilzeit des Wassers an der Messstelle sowie wesentlich höhere biologische Umsatzraten und rasch wechselnde Redoxbedingungen gekennzeichnet. Kleine Standgewässer haben eine viel kleinere Grenzfläche zum terrestrischen System und in der Regel wesentlich kleinere Einzugsgebiete.

#### 5.1.2 Habitatfunktionen von kleinen Standgewässern

Kleine Standgewässer haben neben ihrer Funktion als Senke (v.a. Wasser- und Stoffspeicher), ihrer mikroklimatischen und ästhetischen Funktion auch eine bedeutende Habitatfunktion. Die wichtigsten Habitatfunktionen fasst Kalettka (1996) als Arten- und Strukturvielfalt, Refugium bedrohter Arten, phytosanitäre Funktion, Biomasseproduktion und -nutzung sowie Biotopverbund zusammen. Die Habitatfunktionen von Söllen und anderen kleinen Standgewässern fanden erst in den letzten drei Jahrzehnten verstärkte Beachtung. Sie sind teilweise durch eine intensive Landnutzung stark beeinträchtigt. Dienen kleine Standgewässer Tier- und Pflanzenarten als Habitat, die in Anhang II der FFH-Richt-



linie aufgeführt sind, so sind diese Biotope als besonders schützenswert einzustufen. Durch ihre vielfältigen Habitatfunktionen, z.B. Steigerung von Erträgen durch Habitatwirkung für Nutzinsekten (Stewart et al. 2017), und durch ihre Wirkung als Wasser- und Stoffspeicher, z.B. CO<sub>2</sub>-Sequestrierung (Downing et al. 2008), haben kleine Standgewässer ein hohes Potential zur Erfüllung von Ökosystemleistungen.

#### 5.1.2.1 Biodiversität

Kleine Standgewässer besitzen aufgrund ihrer variablen und dynamischen Standortfaktoren potentiell eine hohe Biodiversität (Céréghino et al. 2008a, Downing 2010, Kalettka 1996, Kalettka 1999) und können als Refugium für gefährdete Arten dienen (Declerck et al. 2006, Oertli et al. 2002, Thiere et al. 2009). Aus diesem Grund werden kleine Standgewässer häufig als „Hot Spots“ für die Biodiversität in einer Region bzw. Landschaft angesehen (Céréghino et al. 2008a). So wurde in kleinen Standgewässern von Agrarlandschaften sowohl die höchste Biodiversität als auch die höchste Anzahl seltener Arten für Makrophyten und Makroinvertebraten im Vergleich zu Flüssen, Gräben und Seen nachgewiesen (Davies et al. 2008, Williams et al. 2004). Auch das Artenspektrum von Makrophyten in Ackersöhlen in Nordostbrandenburg zeigt eine hohe Biodiversität mit bis zu 275 Arten, hiervon bis zu 28 gefährdete Arten (Dreger 1994, Kalettka 1999). Die Vegetation in kleinen Standgewässern ist häufig kleinräumig zониert und weist eine schnelle Sukzession auf. Die Artenvielfalt von Söhlen und anderen kleinen Standgewässern nimmt mit fortschreitender Sukzession bzw. erhöhter Eutrophierung ab (Hamel 1988).

Neben den Habitatfunktionen der kleinen Standgewässer selbst haben auch die sie umgebenden Gewässerrandstreifen eine bedeutende Habitatfunktion für Flora und Fauna. Eine abwechslungsreiche Strukturierung der Ufervegetation und des Randstreifens wirkt sich auf eine höhere Biodiversität der Pflanzengesellschaften aus, was wiederum positive Auswirkungen auf die Lebensraumvielfalt und auf die Biodiversität der Fauna hat. Gewässerrandstreifen haben eine Pufferwirkung zum Schutz des Gewässers vor Einträgen von Nähr- und Schadstoffen. So können beispielsweise Pufferzonen, die mit dichter und hoher Gehölzvegetation bewachsen sind, durch Winderosion verursachte Stoffeinträge verringern. Weiterhin können durch die Distanzwirkung des Randstreifens direkte Einträge von Schad- und Nährstoffen in das Gewässer verhindert werden. Wenn Gewässerrandstreifen um kleine Standgewässer angelegt wurden, unterliegen sie meist einer extensiven Grünlandnutzung.

Kleine Standgewässer in agrarisch genutzten Landschaften sind ein bedeutendes Habitat für Amphibien und gehören zu den artenreichsten Kleingewässern in Europa (Kalettka 1999). In Deutschland gibt es etwa 20 heimische Amphibienarten. Einzelne Arten bevorzugen bestimmte Regionen, wie Mittelgebirge (z.B. Geburtshelferkröte, Gelbbauchunke und Fadenmolch) oder das Tiefland (z.B. Knoblauchkröte, Rotbauchunke und Wechselkröte) (Blab 1986, Pfeffer et al. 2011). Amphibien sind sowohl auf aquatische Lebensräume als Vermehrungsbiotope als auch auf terrestrische Lebensräume als Überwinterungsquartier angewiesen. Häufig sind kleine Standgewässer für Amphibien die einzigen verbliebenen Refugien in kultivierten Agrarlandschaften, in denen andere Feuchthabitate wie Fließgewässer-Auen degradiert sind. In vielen Regionen ist für Amphibien eine negative Bestandsentwicklung zu verzeichnen. Viele Amphibienarten gelten als gefährdet und finden sich in den roten Listen von Bund und Ländern wieder (z.B. Rotbauchunke). Mehr als 50 % der in der FFH-Richtlinie als schützenswert eingestuften Amphibienarten kommen in kleinen Standgewässern vor (EPCN 2008).

Die Flächen um die kleinen Standgewässer gehören meist verschiedenen Biotoptypen an. Deshalb sind Söhle und andere kleine Standgewässer meist Inselbiotope, zwischen denen eine Wanderung bzw. ein Austausch nur schwer möglich ist (LUA 2007). Einige Arten vollziehen jedoch ein- oder mehrmalige Wechsel zwischen Gewässern eines Gewässerkomplexes. Für Söhle in Nordostdeutschland wurde nachgewiesen, dass teilweise sogar stark isolierte Kleingewässer von wanderfreudigen Amphibien als Reproduktionshabitat genutzt werden (Schneeweiss 1996). Somit stellen die Gewässer für diese Arten

Trittsteine in der stark agrarisch geprägten Landschaft dar. Deshalb sind auch der Ausbau und die Erhaltung des Biotopverbundes für Amphibien von großer Bedeutung.

Neben Makrophyten und Amphibien zeigen kleine Standgewässer auch eine hohe Biodiversität für Invertebraten. Für Ackersölle in Nordostdeutschland wurde allerdings für die Invertebraten-Fauna eine Dominanz an ubiquitären Arten für pflanzenreiche und schlammige Gewässer, jedoch ein geringes Vorkommen an gefährdeten Arten nachgewiesen (Kalettka 1996). Für kleine Standgewässer in Flandern wurde für Cladoceren eine geringere Biodiversität als für größere Seen festgestellt (De Bie et al. 2008). Dennoch können kleine Standgewässer in Regionen mit hoher Kleingewässerdichte einen großen Beitrag für eine hohe Biodiversität leisten (Céréhino et al. 2008b, De Bie et al. 2008).

### 5.1.2.2 Einflussfaktoren

Einer der wichtigsten Einflussfaktoren auf die Habitatfunktion von kleinen Standgewässern ist die Wasserführung. Diese ist abhängig von verschiedenen Standortfaktoren des Gewässers (u.a. Morphologie, Sediment, Grundwasserflurabstand und Vegetation) und des Einzugsgebietes (u.a. Größe, Hangneigung, Substrat) sowie von klimatischen Bedingungen (u.a. Niederschlag, Evapotranspiration, Frostperioden). In Kleingewässern fehlt im Gegensatz zu Seen ein Puffervermögen gegenüber hydroklimatischen Randbedingungen. Deshalb sind häufig große Wasserstandschwankungen zu verzeichnen.

Die Mindestdauer der Wasserführung kann als Parameter für die Einschätzung der Habitateignung von kleinen Standgewässern für die Reproduktion von Amphibien herangezogen werden (Kalettka et al. 2011). Auch für den Artenbestand von Makrophyten sind der Zeitpunkt des Beginns und die Länge der Austrocknungsphase besonders wichtig (Clausnitzer 1985, Runge 1988). So sind nennenswerte Bestände an Hydrophyten nur in perennierenden Kleingewässern<sup>9</sup> zu finden. Die räumliche Dynamik des Wassers führt zur Zonierung innerhalb der Kleingewässer. Für temporäre kleine Standgewässer trägt die hohe räumliche und zeitliche Dynamik aufgrund der schnellen Abfolge von Vegetationseinheiten zu einer höheren Artenvielfalt bei (Werstat 2007). Für Invertebraten wurde ein Einfluss der Wasserführung sowohl auf die Struktur und Zusammensetzung der Artengemeinschaft (z.B. (Schneider and Frost 1996, Wellborn et al. 1996) als auch auf die Artenvielfalt beschrieben (z.B. (Brooks 2000, Tarr et al. 2005). Eine Verbesserung der Wasserführung (Dauer, Tiefe) von stark verlandeten Söllen kann durch Entschlammung, insbesondere durch Vollentschlammung erreicht werden. Ein positiver Nebeneffekt hierbei ist die Entnahme von bioverfügbarem, rücklösbarem Phosphor aus dem Sediment und somit eine Verringerung der Phosphor-Freisetzung und Verbesserung des Trophiezustands (Kalettka et al. 2011).

Ein bedeutender Einflussfaktor und Hauptursache für den starken Bestandsrückgang der Amphibienfauna in kleinen Standgewässern, die als Laichgewässer dienen, ist der Verlust an Wasser- und Landlebensräumen in der Agrarlandschaft. Hier sind insbesondere Verlust und Entwertung der Habitate und des Biotopverbundes durch Bebauung, Melioration<sup>10</sup>, Ackerbau, und Sukzession (Verschilfung und Verbuschung, Gehölzsukzession) zu nennen. Ein weiterer Parameter, der die Habitatfunktion von kleinen Standgewässern für verschiedene Organismengruppen stark beeinflusst, ist die umgebende Landnutzung und das damit verbundene Eintragungspotential für Nähr- und Schadstoffe sowie trophiebedingte Veränderungen der Wasserchemie (u.a. pH-Wert, Sauerstoffgehalt) (Becerra Jurado et al. 2009, Pätzig et al. 2012).

Insbesondere der Eintrag von Düngemitteln und PSM kann die Habitatfunktion und hier v.a. die Biodiversität stark beeinträchtigen. PSM sind eine bedeutende Ursache für den weltweiten Rückgang von Amphibien (Dinehart et al. 2009, Jones et al. 2009). Die Wirkung von PSM auf Amphibien zeigt sowohl

---

<sup>9</sup> Ständig wasserführende Kleingewässer

<sup>10</sup> Kulturtechnische Maßnahmen zur Werterhöhung des Bodens aus landwirtschaftlicher Sicht

letale als auch subletale Effekte (Albert et al. 2007, Henson-Ramsey et al. 2008), wie z.B. die Beeinträchtigung des Immunsystems und der Reproduktion, Anomalien der Morphologie und des Verhaltens bis hin zu gentoxischen Wirkungen (Schütz et al. 2011). Aufgrund des geringen Wasservolumens in kleinen Standgewässern können hier höhere PSM-Konzentrationen als in größeren Gewässern auftreten (Howe et al. 2004, Relyea 2005), was die negative Auswirkung von PSM-Wirkstoffe auf die Habitatfunktion noch verstärkt.

## **5.2 Repräsentative Auswahl der kleinen Standgewässer**

In Abstimmung mit dem Projektkonsortium und aufbauend auf den Erfahrungen aus der Sölleforschung wurden im Rahmen des FuE-Vorhabens die „kleinen Standgewässer“ als Standgewässer mit einer maximalen Gewässerfläche von 1 ha definiert. Vielfach werden Standgewässer zwischen 1 bzw. 5 ha und 50 ha als Kleinseen bezeichnet. Standgewässer mit einer Fläche < 50 ha sind nach Wasserrahmenrichtlinie nicht berichtspflichtig.

Die Zahl der kleinen Standgewässer in Deutschland ist sehr hoch. So wird nach Kalettka and Rudat (2006) die Zahl der Sölle mit einer Fläche < 1 ha allein in Nordostdeutschland (Mecklenburg-Vorpommern, Brandenburg und Sachsen Anhalt) auf 150.000 bis 300.000 geschätzt. Zur Auswahl der zu beprobenden Kleingewässer aus dieser großen Grundgesamtheit wird die folgende abgestufte Vorgehensweise vorgeschlagen, die im Projekt beispielhaft für eine Region in Brandenburg durchgeführt wurde (siehe Kap. 5.5).

### **5.2.1 Vorauswahl von Regionen**

In einem ersten Schritt sollten Regionen intensiver ackerbaulicher Nutzung und gleichzeitig hoher Dichte von Kleingewässern identifiziert werden. Dazu kann z.B. die für Brandenburg flächendeckend vorliegende Biotoptypenkarte des Landesamtes für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz genutzt werden. Die Verfügbarkeit entsprechender Daten wurde für andere Bundesländer nicht geprüft und sollte daher bei der Vorauswahl von Regionen im jeweiligen Bundesland berücksichtigt werden. Außerdem wäre es sinnvoll, kleine Standgewässer für die Beprobung auszuwählen, für die bereits erste orientierende Messungen vorliegen und somit Hintergrundinformationen zur geeigneten Standortauswahl und eventuell auch schon erste PSM-Wirkstoffanalysen verfügbar sind.

### **5.2.2 Vorschlag eines PSM-Probenahmekonzeptes für kleine Standgewässer**

#### **5.2.2.1 Ermittlung der hydrologischen Einzugsgebiete**

Die hydrologischen Einzugsgebiete der einzelnen kleinen Standgewässer in der kuppigen pleistozänen Landschaft Norddeutschlands sind nach Erfahrung des ZALF nicht anhand der Topographie bestimmbar und sind auch nicht auf die unmittelbare Umgebung der Kleingewässer begrenzt (Lischeid et al. 2017). Für Regionen mit einer hohen Dichte von kleinen Standgewässern wird deshalb zur Bestimmung der hydrologischen Einzugsgebiete der folgende Ansatz vorgeschlagen.

Aus hoch aufgelösten digitalen Geländemodellen, die mittels Laserscan erstellt wurden, lassen sich die Höhen der Wasserspiegel in Stand- und Fließgewässern zum Zeitpunkt der Befliegung extrahieren. Anhand dieser Daten lassen sich in Regionen mit hoher Dichte kleiner Standgewässer Grundwassergleichenpläne des obersten Grundwasserleiters erstellen, der im hydraulischen Kontakt zu den kleinen Standgewässern steht. Anhand dieser Grundwassergleichenpläne lässt sich dann sowohl das jeweilige hydrologische Einzugsgebiet der Standgewässer, als auch das jeweilige Fließgewässer im Unterstrom, in das dieses Grundwasser letztendlich entwässert, bestimmen. Im Sinne einer größtmöglichen Repräsentativität sollten Standgewässer mit einem möglichst großen hydrologischen Einzugsgebiet ausgewählt werden.

Die Ermittlung der hydrologischen Einzugsgebiete dürfte jedoch aufgrund des relativ hohen Berechnungsaufwands für eine routinemäßige Anwendung im Rahmen des NAP nicht praktikabel sein. Daher wird als Kompromiss eine alternative Vorgehensweise vorgeschlagen. Die Analyse der Sölle im Quillow-Einzugsgebiet (Brandenburg) hat eine mittlere Einzugsgebietsgröße von 2 ha ergeben (siehe Kap. 5.6). Bei einer maximalen Gewässerfläche von 1 ha entspricht die Gesamtfläche (Gewässer plus Einzugsgebiet) also maximal 3 ha. Es wird vorgeschlagen, weitere Betrachtungen der Landnutzung und eventueller PSM-Applikationen für eine Kreisfläche mit einem 100m-Radius um den Gewässermittelpunkt durchzuführen, was einer relevanten Fläche von 3,14 ha entspricht.

### **5.2.2.2 Landnutzung und PSM-Spektrum im Einzugsgebiet**

Im nächsten Schritt sollte die Landnutzung im Einzugsgebiet bzw. im 100m-Untersuchungsradius bestimmt werden. Dazu können z.B. die InVeKoS-Daten (Integriertes Verwaltungs- und Kontrollsystem) der Länder genutzt werden, um die dort angebauten Fruchtarten der letzten 10 – 15 Jahre zu identifizieren und somit das zu erwartende PSM-Belastungsspektrum einzugrenzen.

Ein Abgleich der vom Julius-Kühn-Institut (JKI) und vom Pflanzenschutzdienst Brandenburg erhobenen PSM-Wirkstoffdaten mit den InVeKoS-Daten im Quillow-Einzugsgebiet (Uckermark, Brandenburg) hat allerdings bisher nur schwache Zusammenhänge zwischen PSM-Funden und angebauten Fruchtarten im Einzugsgebiet der untersuchten Sölle gezeigt. Es wurden einerseits einige PSM-Wirkstoffe detektiert, die im Anbaujahr weder in direkter Umgebung des Solls noch im Einzugsgebiet angewendet wurden (39 % aller Befunde), andererseits wurden viele PSM-Wirkstoffe nicht detektiert, die im Einzugsgebiet angewendet wurden. Ersteres ist vermutlich auf den grundwasserbürtigen Transport über größere Entfernungen zurückzuführen. Daraus lässt sich schließen, dass aus den Landnutzungsdaten bisher kein fruchtartenspezifisches bzw. landnutzungsspezifisches Stoffspektrum ableitbar ist. Daher sollte für alle kleinen Standgewässer ein einheitliches PSM-Spektrum gemessen werden (siehe Kap. 3.1.3). Dennoch sollten Informationen zur Landnutzung und zu PSM-Anwendungen in den Einzugsgebieten der zu untersuchenden Kleingewässer einbezogen werden, um dadurch Hinweise auf die Ursachen von eventuellen PSM-Funden zu erhalten und Maßnahmen ableiten zu können.

### **5.2.3 Zeitliche Dynamik und Probenahmezeitpunkt**

Aufgrund der enormen zeitlichen Variabilität der Wasserführung und der biogeochemischen Prozesse in kleinen Standgewässern sind zeitlich wiederholte Beprobungen unabdingbar. Es sollten für die geplanten Beprobungen vorrangig Standgewässer berücksichtigt werden, zu denen bereits erste PSM-Wirkstoffanalysen entweder direkt zum jeweiligen Standgewässer, im oberflächennahen Grundwasser in deren Nähe oder von im Unterstrom liegenden Fließgewässern vorliegen. Eine Wiederholungsbeprobung kann dann zur Abschätzung der zeitlichen Stabilität der Belastung genutzt werden.

Die PSM-Wirkstoffdaten des JKI und des Pflanzenschutzdienstes Brandenburg im Quillow-Einzugsgebiet haben bestätigt, dass die PSM-Konzentrationen in den kleinen Standgewässern eine sehr hohe zeitliche Variabilität aufweisen. Zumeist wurden höhere PSM-Konzentrationen direkt nach der Applikation detektiert. Es gab aber auch PSM-Funde ohne vorausgehende Applikation, was auf einen verzögerten Eintrag aus dem Einzugsgebiet hindeutet. Hinzu kommt, dass für verschiedene Wirkstoffe unterschiedliche Applikationszeiträume definiert werden.

Als Schlussfolgerung aus den Befunden werden hinsichtlich einer repräsentativen Probenahme drei manuelle Probenahmen pro Gewässer empfohlen: nach der Frühjahrsapplikation, nach der Herbstapplikation sowie fakultativ im Sommer (Juni, „best case“). Es wird vorgeschlagen, Beprobungen in mindestens zwei aufeinander folgenden Jahren vorzunehmen. Anders als in kleinen Fließgewässern dürfte eine darüber hinaus gehende kurzfristige zeitliche Dynamik vernachlässigbar sein, sofern Oberflächenabfluss und direkter Eintrag keine Rolle spielen. Die zusätzliche Probenahme in Zeiten mit ver-

nachlässigbarer PSM-Applikation (z.B. Sommer) kann Hinweise auf eventuelle applikationsunabhängige Einträge aus dem Einzugsgebiet bzw. vorhandene Hintergrundbelastungen im Gewässer geben (Lorenz et al. 2017).

#### **5.2.4 Hydromorphologische Charakterisierung**

In Deutschland gibt es verschiedene Arten kleiner Standgewässer mit künstlicher oder natürlicher Genese. Bei den künstlichen kleinen Standgewässern sind v.a. die Fisch-, Lösch- und Dränteiche zu nennen, bei den natürlichen kleinen Standgewässern insbesondere Weiher und Sölle. Für die kleinen Standgewässer, und insbesondere für die Sölle gibt es verschiedene Möglichkeiten der Klassifikation. So werden die Sölle hinsichtlich ihrer Genese u.a. in glazigene Sölle, Pseudosölle und vernässte Ackersenkungen eingeteilt (Klafs et al. 1973). Weiterhin werden die Sölle hinsichtlich ihrer dominanten Vegetation (Sukzessionstypen) klassifiziert, u.a. in offener Typ, Saumtyp, Vollriedtyp und Gehölztyp (Luthard and Dreger 1996). Besondere Bedeutung für das PSM-Probenahmekonzept hat die hydromorphologische Klassifizierung der Sölle, da hieraus erste Informationen über die Wasserführung entnommen werden können. Hinsichtlich ihrer Hydromorphologie werden die Sölle u.a. in Speicher-, Ausuferungs-, Pfützen- und Kleinmoortyp eingeteilt (Kalettka and Rudat 2006). Bei der Auswahl der Kleingewässer für die PSM-Probenahme sollte deren Eingruppierung mit dokumentiert werden, um dadurch die PSM-Eintragsgefährdung für die verschiedenen hydromorphologischen Soltypen abschätzen zu können.

##### **5.2.4.1 Wasserführung**

Kleine Standgewässer wie Sölle weisen eine sehr große Variabilität hinsichtlich der Wasserführung auf. Permanente Wasserführung wird ebenso beobachtet wie ein alljährliches Trockenfallen. Generell muss damit gerechnet werden, dass in trockenen Perioden auch jene Standgewässer trocken fallen, die vorher über Jahre hinweg ständig Wasser führten.

Für das PSM-Monitoring sollten nur Standgewässer mit möglichst permanenter Wasserführung berücksichtigt werden. Trockenfallende Standgewässer werden in niederschlagsarmen Jahren teilweise beackert und weisen demnach ein ganz anderes Belastungsspektrum als permanente Kleingewässer auf. In trockenfallenden kleinen Standgewässern setzt außerdem in dem durch die Austrocknung aerob werdenden Sediment eine Mineralisierung der organischen Ablagerungen und somit auch eine Metabolisierung von PSM-Wirkstoffen ein, die für Standgewässer untypisch ist.

Flächendeckend sind nur wenige Daten zum Trockenfallen von kleinen Standgewässern vorhanden. Die Auswertung von Luftbilddaufnahmen der vom ZALF untersuchten Sölle im Quillow-Einzugsgebiet hat gezeigt, dass das Risiko des Trockenfallens bei größeren bzw. tieferen kleinen Standgewässern geringer ist. Die räumlichen Muster waren relativ stabil. Für das PSM-Monitoring könnte die Auswahl von möglichst permanent wasserführenden Standgewässern anhand von Erfahrungswerten, von Luftbildern aus trockenen Jahren (z.B. 2015) sowie anhand der Größe und Tiefe der Standgewässer erfolgen.

##### **5.2.4.2 Gewässerrandstreifen**

Durch die Schaffung dauerhaft bewachsener Gewässerrandstreifen soll ein Eintrag von PSM und Nährstoffen von der Fläche in die Gewässer vermindert werden. Je breiter der Randstreifen ist, desto höher ist seine Schutzfunktion, so dass weniger Stoffe aus der Umgebung in das Gewässer verlagert werden können.

Die Analyse von PSM-Wirkstofffunden in kleinen Standgewässern im Quillow-Einzugsgebiet im Zusammenhang mit dem Vorhandensein und der Breite von Randstreifen hat allerdings bisher keine klare Schutzwirkung von Randstreifen erkennen lassen. Ebenso war bisher kein eindeutiger Zusammenhang der PSM-Funde mit der Hangneigung erkennbar. Für das PSM-Monitoring sollten kleine Standgewässer mit sowie ohne Randstreifen beprobt werden, um die Schutzwirkung zu überprüfen. Die Hangneigung sowie die Hauptvegetation der Randstreifen sollte dokumentiert werden.

### 5.2.5 Weitere Auswahlkriterien

Für die PSM-Beprobung sollten nur kleine Standgewässer ausgewählt werden, die sich direkt auf Landwirtschaftsflächen befinden oder deren Einzugsgebiete von Landwirtschaftsflächen dominiert werden. Für die Auswahl können beispielsweise die ATKIS-Daten oder Daten von Biotoptypenkartierungen verwendet werden. Da die Bestimmung des Grundwasser-Einzugsgebietes oft nicht mit vertretbarem Aufwand möglich ist, wird vorgeschlagen, Standgewässer mit einer Gewässerfläche < 1 ha auszuwählen, bei denen der Anteil der Acker- und Sonderkulturflächen im 100m-Radius um den Gewässermittelpunkt mehr als 75 % beträgt. Der Schwellenwert von 75 % wurde ausgewählt, da sich in einigen Bundesländern bei einem höheren Schwellenwert als 75 % die Anzahl der für das PSM-Monitoring relevanten kleinen Standgewässer zu stark reduziert hätte.

Für die Auswahl der zu beprobenden kleinen Standgewässer sollte weiterhin die Erreichbarkeit mit dem PKW sowie etwaige sonstige Zugangsbeschränkungen berücksichtigt werden. Deshalb sollten nur Standgewässer ausgewählt werden, die maximal 200 m von befahrbaren Straßen oder Wegen entfernt sind. Weiterhin sollten vor einer Probenahme die Betretungsrechte der landwirtschaftlichen Flächen geklärt werden, auf denen sich die Standgewässer befinden. Es sollte gegenüber den Eigentümern bzw. Pächtern darauf hingewiesen werden, dass alle Messdaten anonymisiert weiter verarbeitet werden.

### 5.2.6 Ergänzende chemisch-analytische Untersuchungen

Ein temporäres Trockenfallen der zu beprobenden kleinen Standgewässer in der Vergangenheit kann nicht ausgeschlossen werden. Deshalb sollte bei der Auswertung von PSM-Analysen beachtet werden, dass einige PSM-Wirkstoffe bei hohen Stoffwechselraten in biologisch aktiven Systemen und bei stark variierenden Redoxbedingungen verstärkt abgebaut werden können. Eine Erfassung durch Wind, Abdrift oder durch Erosion des Oberbodens eingetragener, stark sorbierender PSM-Wirkstoffe könnte mittels Sinkstofffallen oder durch Beprobungen des Sediments erfolgen.

Für die Durchführung des Monitorings dürften der Personalaufwand und die PSM-Analytik die mit Abstand teuersten Positionen darstellen. Eine zusätzliche Bestimmung weiterer Parameter wie der elektrischen Leitfähigkeit, des pH-Werts und des Sauerstoffgehalts vor Ort sowie die Bestimmung der wichtigsten anorganischen Beschaffenheitsparameter würden nur unwesentliche Zusatzkosten verursachen, würde aber die Aussagekraft der Ergebnisse deutlich erhöhen. Aufgrund der kurzzeitig stark fluktuierenden Redoxbedingungen in den kleinen Standgewässern sind jedoch die Parameter  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^-$ ,  $\text{N}_{\text{total}}$ , ortho-Phosphat- und Gesamt-Phosphat-Gehalt dafür nicht geeignet.

## 5.3 Zusammenfassung der Kriterien für ein repräsentatives Monitoring an kleinen Standgewässern

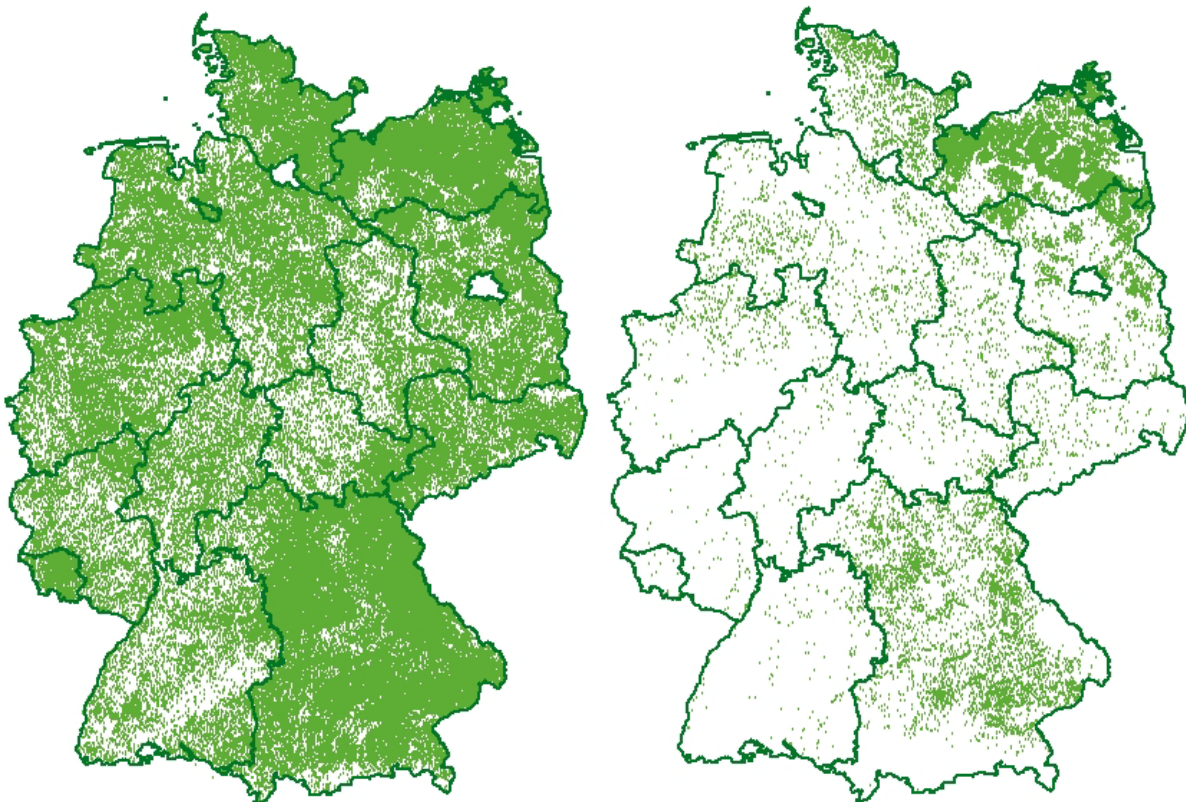
Zusammenfassend sollten für die repräsentative PSM-Beprobung von kleinen Standgewässern folgende Kriterien beachtet werden:

- ▶ Gewässerfläche < 1ha,
- ▶ mind. 75 % Anteil von Landwirtschaftsflächen (Acker & Sonderkulturen) im 100 m-Radius um den Gewässermittelpunkt,
- ▶ Gewässer, die bereits im Rahmen anderer Monitoring-Programme untersucht wurden bzw. für die Hintergrundinformationen vorliegen (z.B. Gewässersteckbrief),
- ▶ gute Erreichbarkeit der Probenahmestelle (max. 200 m von Straße entfernt),
- ▶ möglichst permanente Wasserführung,
- ▶ drei manuelle Probenahmen pro Gewässer: nach der Frühjahrs- und Herbstapplikation sowie im Sommer,
- ▶ Messung eines einheitlichen PSM-Spektrums,
- ▶ Beprobung von Standgewässern mit und ohne Randstreifen (Dokumentation der Hauptvegetation der Randstreifen),
- ▶ Dokumentation der Hangneigung.

## 5.4 Analyse der bundesweiten Verteilung kleiner Standgewässer anhand der ATKIS-Daten

Um die Verteilung kleiner Standgewässer in der Bundesrepublik Deutschland zu analysieren, wurden die oben beschriebenen Auswahlkriterien auf die ATKIS-Daten (©GeoBasis-DE/BKG 2015) angewendet (Gewässerfläche < 1 ha, >75 % Anteil von Acker- und Sonderkulturflächen im Umkreis von 100 m). Die Analyse der ATKIS-Daten hat eine Grundgesamtheit von ca. 300.000 kleinen Standgewässern in Deutschland ergeben, wovon sich ca. 37.000 auf Landwirtschaftsflächen befinden. Die naturräumliche Ausstattung mit kleinen Standgewässern weist im bundesweiten Vergleich große Unterschiede zwischen den verschiedenen Regionen auf. Die Analyse hat gezeigt, dass nicht nur im norddeutschen Raum eine hohe Anzahl von kleinen Standgewässern < 1 ha auf Landwirtschaftsflächen vorhanden sind, sondern dass diese im gesamten Bundesgebiet verteilt sind. Die höchste Anzahl an kleinen Standgewässern auf Landwirtschaftsflächen war in den Bundesländern Mecklenburg-Vorpommern, Bayern, Brandenburg und Nordrhein-Westfalen erkennbar (Abbildung 24 und Abbildung 25).

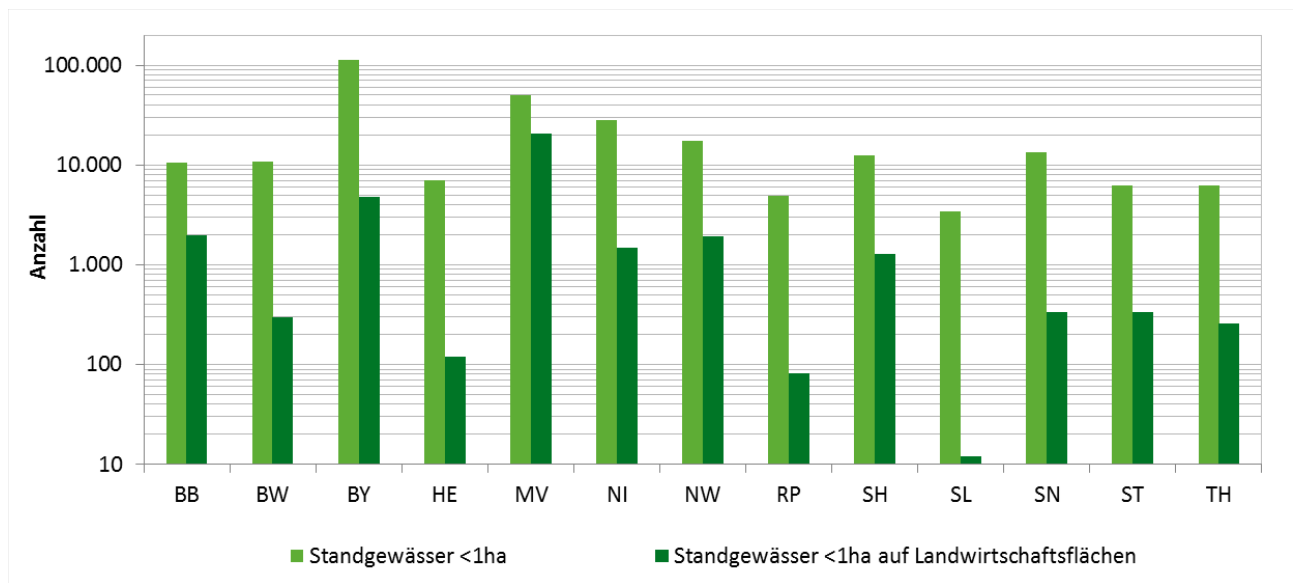
Abbildung 24 Bundesweite Verteilung von kleinen Standgewässern (< 1 ha) in Deutschland



Links: Gesamtheit aller Standgewässer < 1 ha, rechts: Standgewässer < 1 ha auf Acker- und Sonderkulturflächen.

Datengrundlage: ATKIS-Daten, (©GeoBasis-DE/BKG 2015)

Abbildung 25 Anzahl der Standgewässer < 1 ha in den einzelnen Bundesländern



Datengrundlage: ATKIS-Daten, (©GeoBasis-DE/BKG 2015)

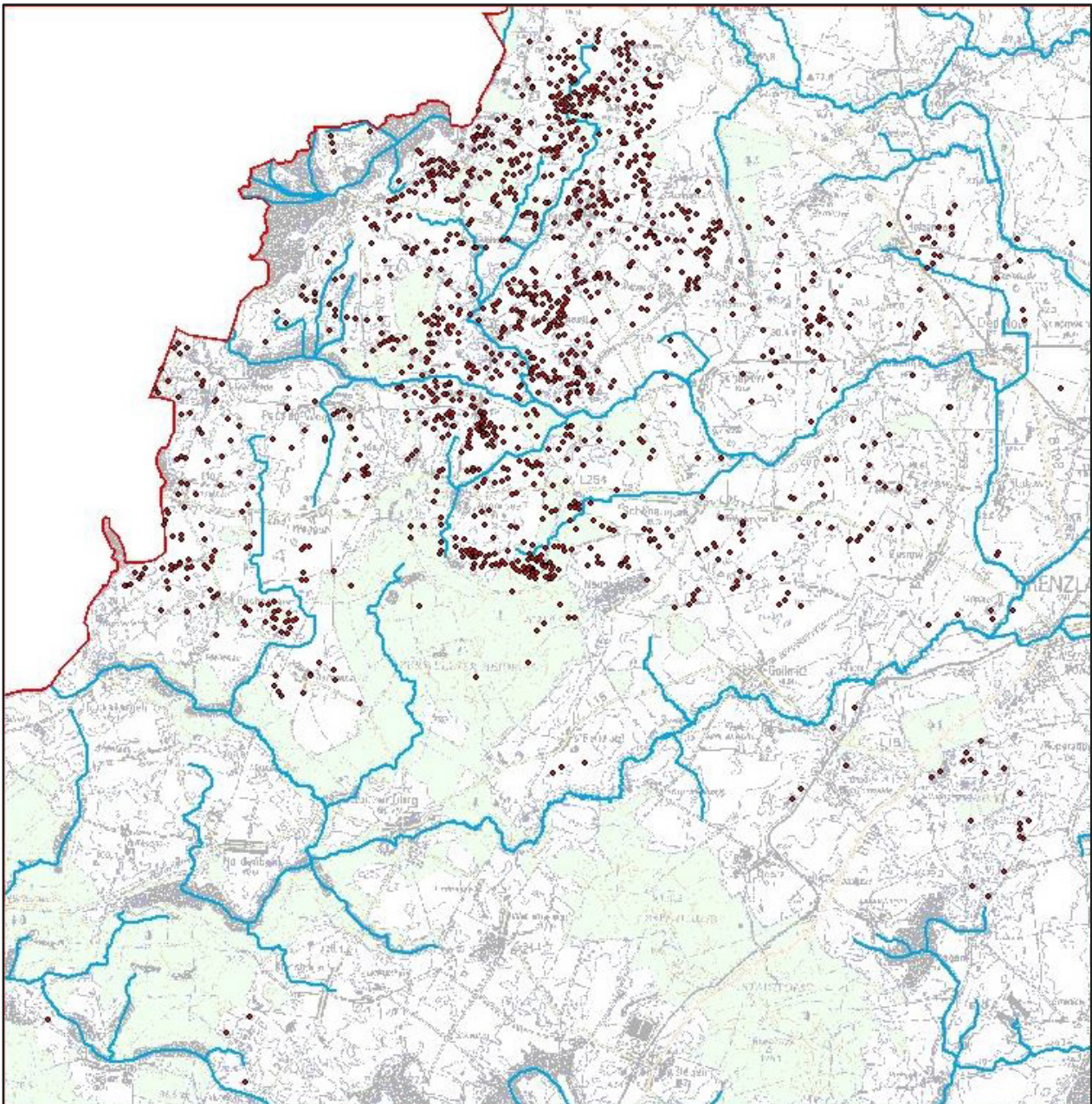
Auffällige Unterschiede treten zwischen benachbarten Bundesländern, z.B. zwischen Baden-Württemberg und Bayern sowie zwischen Mecklenburg-Vorpommern und Schleswig-Holstein auf. Die Tatsache, dass diese Unterschiede teilweise direkt an der jeweiligen Landesgrenze erkennbar sind, deutet darauf hin, dass diese vermutlich eher auf die länderspezifische Art der Datenerhebung als auf reale geographische Besonderheiten zurückzuführen sind. Es wird deshalb empfohlen, dass der bundesweite Verteilungsschlüssel für die PSM-Analytik zwischen den Ländern analog zum Ansatz für kleine Fließgewässer nach dem Anteil der Landwirtschaftsfläche (Acker & Sonderkulturen) ohne explizite Berücksichtigung der Kleingewässer-Dichte erfolgen sollte (siehe Kap. 3.1.1.1).

### 5.5 Anwendung der Auswahlkriterien für die Beispielregion des Quillow-Einzugsgebietes (Brandenburg)

Beispielhaft wurden die beschriebenen Auswahlkriterien für die Region des Quillow-Einzugsgebietes in der Uckermark (Brandenburg) angewendet. Für diese Region haben das ZALF, das JKI sowie der Pflanzenschutzdienst Brandenburg für einige Sölle bereits PSM-Messprogramme eingerichtet. Außerdem stehen für viele Sölle Hintergrundinformationen bezüglich der Wasserführung und anderer hydromorphologischer Parameter zur Verfügung. Abbildung 26 zeigt alle untersuchten Sölle mit einer Fläche < 1 ha in der Beispielregion (n = 1404), während in Abbildung 27 die berechneten hydrologischen Einzugsgebiete der Sölle dargestellt sind.

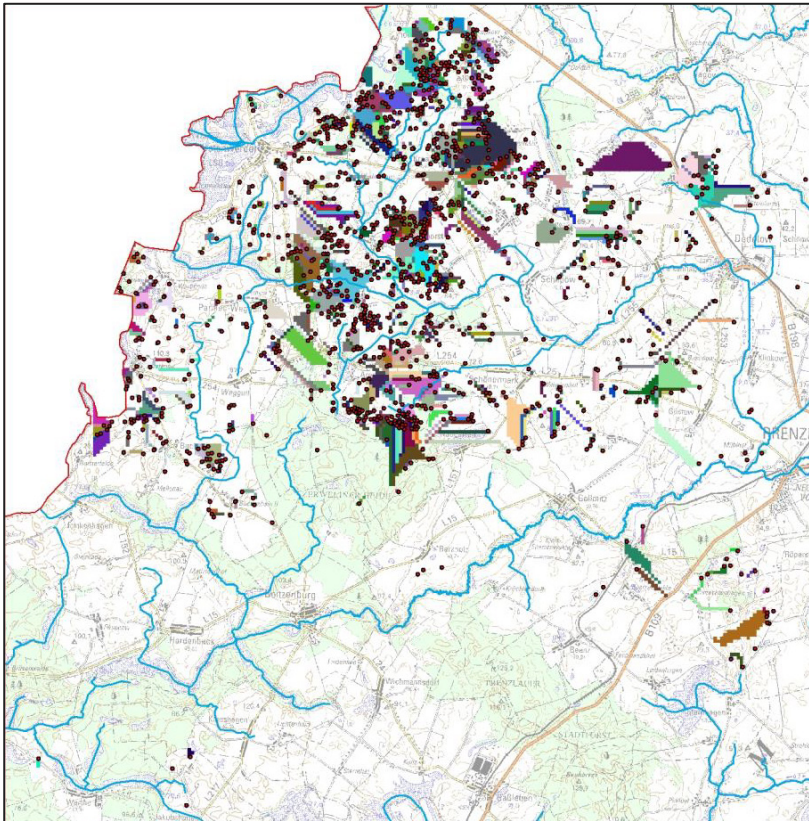


Abbildung 26 Gesamtheit aller Sölle im Quillow-Einzugsgebiet mit einer Fläche < 1 ha in den Messprogrammen des ZALF, JKI und des Pflanzenschutzdienstes Brandenburg (n = 1404)



Datengrundlage: Sollkoordinaten - eigene Erhebungen ZALF, JKI und Pflanzenschutzdienst Brandenburg

Abbildung 27 Hydrologische Einzugsgebiete der Sölle im Quillow-Einzugsgebiet mit einer Fläche < 1 ha in den Messprogrammen des ZALF, JKI und des Pflanzenschutzdienstes Brandenburg

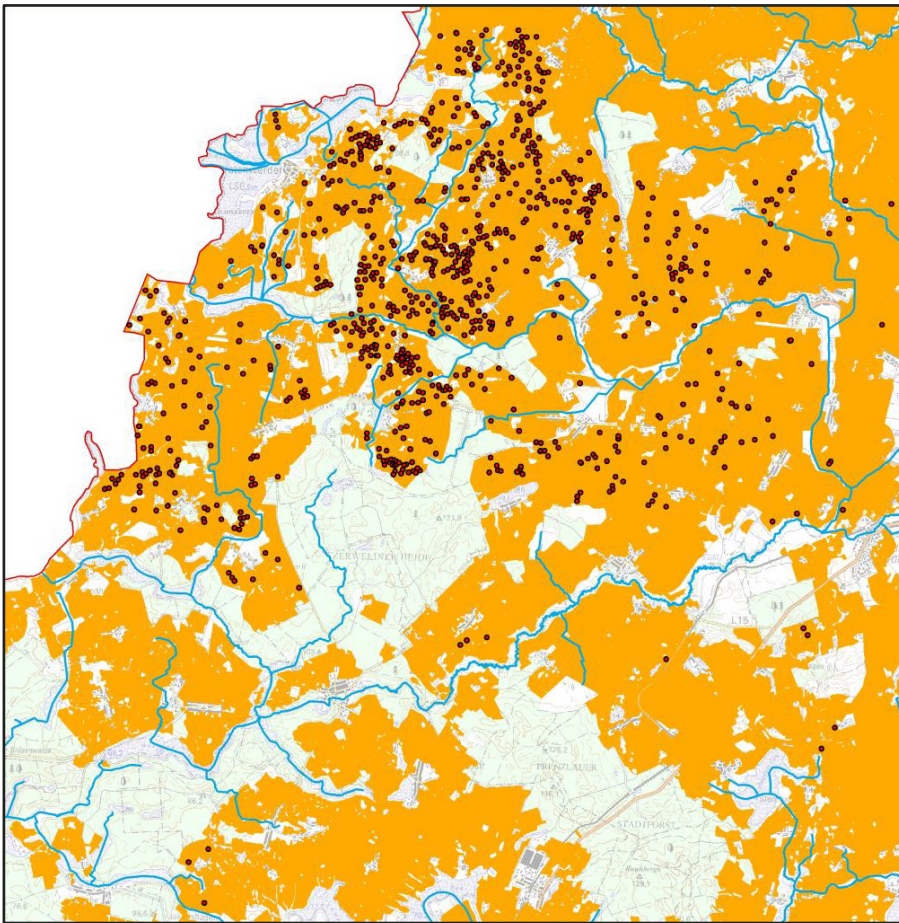


Datengrundlage: Sollkoordinaten - eigene Erhebungen ZALF, JKI und Pflanzenschutzdienst Brandenburg  
Einzugsgebiete - eigene Berechnungen ZALF

Die Flächen der berechneten hydrologischen Einzugsgebiete der Sölle zeigen eine große Variabilität, sind im Mittel jedoch relativ klein. Sie reichen von 1 ha bis 146 ha mit einem Median von 2 ha. Die relativ kleine mittlere Einzugsgebietsfläche von 2 ha lässt darauf schließen, dass die Sölle im Quillow-Einzugsgebiet im Mittel eher von der Landnutzung auf Feld- bzw. Schlagebene als von den Bedingungen in weiter entfernten Regionen beeinflusst werden. Die hier ermittelte mittlere Einzugsgebietsfläche von 2 ha bildet die Grundlage für den Vorschlag, im Rahmen der NAP-Untersuchungen die Kreisfläche mit einem 100m-Radius um den Gewässermittelpunkt hinsichtlich der Landnutzung und der PSM-Applikationen näher zu betrachten (siehe Kap. 5.2.2.1). Die Übertragbarkeit dieser Ergebnisse auf andere Regionen sollte jedoch überprüft werden.

In Abbildung 28 sind nur die Sölle dargestellt, in deren 100m-Radius der Anteil der Agrarfläche mehr als 75 % beträgt. Die Acker- und Sonderkulturflächen aus den ATKIS-Daten (GeoBasis-DE/BKG 2015) sind farbig unterlegt. Durch diese Selektion wird die Anzahl auf 988 Sölle reduziert.

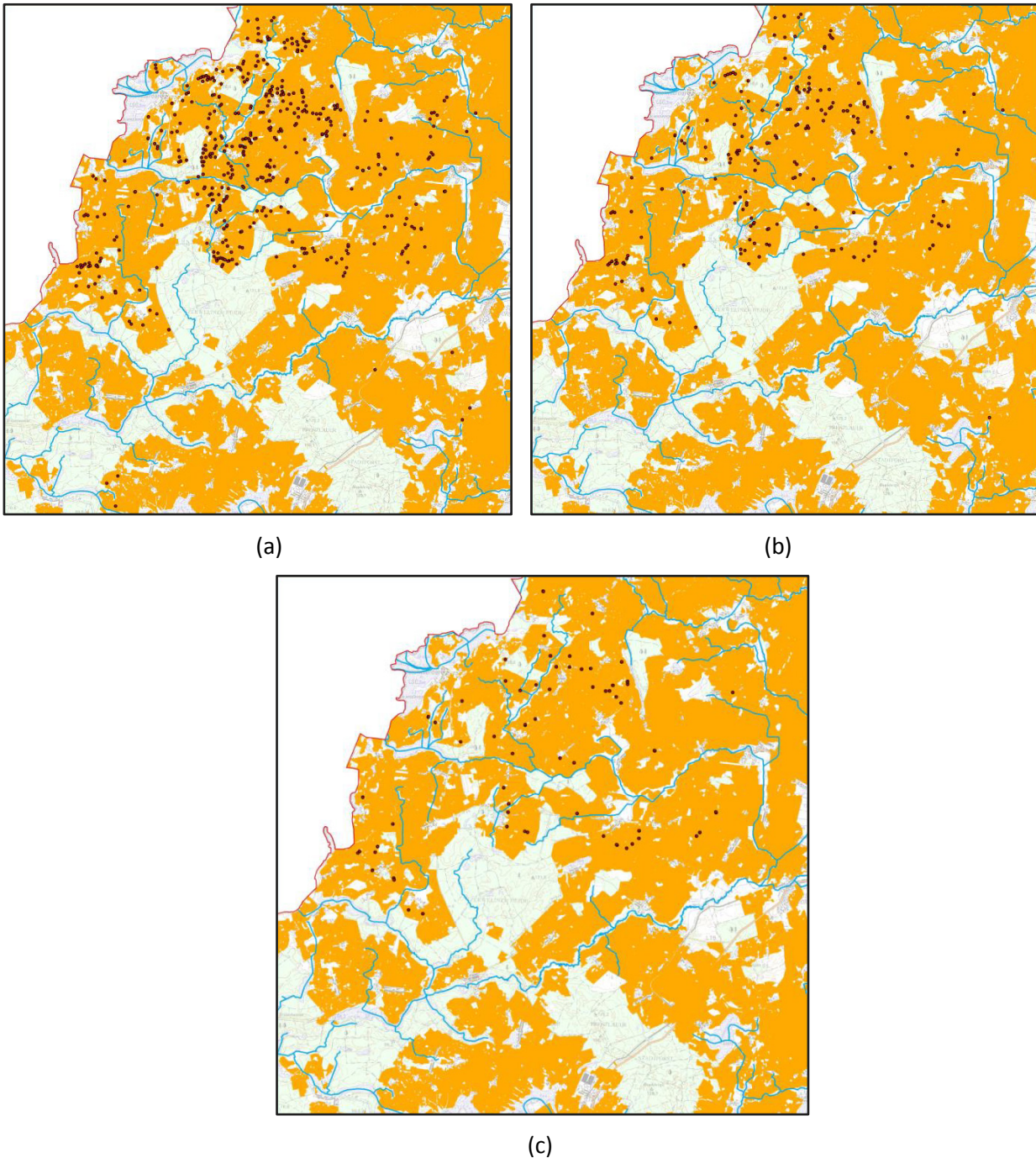
Abbildung 28 Gesamtheit aller Sölle im Quillow-Einzugsgebiet mit einem Anteil von mehr als 75 % Acker- und Sonderkulturflächen im 100 m-Radius (n=988).



Datengrundlage: Gelbe Regionen (Acker- und Sonderkulturflächen) - ATKIS-Daten, (©GeoBasis-DE/BKG 2015)  
Sollkoordinaten - eigene Erhebungen ZALF, JKI und Pflanzenschutzdienst Brandenburg

Abbildung 29 zeigt weitere Abstufungen der Sollausswahl bezüglich der Erreichbarkeit. Das angewandte Auswahlkriterium ist der Abstand der Sölle zu befahrbaren Straßen und Fahrwegen. Abbildung 29 (a) zeigt alle Sölle mit einem Straßenabstand von 200 m (n = 497). In Abbildung 29 (b) bzw. Abbildung 29 (c) sind alle Sölle mit einem Abstand von 100 m (n = 219) bzw. 50 m (n = 79) dargestellt.

Abbildung 29 Anzahl der Sölle im Quillow-Einzugsgebiet differenziert nach dem Abstand zu Straßen und Fahrwegen. (a) 200 m Abstand (n = 497), (b) 100 m Abstand (n = 219) und (c) 50 m Abstand (n = 79)



Datengrundlage: Gelbe Regionen (Acker- und Sonderkulturflächen) - ATKIS-Daten, (©GeoBasis-DE/BKG 2015)  
Sollkoordinaten - eigene Erhebungen ZALF, JKI und Pflanzenschutzdienst Brandenburg

Die beispielhafte Anwendung der Auswahlkriterien auf die Region des Quillow-Einzugsgebietes zeigt, dass sich durch die oben beschriebenen Kriterien die Zahl der kleinen Standgewässer relativ stark reduzieren lässt. Dies erleichtert die weitere Selektion. Hierbei sollte das regionale Wissen von Experten aus den Wasser- und Landwirtschaftsbehörden zum Einsatz kommen. Eine weitere Vereinfachung der Entscheidungsfindung ergibt sich, wenn auf kleine Standgewässer zurückgegriffen wird, die bereits in Monitoringprogramme aufgenommen wurden.

## 6 Konzept für ein repräsentatives Monitoring der PSM-Belastung von kleinen Fließgewässern in der Agrarlandschaft

Die in den Kapiteln 2 bis 4 beschriebenen konkreten Arbeitsschritte zur Ausgestaltung des Monitoringkonzeptes für kleine Fließgewässer wurden in Zusammenarbeit mit den Bundesländern erarbeitet und auf einem Workshop, der im Mai 2017 in Koblenz stattfand (s. Kap. 7), weiter abgestimmt. Die daraus folgenden Empfehlungen betreffen die Auswahl der repräsentativen Messstellen (Kap. 6.1), die Messzeiträume (Kap. 6.2) und die Auswahl eines repräsentativen Stoffspektrums (Kap. 6.3). Weiter werden die Empfehlungen für eine einheitliche ereignisgesteuerte Probenahme (Kap. 6.4) und für die begleitenden biologischen Untersuchungen (Kap. 6.5) im Hinblick auf die ökologische Bewertung der PSM-Belastung (SPEAR-Index) vorgestellt.

### 6.1 Auswahl der repräsentativen Messstellen

Wie in Kapitel 2.1 dargestellt, wurden Messstellen an Bächen mit einem EZG kleiner als 30 km<sup>2</sup>, dessen Anteil an landwirtschaftlicher Fläche 40 % übersteigt, als repräsentativ für die Gruppe der kleinen Fließgewässer in der Agrarlandschaft empfohlen. Weiter wird vorgeschlagen, dass die Messstellen im EZG keine oder nur geringe urbane Einflüsse (< 5 % Flächenanteil im EZG, siehe Bericht zu Teilvorhaben 1) aufweisen und Einleitungen von Kläranlagen möglichst ausgeschlossen werden sollen. Ziel des Monitorings ist es, vor allem diffuse Schadstoffeinträge von landwirtschaftlichen Flächen zu erfassen.

Gemäß der Zielquote des NAP soll bis 2023 die im ereignisbezogenen Monitoring gemessene Maximalbelastung an 99 % der Messstellen unterhalb der RAK-Werte liegen. In Kap. 3.1.1.1 ist beschrieben, mit welchem Messstellenumfang die Erreichung dieses Zieles überprüft werden kann. Um mit einer Sicherheit von 95 %, dem in wissenschaftlichen Studien üblichen Konfidenzniveau, eine Aussage zur Erreichung des NAP-Ziels treffen zu können, müsste eine Mindestanzahl von 380 Messstellen beprobt werden. Aufgrund der Diskussion mit den Fachstellen der Bundesländer über die benötigten Personalressourcen und die Kosten des Monitorings wurde mit einem reduzierten Ansatz von ca. 190 Messstellen weiter verfahren. Dadurch verringert sich bei gleichbleibender Sicherheit die Genauigkeit jedoch von ± 1 % auf ± 1,4 %. Somit kann ab einem Anteil von 2,4 % RAK-Überschreitungen der NAP-Zielwert mit 95%-iger Sicherheit als überschritten erkannt werden (vgl. Kap. 3.1.1.1).

Eine repräsentative bundesweite Stichprobe setzt eine Gleichverteilung der Messstellen über alle Flächenländer unter Berücksichtigung der landwirtschaftlichen Fläche in Deutschland voraus. Hierbei wurde als Verteilungskriterium der Anteil an landwirtschaftlicher Fläche in den einzelnen Ländern angewendet (auf Grundlage der ATKIS-Daten, vgl. Kap. 3.1.1.2). In der folgenden Tabelle 16 ist der prozentuale Anteil der landwirtschaftlichen Fläche in den einzelnen Bundesländern und die daraus abgeleitete Anzahl der Messstellen dargestellt. In Absprache mit den Bundesländern wurde der Messzeitraum auf drei Jahre verlängert, um die jährlichen Personalressourcen zu schonen. Wichtig ist, dass die Gesamtanzahl der Messstellen (190) über drei Jahre erreicht wird, unabhängig davon, ob in jedem Jahr die gleiche Anzahl beprobt wird.

Die in Teilvorhaben 1 erstellte Datenbank beinhaltet eine große Anzahl an Messstellen der Bundesländer sowohl für das chemische PSM-Monitoring als auch für das Makrozoobenthos-Monitoring. Die bereits vorhandenen Messstellen und deren EZG dienen als Entscheidungshilfe für die Auswahl der zu beprobenden Messstellen ab 2018. Aus diesem Pool wurde eine erste Vorauswahl getroffen, die die oben genannten Kriterien bzgl. EZG-Größe und landwirtschaftlichem Flächenanteil erfüllt. Diese Vorauswahl wurde den Bundesländern sowohl für kleine Fließgewässer als auch für kleine Standgewässer im Anschluss an den Workshop per E-Mail zugesendet. In Tabelle 17 ist die Anzahl der Messstellen pro Bundesland gemäß dieser Vorauswahl dargestellt (zu den Auswahlkriterien für kleine Standgewässer vgl. Kap. 5.3).

Tabelle 16 Prozentualer Anteil der landwirtschaftlichen Fläche in den einzelnen Bundesländern und abgeleitete Anzahl der Messstellen

Bundesland	LNF [%]	Anzahl der MST			
		gesamt*	gerundet	pro Jahr*	pro Jahr gerundet
Baden-Württemberg	7,5 %	14,3	14	4,8	5
Bayern	17,9 %	34,0	34	11,3	11
Berlin		0,0	0	0,0	0
Brandenburg	8,4 %	16,0	16	5,3	5
Bremen		0,0	0	0,0	0
Hamburg		0,0	0	0,0	0
Hessen	4,6 %	8,7	9	2,9	3
Mecklenburg-Vorpommern	8,1 %	15,4	15	5,1	5
Niedersachsen	14,7 %	27,9	28	9,3	9
Nordrhein-Westfalen	9,2 %	17,48	18	5,8	6
Rheinland-Pfalz	3,9 %	7,4	7	2,5	2
Saarland	0,4 %	0,8	1	0,3	0
Sachsen	5,5 %	10,45	10	3,5	3
Sachsen-Anhalt	8,2 %	15,6	16	5,2	5
Schleswig-Holstein	6,5 %	12,4	12	4,1	4
Thüringen	5,0 %	9,5	10	3,2	3
<b>Summe</b>	<b>100 %</b>		<b>190</b>		<b>61</b>

\* Gesamter Messzeitraum: 3 Jahre

Abkürzungen: LNF - Landwirtschaftliche Nutzfläche; MST – Messstellen; Quelle LNF-Anteile: ATKIS-Daten für Ackerland (keine Almen, Weiden etc.) & Sonderkulturen (Wein- und Obstbau)

Die Bundesländer sind aufgefordert, eine Auswahl zu treffen, wobei auch weitere zusätzliche Messstellen benannt werden können. Diese zweite Vorauswahl wird noch einmal von der Projektleitung nach bestimmten Kriterien geprüft. Anschließend wird in Abstimmung mit jedem Bundesland die endgültige Messstellenauswahl festgelegt. Eine Auflistung weiterer Parameter/Merkmale, die in den festgelegten EZG erfasst werden sollten, wird abschließend durch die Projektleitung in Teilvorhaben 3 erstellt.

Die Messstellenauswahl soll grundsätzlich folgenden Ansprüchen genügen:

- ▶ Die Kleingewässer sollen überwiegend wasserführend und deutlich als Wasserlauf erkennbar sein.
- ▶ Für die anliegenden Flächen sollen die Bodenart, die Hangneigung im Anschluss an das Gewässer und die evtl. vorhandene Entwässerungssysteme (verrohrte Zuleitungen, Drainagen) bekannt sein.
- ▶ Es sollte bekannt sein, wie lang der Oberlauf des Baches ist, wie viele Zuläufe bis zur Messstelle in den Bach gelangen, wie die Bewirtschaftung im Oberlauf ist, z.B. dauerhafte Gewässerrandstreifen, ob Hecken, Unterholz oder krautiger Bewuchs zum Zeitpunkt der Probenahme vorhanden sind.
- ▶ Oberhalb der Messstelle sollte keine Einleitung durch Kläranlagen erfolgen.
- ▶ Informationen zum ggfs. bereits erfassten Status des Gewässers z.B. nach WRRL sind zu ermitteln (biologische und chemische Parameter).
- ▶ Parallel zur Installation des automatischen Probenahmegerätes sind die klimatischen Bedingungen vor Ort zu erfassen, d.h. Niederschläge, Windverhältnisse und Temperatur.

Tabelle 17 Anzahl der geeigneten Messstellen pro Bundesland (Vorauswahl)

Bundesland	MST Fließgewässer gesamt	MST Standgewässer gesamt
Brandenburg	17	1807
Baden-Württemberg	24	217
Bayern	78	3485
Hessen	177	92
Mecklenburg-Vorpommern	158	20.069
Niedersachsen	742	1275
Nordrhein-Westfalen	503	1512
Rheinland-Pfalz	67	63
Schleswig-Holstein	349	1088
Saarland	0	5
Sachsen	309	229
Sachsen-Anhalt	132	249
Thüringen	37	161
<b>Summe</b>	<b>2593</b>	<b>30.252</b>

Abkürzung: MST - Messstellen

Es wird angestrebt, die endgültige Auswahl der Messstellen bis Anfang des Jahres 2018 abzuschließen.

## 6.2 Empfehlung für Messzeiträume

Ausgehend von den in Kapitel 2.1.2 durchgeführten Analysen werden April, Mai und Juni als Monate mit einer erhöhten Auftretswahrscheinlichkeit von PSM identifiziert. Da sich außerdem ein erhöhtes Vorkommen im Herbst zeigt, wird empfohlen, den Zeitraum von September bis November ebenfalls mit zu beproben. Dabei ist besonders zu achten, die Beprobung zu Zeitpunkten mit Regenereignissen durchzuführen, um die Überprüfung der Einhaltung der RAK dann vorzunehmen, wenn auch tatsächlich verstärkte Einträge zu erwarten sind (vgl. Kap. 6.4). Insgesamt wird empfohlen, eine Messstelle an mindestens drei, nach Möglichkeit aber vier bis sechs Zeitpunkten im Jahr nach Regenereignissen zu beproben. Die meisten Proben sollen dabei in den Monaten April, Mai und Juni und die restlichen in den Monaten September, Oktober und November generiert werden. Um die Kosten für die Beprobungen und die sich anschließenden chemischen Untersuchungen möglichst gering zu halten, wird speziell auf eine Optimierung der Beprobung in Kap. 3.2 und Kap 6.4 eingegangen.

## 6.3 Auswahl für ein repräsentatives Stoffspektrum

Aktuell sind über 270 PSM-Wirkstoffe in Deutschland zugelassen. Für ein repräsentatives Monitoring soll eine Auswahl von Wirkstoffen und Metaboliten getroffen werden, die eine statistisch zuverlässige Aussage zur PSM-Belastung in Kleingewässern der Agrarlandschaft erlaubt, aber auch den Aufwand bzw. die Kosten für die ereignisgesteuerte Probenahme (Kap. 6.4) und die chemisch-analytischen Untersuchungen berücksichtigt.

Die wichtigsten Kriterien für eine konsolidierte Liste von aktuell zugelassenen Wirkstoffen sind daher Stoffe mit hohen jährlichen Anwendungsmengen und Stoffe, für die niedrige RAK-Werte festgelegt wurden. Da ein Ziel des NAP die Überprüfung der Einhaltung der RAK-Werte ist, wurde der Quotient von jährlicher Anwendungsmenge und RAK-Wert als erstes Priorisierungskriterium angewendet. In

Kap. 3.1.3 ist die Vorgehensweise zur Auswahl des repräsentativen Stoffspektrums ausführlich beschrieben. In Tabelle 12 und Tabelle 13 sind die Stoffe dargestellt, die für das repräsentative Monitoring empfohlen werden. Hierzu zählen 18 Insektizide (davon neun Pyrethroide), 28 Fungizide und 40 Herbizide. Für die Stoffgruppe Pyrethroide ist eine eigenständige Analysenmethode notwendig. Diese Wirkstoffe sind ökotoxikologisch von besonderer Relevanz für Invertebraten und spielen bei der Bewertung mittels SPEAR-Index eine entscheidende Rolle. Die Mehrzahl der anderen PSM-Wirkstoffe können voraussichtlich mit einer einheitlichen Analysenmethode (LC-MS/MS-Multimethode, siehe Kap. 3.1.5) gemessen werden.

In der Auswahl sind fast alle aktuell zugelassenen Wirkstoffe berücksichtigt, die bei der Auswertung der Länderdaten aus den Jahren 2008 bis 2015 Überschreitungen der RAK-Werte oder der ZHK-UQN-Werte zeigten. Außerdem sind alle PSM-Wirkstoffe, für die in den Anlagen 6 und 8 der OGewV UQN festgelegt sind und die eine aktuelle Zulassung besitzen (Stand September 2017), in der Auswahlliste enthalten.

Weiter wird die Messung von 44 Metaboliten von insgesamt 23 PSM-Wirkstoffen für das repräsentative Monitoring empfohlen (siehe Tabelle 15). Die wichtigsten Kriterien sind die jährliche Anwendungsmenge des PSM-Wirkstoffs sowie der maximale Bildungsanteil des Metaboliten beim Abbau des Wirkstoffs (gemäß der Datenbank PPDB (UH 2017)). Berücksichtigt werden hierbei aber auch die kommerzielle Verfügbarkeit eines Analysenstandards sowie ein von Reemtsma et al. (2013a) publiziertes Ranking von 150 PSM-Metaboliten, das auf der Basis der gemessenen Konzentration und Detektionshäufigkeit von 150 PSM-Metaboliten in Grund- und Oberflächenwasserproben erstellt wurde.

Insgesamt wird ein Stoffspektrum von 86 PSM-Wirkstoffen und maximal 44 Metaboliten für das repräsentative Monitoring empfohlen. Die Stoffe sollen sowohl in kleinen Fließgewässern als auch in kleinen Standgewässern der Agrarlandschaft untersucht werden. Um die Kosten zu minimieren, wird die Anwendung von nur zwei Analysenmethoden (Pyrethroid- und Multimethode) empfohlen. Gleichzeitig wird geraten, die gesamte Analytik zentral durch ein Institut durchführen zu lassen, das über die Kapazität verfügt, die geplante Probenanzahl (über drei Jahre verteilt) möglichst zeitnah nach dem aktuellen Stand der Analysetechnik zu untersuchen. Zur weiteren statistischen Auswertung und Bewertung der Analyseergebnisse ist eine leistungsfähige Spurenanalytik mit einheitlichen und niedrigen Bestimmungsgrenzen für jeden Stoff notwendig.

Die Kosten für die analytischen Untersuchungen der Wasserproben können nur sehr grob angegeben werden, weil die Gesamtanzahl der Proben noch nicht feststeht. Die spezielle Auswahl der Stoffe soll jedoch nicht ins Routinemessprogramm integriert werden. Vorhandene PSM-Analysenmethoden müssen z.T. zur Messung neuer Stoffe erweitert und ggf. optimiert werden. Sofern verfügbar, sollten auch für möglichst zahlreiche der ausgewählten PSM und Metabolite die entsprechenden isotopenmarkierten Referenzsubstanzen zur Quantifizierung eingesetzt werden, um z.B. Matrixeffekte zu kompensieren und Minder- oder Überbefunde zu minimieren. Die ausreichende Richtigkeit und Präzision der Ergebnisse muss gewährleistet und auch entsprechend dokumentiert werden.

Auf bisherigen Erfahrungswerten beruhend wird eine vorläufige Schätzung der Kosten von 500 bis 750 € pro Probe angenommen.

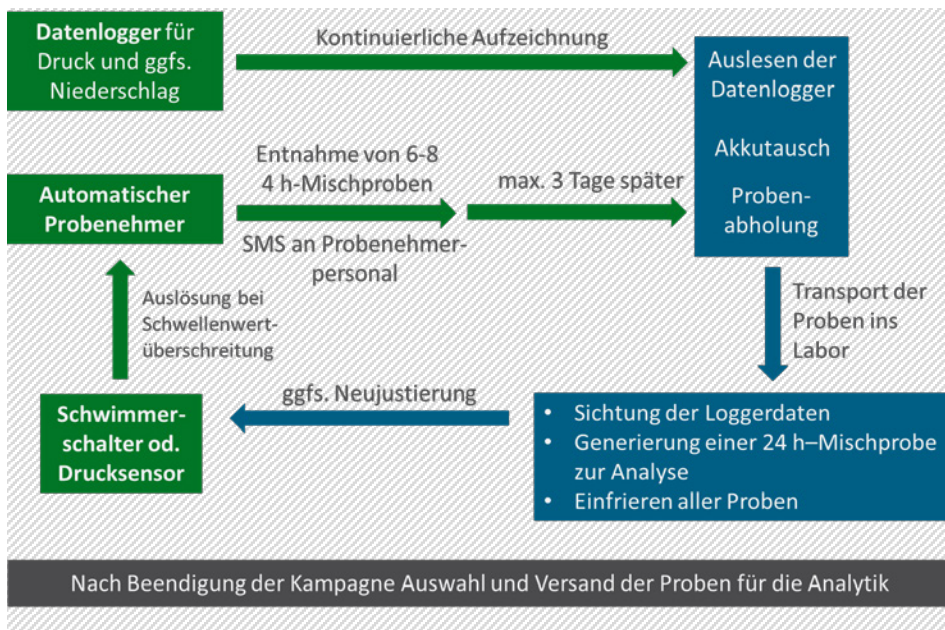
## **6.4 Empfehlungen für eine einheitliche ereignisgesteuerte Probenahme**

Als Ergebnis der Darlegungen in Kap. 3.2 wird für ein bundesweites, repräsentatives PSM-Monitoring zur Ermittlung des Belastungszustands von kleinen Fließgewässern der Einsatz von ereignisgesteuerten, automatischen Probenahmegeräten empfohlen. Es sollte an jeder Probenahmestelle jeweils ein Niederschlagsereignis nach PSM-Applikationen im Frühjahr, im Sommer und nach PSM-Applikationen im Herbst beprobt werden. Zur Überprüfung, inwieweit die für die verschiedenen PSM-Wirkstoffe festgelegten RAK-Werte auch nach Regenereignissen eingehalten werden, ist aus wissenschaftlicher



Sicht die Entnahme und Analyse mehrerer Proben während des Abflussereignisses sinnvoll. Zur Reduzierung der Kosten für die Analytik wird jedoch vorgeschlagen, die Beprobung auf die Entnahme von sechs bis acht 4-Stunden-Mischproben zu beschränken und daraus eine 24 Stunden-Mischprobe für die Analyse zu generieren. Ein Aliquot der 4-Stunden-Mischproben sollte als Rückstellprobe gelagert werden, um beispielsweise im Rahmen des begleitenden Forschungsvorhabens noch höher aufgelöste Messungen zu ermöglichen. Das grundlegende Probenahmekonzept für Fließgewässer, das im Folgenden im Detail beschrieben wird, ist in Abbildung 30 schematisch dargestellt.

Abbildung 30 Schematische Darstellung des Konzepts für eine einheitliche ereignisbezogene Probenahme im Rahmen eines bundesweiten PSM-Monitorings kleiner Fließgewässer



Quelle: eigene Darstellung, BfG

#### 6.4.1 Grundausstattung der Probenahmegeräte

Das Konzept sieht vor, dass die Probenahme mit tragbaren und abschließbaren Probenahmegeräten erfolgt. Das Gerät muss über einen integrierten Verteiler für die Befüllung von mindestens acht Flaschen verfügen. Wenn keine Kenntnisse über die spezifische Adsorption bestimmter Zielanalyten vorliegen, wird der Einsatz von Sammelflaschen aus Glas empfohlen. Um die Gefahr von Verstopfungen zu minimieren und eine hohe Volumengenauigkeit der Einzelproben auch über lange Zeiträume zu gewährleisten, sollten die Proben mit einem Vakuumdosiersystem aus Glas und nicht mit Schlauchquetschpumpen angesaugt werden. Um mögliche Substanzverluste durch Adsorption zu minimieren, wird ein Ansaugschlauch aus PTFE empfohlen (siehe Kap. 3.2.2.3). Der Ansaugschlauch sollte mit einem Entnahmesiebkorb versehen sein, um Verstopfungen im Ansaugschlauch oder im Gerät zu vermeiden. Die Energieversorgung muss durch einen Akku gewährleistet sein. Das Gerät sollte in der Lage sein, vorinstalliert an der Probenahmestelle für mindestens drei Monate (ohne Akkuwechsel) im Stand-by-Betrieb für ein Regen- bzw. Abflussereignis betriebsbereit zu sein, um dann einen mindestens 24 Stunden dauernden Probenahmezyklus mit mindestens 100 Einzelprobenahmen (inklusive Ausblasen der Schläuche zur Vermeidung von Verschleppungen) durchzuführen. Die Geräte müssen über frei programmierbare Anwenderprogramme und einen Datenspeicher für die Probenahme- und Störmeldedaten verfügen.

#### 6.4.2 Aktivierung der Probenahmegeräte im Ereignisfall

Zur Umsetzung der ereignisgesteuerten Probenahme wird eine wasserstandsabhängige Auslösung empfohlen. Dazu wird das Probenahmegerät erst durch ein externes Signal in Folge der Überschreitung eines bestimmten Wasserstands aktiviert. Aufgrund der einfachen technischen Umsetzbarkeit und der relativ geringen Kosten wird die Aktivierung durch das Signal eines frei beweglichen Schwimmerschalters empfohlen. Dieser kann beispielsweise höhenverstellbar an einer Haltestange angebracht und im gewünschten Abstand zur Wasseroberfläche fixiert werden. Alternativ ist aber auch eine Aktivierung bei Überschreitung eines durch Drucksensoren gemessenen Wasserstands technisch möglich. Es wird empfohlen, dass der eingesetzte Auslösetrigger für den Fall, dass dieser nach einem Ereignis und der abgeschlossenen Probenahme noch im geschalteten Zustand ist (Wasserstand übersteigt immer noch die Auslöseschwelle), manuell rücksetzbar ist, damit erst beim nächsten Regen- bzw. Abflussereignis das Programm wieder korrekt bei der eingestellten Auslöseschwelle aktiviert wird. Damit die Geräte nur nach erfolgter Probenahme angefahren werden müssen und um eine zeitnahe Abholung der Proben zu gewährleisten, sollte das Probenahmegerät mit einem SMS-Modul ausgestattet sein, dass bei einer Auslösung Kurznachrichten an das Probenehmerpersonal verschickt.

#### 6.4.3 Diebstahlsicherung und Überwachung der Betriebsbereitschaft der Probenahmegeräte

Die Geräte sollten möglichst über eine abschließbare Steuer- und Probensammeleinheit verfügen. Außerdem wird zur Sicherung gegen Diebstahl und Hochwasser empfohlen, die Geräte mit einem flexiblen Drahtseil an Bäumen oder Erdankern zu befestigen. Des Weiteren bietet sich zur Überwachung der Betriebsbereitschaft an, das SMS-Modul auch mit einem Lagesensor zu verknüpfen. Bei einer deutlichen Lageänderung des Gerätes durch Umkippen oder Entfernung des Geräts, z.B. in Folge von Diebstahl und Vandalismus, wird das Probenehmerpersonal durch eine Alarmmeldung per SMS informiert.

#### 6.4.4 Datenlogger

Zur Anpassung der Auslöseschwelle und zur Auswahl der Proben für die Analyse wird die kontinuierliche Aufzeichnung des Wasserstandes über einen Drucklogger empfohlen. Dazu können kabellose, batteriebetriebene Geräte verwendet werden, die an der Messstelle am Gewässergrund fixiert und bei jeder Probenahme über eine USB-Schnittstelle direkt vor Ort ausgelesen werden. Die Geräte sind ohne Batteriewechsel mehrere Jahre einsatzfähig. Selbst der Speicher günstiger Geräte reicht für mehr als 10.000 Druckwerte, so dass der Logger bei einem Messintervall von 10 Minuten fast drei Monate lang kontinuierlich den Druckverlauf aufzeichnen kann, ohne dass Daten überschrieben werden. Für die Berechnung des tatsächlichen Wasserstands wird ein zweiter Logger zur Aufzeichnung des Atmosphärendrucks benötigt. Dieser kann beispielsweise im Probenahmegerät untergebracht werden. Die beiden Druckverläufe werden dann automatisch mit einer entsprechenden Software verrechnet, so dass direkt auf die Wasserstände zugegriffen werden kann. Um zu schauen, wie der Wasserstand an der Messstelle auf Niederschläge reagiert und um sowohl die Wasserstandsdaten als auch die ermittelten PSM-Konzentrationen mit den Niederschlägen in Bezug setzen zu können, wird zusätzlich auch die Installation einer Kippwaage mit Datenlogger zur kontinuierlichen Aufzeichnung der Niederschlagsmengen empfohlen. Ist dies z.B. aus Kostengründen nicht umsetzbar, muss auf Niederschlagsdaten der nächstgelegenen Wetterstationen zurückgegriffen werden.

#### 6.4.5 Festlegung der Auslöseschwelle

Liegen keine Pegeldata für die Messstelle vor, wird empfohlen, bereits einige Monate vor Beginn der Probenahme den Wasserstand kontinuierlich mit Druckloggern aufzuzeichnen. Aus den aufgezeichneten Wasserständen kann beispielsweise als einheitliches Kriterium der Median als Auslöseschwelle festgelegt werden. Zusätzlich oder wenn aus zeitlichen Gründen keine Voraberkundung der Wasserstände mehr möglich ist, kann basierend auf den Daten des nächstgelegenen Pegelstandortes der Wasserstand für den Median des Abflusses an der Messstelle abgeschätzt und als Auslöseschwellenwert

genutzt werden (siehe Kap. 3.2.2.2). Darüber hinaus können die Struktur (Erosion, Aushöhlungen, etc.) und der Bewuchs der Gewässeruferkante in vielen Fällen wertvolle Hinweise auf die typische Schwankungsbreite des Wasserstandes geben und zusätzlich zur Festlegung der Auslöseschwelle hinzugezogen werden. Basierend auf den Druckloggerdaten und den ersten Erfahrungen mit der Auslösung während der Probenahme kann die Auslöseschwelle dann während der Beprobungskampagne weiter angepasst werden.

#### 6.4.6 Probenauswahl

Die Minimalanforderung ist, dass an jeder Messstelle jeweils die Proben eines Ereignisses nach der PSM-Applikation im Frühjahr (Kampagne 1), im Sommer (Kampagne 2) und nach der PSM-Applikation im Herbst (Kampagne 3) analysiert werden. Es wird empfohlen, nach jeder Auslösung die Eignung der Proben für die Auswertung im Sinne eines repräsentativen regenereignisbezogenen PSM-Monitorings anhand der kontinuierlich aufgezeichneten Daten für den Wasserstand und von Niederschlagsdaten (Logger an der Messstelle oder nächstgelegene Wetterstation) zu prüfen. Folgende Kriterien zur Überprüfung der Eignung der Proben für die Analytik werden empfohlen:

- ▶ Die Auslösung sollte nach einem deutlichen Niederschlagsereignis erfolgt sein (Richtwert  $\geq 10$  mm/d).
- ▶ Die Probenahme sollte parallel zu einem deutlichen Abflussereignis verlaufen. Der berechnete Wasserstand für den Median des Abflusses oder der Median des Wasserstandes sollte deutlich überschritten worden sein.
- ▶ Die Probenahme im Frühjahr und Herbst sollte nach dem Beginn der PSM-Ausbringung in dem Einzugsgebiet erfolgt sein.

Entsprechend der oben genannten Minimalanforderung von drei Proben pro Messstelle und Jahr muss am Ende einer jeder saisonalen Kampagne (Frühjahr-, Sommer- und Herbstkampagne) mindestens eine Probe für die Analyse vorliegen. Bei mehreren erfolgreich beprobten Ereignissen während einer Kampagne sollte nach einer Priorisierung entsprechend der oben genannten Kriterien eine Probe für die Analytik ausgewählt werden.

#### 6.4.7 Abschätzung der Gerätekosten und des Zeitaufwands

Die Gerätekosten für die ereignisbezogene Probenahme hängen von der Ausstattung des mobilen Probenehmers und dem Auslöseverfahren ab und können hier nur basierend auf Erfahrungen mit einem Prototypen der Firma MAXX grob geschätzt werden. Demnach belaufen sich die Kosten für den Probensammler, der die oben genannten Anforderungen erfüllt (inkl. Vakuumdosiereinheit aus Glas, Probenahme- und Ersatzflaschenset mit je 12 Flaschen aus Glas, Transportbox für die Probenahme flaschen, Ansaugschlauch aus PTFE, SMS-Modul, Lagesensor und Schwimmerschalter, Akku und Ersatzakku) auf etwa 8.000 Euro inklusive MwSt. Hinzu müssen noch Kosten von etwa 600 Euro für zwei Drucklogger und eine Ausleseeinheit eingeplant werden. Soll etwa aufgrund einer großen Entfernung zur nächsten Wetterstation auch eine kontinuierliche Niederschlagsmessung erfolgen, müssen zusätzliche Kosten von etwa 600 Euro eingeplant werden.

Auch der Zeitaufwand kann nur grob abgeschätzt werden. Insbesondere Unterschiede in der Anzahl der Messstellen sowie der Entfernung der Messstellen vom Sitz des Probenehmerpersonals beeinflussen maßgeblich die notwendige Zeit zur Einrichtung und Betreuung der mobilen Probenahmegeräte. Ebenso ist der notwendige Zeitaufwand, der sich durch etwaige Betriebsstörungen ergibt, kaum abzuschätzen. Unter Annahme der Betreuung von sechs Messstellen bzw. Probenahmegeräten wurde der Zeitbedarf inklusive Erkundung der Messstellen, Geräteschulung, Einrichtung und Betreuung der Messstellen sowie Probenlogistik auf insgesamt 38 Arbeitstage geschätzt (siehe Tabelle 18). Diese Schätzung beruht im Wesentlichen auf Erfahrungen aus dem BMBF Projekt „NiddaMan“ und ist eher hoch angesetzt worden.

Tabelle 18 Schätzung des jährlichen Zeitaufwands für die Einrichtung und Betreuung von sechs Probenahmegeräten für die ereignisbezogene Beprobung von kleinen Fließgewässern basierend auf Erfahrungen im Rahmen des BMBF-Projekts NiddaMan

Arbeitsschritte	Personalaufwand pro Jahr
Fortbildung zur Bedienung des Probenahmegerätes	1 Tag
Begehung der Probenahmestellen und Wasserstandsaufzeichnung mit Datenloggern im Vorfeld	4 Tage
Einrichtung der Probenahmestelle (2 Geräte/Tag)	3 Tage
Probenahme und Funktionskontrolle (10x/Jahr, 3 Geräte/Tag)	20 Tage
Auswertung von Loggerdaten, Auswahl von Proben und Probenlogistik	10 Tage
Gesamt	38 Tage

## 6.5 Empfehlungen zu den biologischen Untersuchungen und Bewertungen

Ziel des biologischen Monitorings ist es, die ökologischen Auswirkungen von PSM-Wirkstoffen in Fließ- und Standgewässern quantitativ abzuschätzen. Für Fließgewässer wird empfohlen, den im NAP (BMELV 2013) als Indikator (23) vorgesehenen SPEAR-Index auf die Daten des MZB-Monitorings anzuwenden (zur Beschreibung des SPEAR-Index siehe Kap. 2.3 dieses Berichtes sowie Kap. 2.2.2 und 5.3 des Berichtes über das erste Teilvorhaben (Brinke et al. 2015)). Nach derzeitigem Stand kann der SPEAR-Index zur Bewertung der Belastung von Fließgewässern durch Insektizide und andere PSM mit insektizider Wirkung genutzt werden. Für die biologische Bewertung der PSM-Belastung von Stand- und Fließgewässern sowie für die Abschätzung ökologischer Auswirkungen von Herbiziden auf Oberflächengewässer ist die Entwicklung weiterer Bioindikatoren anzustreben. Deshalb sollten im Rahmen des biologischen Monitorings möglichst auch Diatomeen erfasst werden (siehe Kap. 6.5.3).

### 6.5.1 Ort der Beprobung

Das biologische Monitoring soll in räumlicher Nähe zum chemischen PSM-Monitoring stattfinden. Für die Auswahl der Probenahmestellen in Fließgewässern gelten daher dieselben Kriterien wie für die Messstellen des chemischen Monitorings:

- ▶ EZG des Kleingewässers < 30 km<sup>2</sup>
- ▶ Flächenanteil der landwirtschaftlichen Nutzung im EZG > 40 %
- ▶ Möglichst keine oder nur wenig urbane Nutzung (Flächenanteil im EZG < 5 %)
- ▶ keine Kläranlage im Oberlauf der Messstelle
- ▶ Repräsentativität im Sinne des Projektes (siehe in Kap. 3.1.1 beschriebene Kriterien zur Auswahl repräsentativer Messstellen)

### 6.5.2 Zeitpunkt der Beprobung

Mindestanforderung für ein aussagekräftiges biologisches Monitoring ist eine einmalige Beprobung nach der erwarteten Hauptbelastung eines Gewässers durch PSM, um die maximale ökologische Auswirkung durch diese Stoffe während eines Jahres an einer Stelle abzuschätzen. Für die Festlegung des Zeitpunkts der Beprobung sind die folgenden Kriterien zu berücksichtigen:

- ▶ Die Beprobung sollte im Zeitraum der erfahrungsgemäßen Hauptapplikation und nach einem Starkniederschlagsereignis stattfinden.
- ▶ Dies bedeutet in den meisten Fällen einen Zeitraum von ca. Mitte April bis Juni.

Eine mehrfache Beprobung innerhalb eines Jahres kann optional bei Vorhandensein der entsprechenden personellen Ressourcen zusätzlich durchgeführt werden. Dies würde ermöglichen, die eventuelle Erholung von biologischen Qualitätskomponenten wie dem MZB nach der Hauptapplikation an einer Messstelle aufzuzeigen. Weiterhin ließe sich hierdurch die Entwicklung eines Indikators für Herbizide unterstützen. Die Erfahrung hat jedoch gezeigt, dass in den überwiegenden Fällen eine einmalige Beprobung des MZB für eine gute Einschätzung der Belastungssituation ausreichend ist. Für eine erweiterte Probenahme werden die folgenden Zeitpunkte empfohlen:

- ▶ März (vor dem ersten PSM-Eintrag),
- ▶ Ende April (während des potentiellen Haupteintrages von PSM),
- ▶ Ende Mai (nach dem potentiellen Haupteintrag von PSM),
- ▶ März des Folgejahres (vor dem erneuten PSM-Eintrag).

### 6.5.3 Aufzunehmende Parameter

Die Beprobung des MZB ermöglicht die standardisierte Bewertung von Fließgewässern nach EG-Wasserrahmenrichtlinie und die Berechnung des SPEAR-Index zur Feststellung ökologischer Effekte durch PSM. Eine Ergänzung durch weitere biologische Qualitätskomponenten (insbesondere Diatomeen und andere Algen) ermöglicht die Entwicklung eines Indikators für Herbizide. Es wird empfohlen, alle biologischen Qualitätskomponenten und Begleitparameter, die im Monitoring nach Wasserrahmenrichtlinie erfasst werden, zu erheben und diese möglichst zeitgleich aufzunehmen. Hierbei handelt es sich um die Bestimmung von

- ▶ Makrozoobenthos (MZB nach Meier et al. (2006)),
- ▶ hydromorphologische Parameter (Habitatcharakterisierung nach Meier et al. (2006)),
- ▶ alle physikalisch-chemischen Parameter gemäß Oberflächengewässer-Verordnung nach Empfehlung des UBA und der LAWA<sup>11</sup>,
- ▶ Phytobenthos (Diatomeen und andere Algen),
- ▶ Makrophyten nach DIN EN 14184 (DIN EN (2014); Empfehlung des UBA und der LAWA)<sup>11</sup>

---

<sup>11</sup> [http://www.gewaesser-bewertung.de/index.php?article\\_id=145&clang=0](http://www.gewaesser-bewertung.de/index.php?article_id=145&clang=0)

## 7 Durchführung eines Workshops in Vorbereitung der Umsetzung des repräsentativen Monitorings in den Bundesländern

Am 22./23. Mai 2017 fand ein Projekt-Workshop im Hause der BfG in Koblenz statt, an dem Vertreterinnen und Vertreter von zuständigen Bundes- und Landesbehörden sowie Forschungseinrichtungen und der Agrarindustrie teilnahmen. Ziel war die Präsentation und Diskussion des im zweiten Teilvorhaben entwickelten Konzeptes für ein repräsentatives PSM-Wirkstoffmonitoring in kleinen Stand- und Fließgewässern. Anhang 7 enthält die Dokumentation des Workshops, die die Tagesordnung, die Liste der Teilnehmenden und die Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse umfasst. Im Folgenden sind die wesentlichen Diskussionsergebnisse des Workshops dargestellt. Es ist zu beachten, dass die Ergebnisse dem damaligen Sachstand (Mai 2017) entsprechen, zu Informationen über den weiteren Projektverlauf siehe Kapitel 8.

### Probenahmekonzept für die ereignisgesteuerte Probenahme (TOP 3)

Das geplante dreijährige repräsentative PSM-Monitoring an kleinen Fließgewässern basiert auf dem Konzept ereignisgesteuerter Probenahmen (Auslösung der Probenahme bei Regenereignissen). Die Probenahme erfolgt durch mobile automatische Probenahmegeräte, wobei die Probenahme durch eine Änderung des Wasserstandes ausgelöst wird. Vor dem Hintergrund der hohen Analysekosten ist die Herstellung und Analyse einer Mischprobe über 16 bis 24 Stunden pro Regenereignis das Minimalziel. Unter Berücksichtigung der Saisonalität soll jeweils ein Ereignis nach PSM-Applikationen im Frühjahr, im Sommer und im Herbst an jeder Messstelle beprobt werden.

Für das dreijährige repräsentative Monitoring wird durch das UBA ein Begleitvorhaben eingerichtet, in dessen Rahmen auch die zentrale Koordination des gesamten Projektes übernommen wird (drittes Teilvorhaben des FuE-Vorhabens „Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pestiziden“). Bis September 2017 wird im Rahmen des laufenden zweiten Teilvorhabens eine Standard Operating Procedure (SOP; deutsch: Standardvorgehensweise) für den Probenahmeablauf bei Fließgewässern erstellt (auch für Standgewässer, siehe Zusammenfassung zu TOP 8). Bis Mitte Juni 2017 wird eine exakte Leistungsbeschreibung für die Ausschreibung der Beschaffung der mobilen Probenahmegeräte an die Bundesländer gesendet. Es wird empfohlen, die Geräte bei vorhandenen Ausgabereisten ggfs. noch in diesem Jahr zu beschaffen. Der Einsatz der Geräte soll im März/April 2018 beginnen. Im Vorfeld des repräsentativen Monitorings wird eine Schulung des Probenahmepersonals (zu Probenahmegerät und Datenlogger) im Rahmen des Begleitvorhabens stattfinden.

Neben der Wasserwirtschaft, die grundsätzlich für das Monitoring in Oberflächengewässern zuständig ist, soll auch der Pflanzenschutzdienst der Länder mit seiner Sachkenntnis eingebunden werden. Speziell bei der Gewinnung der Wasserproben sollte das federführende Landesamt weitere Dienststellen in Ortsnähe (Wasserwirtschaftsämter/Untere Wasserbehörden) einbinden, um Anfahrwege gering zu halten und somit Personalressourcen zu schonen.

### Repräsentative Auswahl von Messstellen (TOP 4)

Den Ländern werden zeitnah (innerhalb von zwei Wochen nach dem Workshop) Vorschläge für mögliche Messstellen an kleinen Fließgewässern übersendet (Format: Liste und Shapefile), an denen die chemische und biologische Probenahme erfolgen könnte. Deren Auswahl orientiert sich an bisherigen chemischen und biologischen Messstellen der Länder. Bei der Auswahl soll darauf geachtet werden, dass die gesamte Spannweite der kleinen Fließgewässer (Größe der EZG: 0 bis 30 km<sup>2</sup>) abgedeckt wird und zusätzliche Daten zum Gewässertyp, zu Feldfrüchten und zu Randstreifen mit in die Auswahl eingehen. Die Länder können darüber hinaus weitere Messstellen vorschlagen. Nach weiterer Abstimmung erfolgt die endgültige Festlegung der Messstellen pro Bundesland bis Ende Juli 2017. Eine Auflistung weiterer Parameter/Merkmale, die in den EZG erfasst werden sollten, wird durch das Konsortium erstellt.

## **Auswahl der zu untersuchenden PSM-Wirkstoffe und Metabolite (TOP 5)**

Es besteht Einigkeit darüber, dass eine Vergleichbarkeit und Bewertung der Ergebnisse nur durch eine zentrale chemisch-analytische Untersuchung der Wasserproben erreicht werden kann. Es soll eine konsolidierte Liste von ausgewählten PSM-Wirkstoffen und Metaboliten mit einer leistungsfähigen Spurenanalytik mit niedrigen Bestimmungsgrenzen untersucht werden. Für die Bestimmungsgrenzen sollen bzgl. der Bewertung der Messwerte anhand von RAK-Werten die Regeln der WRRL gelten.

Nach derzeitiger (grober) Schätzung ist von Kosten für die Analytik in Höhe von bundesweit jährlich ca. 250.000,- € auszugehen. Zur anteiligen Finanzierung der Kosten durch Bund und Länder soll die Möglichkeit einer Verwaltungsvereinbarung geprüft werden. Eine Entscheidung zur Kostenverteilung/-übernahme muss bis Oktober 2017 getroffen werden. Der Industrieverband Agrar (IVA) wird die Bereitstellung von Referenzstandards wohlwollend prüfen.

Der IVA bittet unter Berücksichtigung der Zielstellung des NAP, die Anwendbarkeit einzelner RAK-Werte auf die Bewertung der PSM-Konzentrationen in ereignisbezogenen Proben zu überprüfen. Weiter wurde angeregt zu prüfen, inwieweit ein Abgleich der Monitoringergebnisse mit dem Projekt Hot-Spot-Manager NRW<sup>12</sup> möglich ist.

## **Konzept zur begleitenden biologischen Untersuchung (TOP 7)**

Für die ökologische Bewertung von PSM mit insektizidähnlicher Wirkung im Freiland steht der SPEAR-Index zur Verfügung. Der SPEAR-Index wurde unter der Maßgabe einer Unabhängigkeit vom Fließgewässertyp entwickelt (siehe auch Kap. 2.4). Eine Überprüfung des Grades der Unabhängigkeit wird empfohlen, um die Akzeptanz des Indikators zu erhöhen. Dies ist mittels der Verwendung des bundesweiten Datensatzes vorgesehen. Ebenfalls erwünscht und vorgesehen ist eine Definition der Anwendungsgrenzen des SPEAR-Index. Hierfür ist der Grad der Unabhängigkeit des Indikators von hydraulischen Parametern, Saprobie, Morphologie und Gewässertyp aufzuzeigen und die Nichtanwendbarkeit des Indikators bei ökologischen Extrem-situationen zu definieren (z.B. Extremstandorte).

In Bezug auf das Konzept des biologischen Monitorings wird empfohlen, die Untersuchungen mindestens während oder kurz nach dem Hauptanwendungszeitraum von Insektiziden und Fungiziden durchzuführen (Mitte April bis Juni). Außerdem wird angeraten, für die Entwicklung eines Indikators für Herbizide neben den geplanten Diatomeen auch den Endpunkt Grünalge aufzunehmen.

## **PSM-Monitoring von kleinen Standgewässern (TOP 8)**

Für das PSM-Monitoring an kleinen Standgewässern soll eine Arbeitsanweisung für die Probenahme sowie eine Liste zusätzlich zu erhebender Parameter/Merkmale, insbesondere in Bezug auf Randstreifen, erstellt werden. Innerhalb von zwei Wochen nach dem Workshop werden den Ländern Vorschläge für zu untersuchende kleine Standgewässer übersendet. Es wird empfohlen, neben den chemischen Beprobungen auch biologische Beprobungen durchzuführen. Analog zu den Fließgewässern erfolgt für die Standgewässer die endgültige Festlegung von Messstellen pro Bundesland bis Ende Juli.

Vor einer Probenahme sollten die ‚Betretungsrechte‘ für die landwirtschaftlichen Flächen, auf denen die Standgewässer liegen, geklärt werden. Hierbei kann die Erfahrung des JKI genutzt werden. Es sollte darauf hingewiesen werden, dass alle Messdaten anonymisiert weiter verarbeitet werden, um

---

<sup>12</sup> Entwicklung eines Werkzeug zur Identifikation von räumlichen und zeitlichen Aktionsfeldern mit erhöhtem Risiko im Gewässerschutz für das Bundesland NRW ([https://www.fisaonline.de/projekte-finden/details/?tx\\_fisaresearch\\_projects%5Bp\\_id%5D=9172&tx\\_fisaresearch\\_projects%5Baction%5D=projectDetails&tx\\_fisaresearch\\_projects%5Bcontroller%5D=Projects&cHash=bbc06641f86760c70db994ae94964b9](https://www.fisaonline.de/projekte-finden/details/?tx_fisaresearch_projects%5Bp_id%5D=9172&tx_fisaresearch_projects%5Baction%5D=projectDetails&tx_fisaresearch_projects%5Bcontroller%5D=Projects&cHash=bbc06641f86760c70db994ae94964b9))

die Akzeptanz bei den Flächeneigentümern zu gewährleisten. Außerdem sollten die Verwertungsrechte der Daten bei Vergabe der Probenahme z.B. an Universitäten durch die Bundesländer überprüft werden.



## 8 Ausblick auf das dritte Teilvorhaben

Im Juni 2017 wurde das mit den LAWA-Expertenkreisen entwickelte Monitoringkonzept für Kleingewässer einschließlich einer Einschätzung des erforderlichen personellen und finanziellen Aufwandes dem LAWA-AO vorgestellt. Neben inhaltlichen Hinweisen zu Ausgestaltung und Umfang des Monitorings haben die Länder zur Frage der praktischen Umsetzbarkeit zu bedenken gegeben, dass die Schaffung der haushaltsrechtlichen Voraussetzungen eines längeren Vorlaufes bedurft hätte und sich zudem auch die Frage nach der finanziellen Zuständigkeit stellt. Der LAWA-AO hat daraufhin den Bund gebeten, *die Hinweise der Länder und Expertenkreise zum Projekt Kleingewässermonitoring, insbesondere im Hinblick auf die Finanzierung durch den Bund oder die Landwirtschaftsverwaltung der Länder, zu prüfen (aus Beschluss zu TOP 4.4.1 der 53. LAWA-AO Sitzung vom 13./14. Juni 2017).*

Das UBA hat daraufhin mit dem UFZ Leipzig-Halle eine Möglichkeit gesucht, die Bundesländer bei dem ab 2018 angestrebten Monitoringprojekt personell und finanziell zu entlasten. Das UFZ konnte auf langjährige Erfahrungen im großflächigen Monitoring zurückgreifen und stellt eine Infrastruktur bestehend aus mobilen, automatischen Umweltbeobachtungseinrichtungen an Fließgewässern für Extremsituationen (z.B. Starkregenereignisse) zur Verfügung. Auf Basis dieser Infrastruktur sollen nun in den nächsten zwei Jahren die automatische Probenahme für die chemischen Analysen gemäß Konzeptentwurf an jeweils ca. 60 jährlich wechselnden Fließgewässermessstellen pilothaft ausgeführt werden. Die Arbeiten leitet Herr Prof. Dr. Liess (UFZ), der als Projektpartner bereits an den ersten beiden Teilvorhaben des UBA-Projektes „Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pestiziden“ des UBA beteiligt war. Das UFZ stellt damit die automatischen Probenahmegeräte zur Verfügung und führt im Rahmen eines UBA-Projekts die chemische Analytik (Fließ- und ggfs. Standgewässer) durch. Damit sind die wesentlichen Schritte des Projektablaufs in einer Hand und können effizient bearbeitet werden.

Die Länder werden jedoch weiterhin gebeten,

- ▶ die Fließgewässer biologisch zu untersuchen, die durch das UFZ chemisch beprobt werden,
- ▶ die Probenahme und die biologischen Untersuchungen an Standgewässern durchzuführen sowie an den Standgewässern ggfs. die Betretungsrechte zu klären.

Für konkrete Abstimmungen mit der Projektleitung werden aus den Ländern jeweils Ansprechpartner\_innen für das chemische und biologische Monitoring an Fließ- und Standgewässern benötigt. Um die Kommunikation zu verbessern und zu kanalisieren, wurde ein zentrales E-Mail-Postfach am UFZ eingerichtet: [kleingewaesser-monitoring@ufz.de](mailto:kleingewaesser-monitoring@ufz.de). Es ist weiter geplant, im Januar 2018 eine einführende zentrale Informationsveranstaltung für alle Ansprechpartner\_innen aus den Ländern durchzuführen.

Im Juni 2017 wurden die Länder darüber informiert, welche der bereits vorhandenen biologischen und chemischen Messstellen für das Kleingewässermonitoring geeignet sind, d.h. diejenigen Messstellen, die die Kriterien 0 bis 30 km<sup>2</sup> EZG-Größe und mehr als 40 % Flächenanteil landwirtschaftlicher Nutzung erfüllen. Bis zum Projektschluss des zweiten Teilvorhabens haben sich zwei Bundesländer bzgl. der Konkretisierung der Messstellenauswahl zurückgemeldet. Sollten einzelne Bundesländer sich nicht an der Auswahl der Messstellen beteiligen können, kann diese Auswahl auch ausschließlich über das gemeinsame UFZ/UBA-Projekt erfolgen. Für entsprechende Abstimmungen kontaktieren UFZ und UBA die Ansprechpartner\_innen in den Ländern im Oktober/November 2017.

## 9 Quellenverzeichnis

- AdV (2010a): Digitales Landschaftsmodell (DML) 1000. In: Deutschland AdVdLdB (Hrsg.), Amtliche Topographisch-Kartographische Informationssystem (ATKIS), Bundesamt für Kartographie und Geodäsie
- AdV (2010b): Digitales Landschaftsmodell (DML) 25. In: Deutschland AdVdLdB (Hrsg.), Amtliche Topographisch-Kartographische Informationssystem (ATKIS), Bundesamt für Kartographie und Geodäsie
- AdV (2016): Erläuterungen zum ATKIS-Objektkartenkatalog, Arbeitsgemeinschaft der Vermessungsverwaltungen der Länder der Bundesrepublik Deutschland, <http://www.atkis.de>.
- Albert A, Drouillard K, Haffner G, Dixon B (2007): Dietary exposure to low pesticide doses causes long-term immunosuppression in the leopard frog (*Rana pipiens*). *Environmental Toxicology and Chemistry* 26, 1179-1185
- Bailey R (1966): Observations on the nature and importance of organic drift in a Devon River. *Hydrobiologia* 27, 353-367
- Becerra Jurado G, Callanan M, Gioria M, Baars J, Harrington R, Kelly-Quinn M (2009): Comparison of macroinvertebrate community structure and driving environmental factors in natural and wastewater treatment ponds. *Hydrobiologia* 634, 153-165
- BfN (2015): Naturschutzgebiete Deutschlands, Geofachdaten des Bundesamtes für Naturschutz. In: Naturschutz Bf (Hrsg.)
- Blab J (1986): Biologie, Ökologie und Schutz von Amphibien. Kilda-Verlag, Bonn - Bad Godesberg, Schriftenreihe für Landschaftspflege und Naturschutz pp. 150
- BMELV (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
- Brinke M, Szöcs E, Foit K, Beate Bänsch-Baltruschat B, Liess M, Schäfer RB, Keller M (2015): Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pestiziden – Bestandsaufnahme zur Erhebung von Daten zur Belastung von Kleingewässern der Agrarlandschaft, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau
- Brooks R (2000): Annual and seasonal variation and the effects of hydroperiod on benthic macroinvertebrates of seasonal forest ("vernal") ponds in central Massachusetts, USA. *Wetlands* 20, 707-715
- Bunzel K, Kattwinkel M, Liess M (2013): Effects of organic pollutants from wastewater treatment plants on aquatic invertebrate communities. *Water Research* 47, 597-606, <Go to ISI>://WOS:000315072600013
- BVL (2017): Verzeichnis zugelassener Pflanzenschutzmittel Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit
- Céréghino R, Biggs J, Oertli B, Declerck S (2008a): The ecology of European ponds: defining the characteristics of a neglected freshwater habitat. *Hydrobiologia* 597, 1-6, <Go to ISI>://WOS:000251874200001
- Céréghino R, Ruggiero A, Marty P, Angelibert S (2008b): Biodiversity and distribution patterns of freshwater invertebrates in farm ponds of a south-western French agricultural landscape. *Hydrobiologia* 597, 43-51, <Go to ISI>://WOS:000251874200005
- Clausnitzer H (1985): Die Auswirkungen sommerlicher Austrocknung auf Flora und Fauna eines Teiches. *Natur und Landschaft* 60, 448-451
- Davies B, Biggs J, Williams P, Whitfield M, Nicolet P, Sear D, Bray S, Maund S (2008): Comparative biodiversity of aquatic habitats in the European agricultural landscape. *Agr Ecosyst Environ* 125, 1-8, <Go to ISI>://WOS:000255134500001
- De Bie T, Declerck S, Martens K, De Meester L (2008): A comparative analysis of cladoceran communities from different water body types: patterns in community composition and diversity. *Hydrobiologia* 597, 19-27
- Declerck S, De Bie T, Ercken D, Hampel H, Schrijvers S, Van Wichelen J, Gillard V, Mandiki R, Losson B, Bauwens D, Keijers S, Vyverman W, Goddeeris B, De Meester L, Brendonck L, Martens K (2006): Ecological characteristics of small farmland ponds: Associations with land use practices at multiple spatial scales. *Biol Conserv* 131, 523-532, <Go to ISI>://WOS:000239586900006
- DESTATIS (2016): Landwirtschaftliche Bodennutzung. Anbau auf dem Ackerland (Vorbericht), Wiesbaden
- DIN EN (2014): Wasserbeschaffenheit - Anleitung für die Untersuchung aquatischer Makrophyten in Fließgewässern; Deutsche Fassung EN 14184:2014-08, Beuth-Verlag, Berlin
- Dinehart S, Smith L, McMurry S, Anderson T, Smith P, Haukos D (2009): Toxicity of a glufosinate- and several glyphosate-based herbicides to juvenile amphibians from the Southern High Plains, USA. *Science of the Total Environment* 407, 1065-1071
- Domagalski JL, Weston DP, Zhang MH, Hladik M (2010): Pyrethroid insecticide concentrations and toxicity in streambed sediments and loads in surface waters in surface waters of the San Joaquin Valley, USA. *Environmental Toxicology and Chemistry* 29, 813-823, <Go to ISI>://WOS:000276604100008
- Doppler T, Wittmer I, Junghans M (2017): Hohe PSM-Belastung in Schweizer Bächen. *AQUA & GAS* 4, 46-56

- Downing JA, Cole JJ, Middelburg JJ, Striegl RG, Duarte CM, Kortelainen P, Prairie YT, Laube KA (2008): Sediment organic carbon burial in agriculturally eutrophic impoundments over the last century. *Global Biogeochem Cy* 22<Go to ISI>://WOS:000253233100001
- Downing JA (2010): Emerging global role of small lakes and ponds: little things mean a lot. *Limnetica* 29, 9-23, <Go to ISI>://WOS:000279136800002
- Dreger F (1994): Ökologische Charakterisierung von wasserführenden Acker- und Grünlandhohlformen (Sölle) im Biosphärenreservat "Schorfheide-Chorin", Universität Bielefeld, 144 pp
- EC GD ENV (2011): Technical guidance for deriving environmental quality standards Publications Office Luxembourg
- EC JRC (2012): EFSA Spatial Data Version 1.1: Data Properties and Processing, European Commission, Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability. 2012. EFSA Spatial Data Version 1.1: Data Properties and Processing. Luxembourg: Publications Office., Publications Office Luxembourg
- EG (2000): Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik. Europäische Gemeinschaft
- Elliott J (1971): The Distances Travelled by Drifting Invertebrates in a Lake District Stream. *Oecologia* 6, 350-379
- EPCN (2008): The Pond Manifesto. In: Network EPC (Hrsg.)
- Feld CK (2013): Response of three lotic assemblages to riparian and catchment-scale land use: implications for designing catchment monitoring programmes. *Freshwater Biology* 58, 715-729, <Go to ISI>://WOS:000316286700008
- Haase P, Sundermann A, Feld C, Hering D, Lorenz A, Meier C, Böhmer J, Rawer-Jost C, Zenker A (2004): Validation der Fließgewässertypologie Deutschlands, Ergänzung des Datenbestandes und Harmonisierung der Bewertungsansätze der verschiedenen Forschungsprojekte zum Makrozoobenthos zur Umsetzung der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie (Modul Makrozoobenthos). Abschlussbericht 2. Projektjahr, Biebergemünd
- Hamel G (1988): Nutzungsgeschichte, Sukzession und Habitatfunktion von Kleingewässern in der Agrarlandschaft. *Naturschutzarbeit in Berlin und Brandenburg* 24, 67-69
- Henson-Ramsey H, Kennedy-Stoskopf S, Levine JF, Taylor SK, Shea D, Stoskopf MK (2008): Acute toxicity and tissue distributions of malathion in *Ambystoma tigrinum*. *Arch Environ Con Tox* 55, 481-487, <Go to ISI>://WOS:000259191700014
- Hillebrand O, Musallam S, Scherer L, Nodler K, Licha T (2013): The challenge of sample-stabilisation in the era of multi-residue analytical methods: A practical guideline for the stabilisation of 46 organic micropollutants in aqueous samples. *Science of the Total Environment* 454, 289-298, <Go to ISI>://WOS:000319180000031
- Howe CM, Berrill M, Pauli BD, Helbing CC, Werry K, Veldhoen N (2004): Toxicity of glyphosate-based pesticides to four North American frog species. *Environmental Toxicology and Chemistry* 23, 1928-1938, <Go to ISI>://WOS:000222740400016
- Jewell KS, Wick A, Ternes TA (2014): Comparisons between abiotic nitration and biotransformation reactions of phenolic micropollutants in activated sludge. *Water Research* 48, 478-489, <Go to ISI>://WOS:000329553100045
- JKI (2017): Statistische Erhebung zur Anwendung von Pflanzenschutzmitteln in der Praxis (PAPA). <http://papa.julius-kuehn.de/>.
- Jones DK, Hammond JI, Relyea RA (2009): Very Highly Toxic Effects of Endosulfan across Nine Species of Tadpoles: Lag Effects and Family-Level Sensitivity. *Environmental Toxicology and Chemistry* 28, 1939-1945, <Go to ISI>://WOS:000268876200020
- Kaletka T (1996): Die Problematik der Sölle (Kleinhohlformen) im Jungmoränengebiet Nordostdeutschlands. *Naturschutz u. Landschaftspflege in Brandenburg Sonderheft „Sölle“*, 4-12
- Kaletka T (1999): Sölle. In: Konoid W, Böcker R, Hampicke U (Editors), *Handbuch Naturschutz und Landschaftspflege*. Ecomed, Landsberg
- Kaletka T, Rudat C (2006): Hydrogeomorphic types of glacially created kettle holes in North-East Germany. *Limnologica* 36, 54-64
- Kaletka T, Berger G, Dannowski R, Pfeffer H, Schütz C (2011): Lebensraum Kleingewässer - Wirkungen der Wasserführung und Wassergüte auf Amphibien. In: Berger G, Pfeffer H, Kaletka T (Editors), *Amphibienschutz in kleingewässerreichen Ackerbaugebieten*, Natur & Text, Rangsdorf, pp. 384
- Klafs G, Jeschke L, Schmidt H (1973): Genese und Systematik wasserführender Ackerhohlformen in den Nordbezirken der DDR. *Archiv für Naturschutz und Landschaftsforschung* 13, 287-302
- Knillmann S, Kaske O, Liess M (2016): Vertiefende Gewässeruntersuchungen in Kleineinzugsgebieten (Projekt Querne/ Weida), Teil Fließgewässer, Sedimente. Teilaufgabe im 'Konzept zur Erarbeitung von Maßnahmen zur Reduktion diffuser Einträge von Pflanzenschutzmitteln (PSM) in Oberflächengewässer am Beispiel des Pilotgebietes Querne/Weida' des Landesanstalt für Landwirtschaft und Gartenbau (LLG), Unveröffentlicht, [https://lhw.sachsen-anhalt.de/fileadmin/Bibliothek/Politik\\_und\\_Verwaltung/Landesbetriebe/LHW/neu\\_PDF/5.0\\_GLD/Dokumente\\_GLD/Berichte\\_OW\\_Chemie/PSM-Querne\\_Weida\\_2016.pdf](https://lhw.sachsen-anhalt.de/fileadmin/Bibliothek/Politik_und_Verwaltung/Landesbetriebe/LHW/neu_PDF/5.0_GLD/Dokumente_GLD/Berichte_OW_Chemie/PSM-Querne_Weida_2016.pdf)

- Knillmann S, P. O, Kaske O, Foit K, Liess M (2018): Indication of pesticide effects and recolonization in streams. *Science of the Total Environment* 630, 1619-1627
- Kolkwitz R, Marsson M (1909): Ökologie der tierischen Saprobien. Beiträge zur Lehre von der biologischen Gewässerbeurteilung. *Internationale Revue der gesamten Hydrobiologie und Hydrographie* 2, 126-152
- Kraus UR, Theobald N, Gunold R, Paschke A (2015): Prüfung und Validierung der Einsatzmöglichkeiten neuartiger Passivsammler für die Überwachung prioritärer Schadstoffe unter der WRRL, der MSRL und im Rahmen von HELCOM und OSPAR, Umweltbundesamt, Berlin
- Le TDH, Scharmueller A, Kattwinkel M, Kuehne R, Schueuermann G, Schaefer RB (2017): Contribution of waste water treatment plants to pesticide toxicity in agriculture catchments. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 145, 135-141, <Go to ISI>://WOS:000411917100017
- Liess M, Schulz R, Liess MHD, Rother B, Kreuzig R (1999): Determination of insecticide contamination in agricultural headwater streams. *Water Research* 33, 239-247, <Go to ISI>://WOS:000077621600029
- Liess M, Schulz R, Berenzen N, Nanko-Drees J, Wogram J (2001): Pflanzenschutzmittel-Belastung und Lebensgemeinschaften in Fließgewässern mit landwirtschaftlich genutztem Umland, Umweltbundesamt, Berlin
- Liess M, von der Ohe PC (2005): Analyzing effects of pesticides on invertebrate communities in streams. *Environmental Toxicology and Chemistry* 24, 954-965, <Go to ISI>://WOS:000227883000026
- Liess M, Schafer RB, Schriever CA (2008): The footprint of pesticide stress in communities-Species traits reveal community effects of toxicants. *Science of the Total Environment* 406, 484-490, <Go to ISI>://WOS:000261316500018
- Lischeid G, Kalettka T, Holländer M, Steidl J, Merz C, Dannowski R, Hohenbrink T, Lehr C, Onandia G, Reverey F, Pätzig P (2017): Natural ponds in an agricultural landscape: External drivers, internal processes, and the role of the terrestrial-aquatic interface. *Limnologica im Druck*
- Lorenz S, Rasmussen JJ, Suss A, Kalettka T, Golla B, Horney P, Stahler M, Hommel B, Schafer RB (2017): Specifics and challenges of assessing exposure and effects of pesticides in small water bodies. *Hydrobiologia* 793, 213-224, <Go to ISI>://WOS:000399890800016
- LUA (2007): Biotopkartierung Brandenburg. Bd. 2. Beschreibung der Biotoptypen, Landesumweltamt Brandenburg, Potsdam
- Luthard V, Dreger F (1996): Ist-Zustands-Analyse und Bewertung der Vegetation von Söllen in der Uckermark. *Naturschutz und Landschaftspflege in Brandenburg Sonderheft „Sölle“*, 31-38
- Madrid Y, Zayas ZP (2007): Water sampling: Traditional methods and new approaches in water sampling strategy. *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 26, 293-299, <Go to ISI>://WOS:000246877300030
- Meier C, Haase P, Rolauffs P, Schindehütte K, Schöll F, A. S, Hering D (2006): Methodisches Handbuch Fließgewässerbewertung – Handbuch zur Untersuchung und Bewertung von Fließgewässern auf der Basis des Makrozoobenthos vor dem Hintergrund der EG-Wasserrahmenrichtlinie
- Mekebri A, Crane DB, Blondina GJ, Oros DR, Rocca JL (2008): Extraction and analysis methods for the determination of pyrethroid insecticides in surface water, sediments and biological tissues at environmentally relevant concentrations. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 80, 455-460, <Go to ISI>://WOS:000257317400015
- Mompelat S, Jaffrezic A, Jarde E, Le Bot B (2013): Storage of natural water samples and preservation techniques for pharmaceutical quantification. *Talanta* 109, 31-45, <Go to ISI>://WOS:000319089100006
- Mondy CP, Usseglio-Polatera P (2013): Using conditional tree forests and life history traits to assess specific risks of stream degradation under multiple pressure scenario. *Science of the Total Environment* 461, 750-760, <Go to ISI>://WOS:000323851500078
- Moschet C, Wittmer I, Simovic J, Junghans M, Piazzoli A, Singer H, Stamm C, Leu C, Hollender J (2014): How a Complete Pesticide Screening Changes the Assessment of Surface Water Quality. *Environmental Science & Technology* 48, 5423-5432, <Go to ISI>://WOS:000336415200011
- Muenze R, Hannemann C, Orlinskiy P, Gunold R, Paschke A, Foit K, Becker J, Kaske O, Paulsson E, Peterson M, Jernstedt H, Kreuger J, Schueuermann G, Liess M (2017): Pesticides from wastewater treatment plant effluents affect invertebrate communities. *Science of the Total Environment* 599, 387-399, <Go to ISI>://WOS:000405252000044
- Münze R, Orlinskiy P, Gunold R, Paschke A, Kaske O, Beketov MA, Hundt M, Bauer C, Schuurmann G, Moder M, Liess M (2015): Pesticide impact on aquatic invertebrates identified with Chemcatcher (R) passive samplers and the SPEAR(pesticides) index. *Science of the Total Environment* 537, 69-80, <Go to ISI>://WOS:000361191100008
- Niessen WMA, Manini P, Andreoli R (2006): Matrix effects in quantitative pesticide analysis using liquid chromatography-mass spectrometry. *Mass Spectrometry Reviews* 25, 881-899, <Go to ISI>://WOS:000241531300004
- Oertli B, Auderset Joye D, Castella E, Juge R, Cambin D, Lachavanne J (2002): Does size matter? The relationship between pond area and biodiversity. *Biol Conserv* 104, 59-70

- Orlinskiy P, Munze R, Beketov M, Gunold R, Paschke A, Knillmann S, Liess M (2015): Forested headwaters mitigate pesticide effects on macroinvertebrate communities in streams: Mechanisms and quantification. *Science of the Total Environment* 524, 115-123, <Go to ISI>://WOS:000355010400012
- Pätzig M, Kalettka T, Glemnitz M, Berger G (2012): What governs macrophyte species richness in kettle hole types? A case study from Northeast Germany. *Limnologica* 42
- Pfeffer H, Kalettka T, Stachow U, Drews H (2011): Ökologie und Gefährdung von Amphibien. In: Berger G, Pfeffer H, Kalettka T (Editors), *Amphibienschutz in kleingewässerreichen Ackerbaugebieten*, Natur & Text, Rangsdorf, pp. 384
- Poiger T, Buerge IJ, Bachli A, Muller MD, Balmer ME (2017): Occurrence of the herbicide glyphosate and its metabolite AMPA in surface waters in Switzerland determined with on-line solid phase extraction LC-MS/MS. *Environmental Science and Pollution Research* 24, 1588-1596, <Go to ISI>://WOS:000394254000047
- R Development Core Team (2017): R: A Language and Environment for Statistical Computing. In: *Computing RfFS* (Hrsg.), Vienna, Austria
- Rabiet M, Margoum C, Gouy V, Carlier N, Coquery M (2010): Assessing pesticide concentrations and fluxes in the stream of a small vineyard catchment - Effect of sampling frequency. *Environmental Pollution* 158, 737-748, <Go to ISI>://WOS:000275002900013
- Rasmussen JJ, Baattrup-Pedersen A, Wiberg-Larsen P, McKnight US, Kronvang B (2011): Buffer strip width and agricultural pesticide contamination in Danish lowland streams: Implications for stream and riparian management. *Ecological Engineering* 37, 1990-1997, <Go to ISI>://WOS:000296930100006
- Reemtsma T, Alder L, Banasiak U (2013a): Emerging pesticide metabolites in groundwater and surface water as determined by the application of a multimethod for 150 pesticide metabolites. *Water Research* 47, 5535-5545, <Go to ISI>://WOS:000326212500007
- Reemtsma T, Alder L, Banasiak U (2013b): A multimethod for the determination of 150 pesticide metabolites in surface water and groundwater using direct injection liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1271, 95-104, <Go to ISI>://WOS:000314016500013
- Relyea RA (2005): The lethal impacts of roundup and predatory stress on six species of North American tadpoles. *Arch Environ Con Tox* 48, 351-357, <Go to ISI>://WOS:000228103100009
- Runge F (1988): Schwankungen der Vegetation nordwestdeutscher Heideweier II. *Abhandlungen des Naturwissenschaftlichen Vereins zu Bremen* 41, 1-6
- Schäfer RB, Mueller R, Brack W, Wenzel KD, Streck G, Ruck W, Liess M (2008a): Determination of 10 particle-associated multiclass polar and semi-polar pesticides from small streams using accelerated solvent extraction. *Chemosphere* 70, 1952-1960, <Go to ISI>://WOS:000253622900003
- Schäfer RB, Paschke A, Vrana B, Mueller R, Liess M (2008b): Performance of the Chemcatcher (R) passive sampler when used to monitor 10 polar and semi-polar pesticides in 16 Central European streams, and comparison with two other sampling methods. *Water Research* 42, 2707-2717, <Go to ISI>://WOS:000256335400038
- Schäfer RB, Pettigrove V, Rose G, Allinson G, Wightwick A, von der Ohe PC, Shimeta J, Kuhne R, Kefford B (2011): Effects of Pesticides Monitored with Three Sampling Methods in 24 Sites on Macroinvertebrates and Microorganisms. *Environmental Science & Technology* 45, 1665-1672, <Go to ISI>://WOS:000287122400072
- Schneeweiss N (1996): Habitatfunktion von Kleingewässern in der Agrarlandschaft am Beispiel der Amphibien. *Naturschutz und Landschaftspflege in Brandenburg Sonderheft „Sölle“*, 13-17
- Schneider D, Frost T (1996): Habitat duration and community structure in temporary ponds. *Journal of the North American Benthological Society* 15, 64-86
- Schreiner VC, Szocs E, Bhowmik AK, Vijver MG, Schafer RB (2016): Pesticide mixtures in streams of several European countries and the USA. *Science of the Total Environment* 573, 680-689, <Go to ISI>://WOS:000390071000064
- Schriever CA, von der Ohe PC, Liess M (2007): Estimating pesticide runoff in small streams. *Chemosphere* 68, 2161-2171, <Go to ISI>://WOS:000249710500020
- Schütz C, Berger G, Weber B, Brühl C (2011): Wirkung von Pflanzenschutzmitteln auf Amphibien. In: Berger G, Pfeffer H, Kalettka T (Editors), *Amphibienschutz in kleingewässerreichen Ackerbaugebieten*, Natur & Text, Rangsdorf, pp. 384
- Stehle S, Knaebel A, Schulz R (2013): Probabilistic risk assessment of insecticide concentrations in agricultural surface waters: a critical appraisal. *Environmental Monitoring and Assessment* 185, 6295-6310, <Go to ISI>://WOS:000321123800007
- Stewart RIA, Andersson GKS, Bronmark C, Klatt BK, Hansson LA, Zulsdorff V, Smith HG (2017): Ecosystem services across the aquatic-terrestrial boundary: Linking ponds to pollination. *Basic Appl Ecol* 18, 13-20, <Go to ISI>://WOS:000395478300002

- Szoecs E, Brinke M, Karaoglan B, Schaefer RB (2017): Large Scale Risks from Agricultural Pesticides in Small Streams. *Environmental Science & Technology* 51, 7378-7385, <Go to ISI>://WOS:000405056200009
- Tarr T, Baber M, Babbitt K (2005): Macroinvertebrate community structure across a wetland hydroperiod gradient in southern New Hampshire, USA. *Wetlands Ecology and Management* 13 13, 321-334
- Thiere G, Milenkovski S, Lindgren PE, Sahlen G, Berglund O, Weisner SEB (2009): Wetland creation in agricultural landscapes: Biodiversity benefits on local and regional scales. *Biol Conserv* 142, 964-973, <Go to ISI>://WOS:000265338600004
- Trainer E, Roberts S, Read S, Adams P (2010): An evaluation of the standard post-rain pesticide monitoring program for surface waterways, Forestry Tasmania, Hobart
- UBA (2017): Regulatorisch Akzeptable Konzentration für ausgewählte Pflanzenschutzmittelwirkstoffe (UBA-RAK-Liste). Stand: 15.03.2017 <https://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24603>
- UH (2017): Pesticide Properties DataBase (PPDB). University of Herfortshire
- Ulrich U, Krüger C, Hörmann G, Fohrer N (2015): Datenlage zur Belastung der Kleingewässer durch Pestizide: Ein Statusbericht
- Waite IR (2014): Agricultural disturbance response models for invertebrate and algal metrics from streams at two spatial scales within the U.S. *Hydrobiologia* 726, 285-303, <Go to ISI>://WOS:000330836300020
- Wellborn GA, Skelly DK, Werner EE (1996): Mechanisms creating community structure across a freshwater habitat gradient. *Annual Review of Ecology and Systematics* 27, 337-363, <Go to ISI>://WOS:A1996VW79800011
- Werstat C (2007): Die Kleingewässer der Colbitz-Letzlinger Heide unter besonderer Berücksichtigung der Vegetation. *Mitt. florist. Kart. Sachsen-Anhalt* 12, 3-29
- Wick A, Fink G, Ternes TA (2010): Comparison of electrospray ionization and atmospheric pressure chemical ionization for multi-residue analysis of biocides, UV-filters and benzothiazoles in aqueous matrices and activated sludge by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1217, 2088-2103, <Go to ISI>://WOS:000276285600003
- Wick A (2018): Spurenstoffbelastung im Nidda-Einzugsgebiet. *Korrespondenz Wasserwirtschaft* 11, 464-472,
- Wicke D, Matzinger A, Rouault P (2016): Relevanz organischer Spurenstoffe im Regenwasserabfluss Berlins, Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH
- Williams P, Whitfield M, Biggs J, Bray S, Fox G, Nicolet P, Sear D (2004): Comparative biodiversity of rivers, streams, ditches and ponds in an agricultural landscape in Southern England. *Biol Conserv* 115, 329-341, <Go to ISI>://WOS:000186486300013
- Wood SN, Pya N, Saefken B (2016): Smoothing Parameter and Model Selection for General Smooth Models. *Journal of the American Statistical Association* 111, 1548-1563, <Go to ISI>://WOS:000391900700023
- Xing ZS, Chow L, Rees H, Meng FR, Li S, Ernst B, Benoy G, Zha TS, Hewitt LM (2013): Influences of Sampling Methodologies on Pesticide-Residue Detection in Stream Water. *Arch Environ Con Tox* 64, 208-218, <Go to ISI>://WOS:000314040800005
- Zwick P (1992): Fließgewässergefährdung durch Insektizide. *Naturwissenschaften* 79, 437- 442

## 10 Anhänge

### Anhang 1 Liste der Mitglieder des Projektbeirates

Name	Vorname	Institution	Ort	E-Mail	Telefon	Bemerkungen
Dr. Bach	Martin	Univ. Giessen, IFZ	Gießen	Martin.Bach@umwelt.uni-giessen.de	0641-99-37375	
Bellack	Eva	Nieders. Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz	Hildesheim	eva.bellack@nlwkn-hi.niedersachsen.de	05121-509-202	LAWA EK Biologie
Brückmann	Tomas	GRÜNE LIGA	Leipzig	tomas.brueckmann@grueneliga.de	030-275 86 420	
Dr. Feld	Christian K.	Univ. Duisburg-Essen	Essen	christian.feld@uni-due.de	0201-183-4390	
Fischer	Ralf	Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL)	Braunschweig	ralf.fischer@bvl.bund.de	0531-2993514	LAWA EK Stoffe
Jährling	Martina	Landesbetrieb für Hochwasserschutz und Wasserwirtschaft Sachsen-Anhalt	Magdeburg	Martina.Jaehrling@lhw.mlu.sachsen-anhalt.de		LAWA EK Biologie
Dr. Kalettka	Thomas	Leibniz Zentrum für Agrarlandschaftsforschung (ZALF) e.V.	Müncheberg	tkalettka@zalf.de	033432-82361	
Dr. Lorenz	Stefan	Julius Kühn-Institut (JKI), ÖPV	Berlin	Stefan.Lorenz@jki.bund.de	030-83042330	
Morgenstern	Michael	LELF, Pflanzenschutzdienst BB	Frankfurt/O.	michael.morgenstern@lelf.brandenburg.de	0335-560 2107	
Obernolte	Maren	Landesamt für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume SH	Flintbeck	maren.obernolte@llur.landsh.de	04347-704-422	LAWA EK Stoffe
Dr. Rahm	Harald	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz (LANUV NRW)	Düsseldorf	harald.rahm@lanuv.nrw.de	0211-1590-2366	
Rohde	Sylvia	Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie	Dresden	Sylvia.Rohde@smul.sachsen.de	0351-8928-4401	LAWA EK Stoffe
Schlößer	Ilona	Bayerisches Landesamt für Umwelt	Hof	ilona.schloesser@lfu.bayern.de	09281-18004853	

Name	Vorname	Institution	Ort	E-Mail	Telefon	Bemerkungen
Dr. Seel	Peter	Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie	Wiesbaden	peter.seel@hlnug.hessen.de	0611-6939798	LAWA EK Stoffe
Dr. Stähler	Matthias	Julius Kühn-Institut (JKI), ÖPV	Berlin	Matthias.Staehler@jki.bund.de	030-83042370	
Dr. Stamm	Christian	EAWAG, Umweltchemie	Dübendorf	Christian.stamm@eawag.ch	+41 58 765 5565	
Dr. Ulrich	Uta	Universität Kiel, Abteilung für Hydrologie und Wasserwirtschaft	Kiel	uulrich@hydrology.uni-kiel.de	0431 880-1268	
Wagener	Hans-Albert	Bayerisches Landesamt für Umwelt	Augsburg	hans-albert.wagener@lfu.bayern.de	0821-9071 5907	LAWA EK Stoffe



**Anhang 2 Häufig in Oberflächengewässern nachgewiesene Pflanzenschutzmittel**

Tabelle 1 Auswertung der PSM-Wirkstoffbefunde 2005-2015: Anzahl der Positivbefunde absolut und in Prozent

Rang	Wirkstoff/Metabolit	Positiv-befunde	Stoffgruppe	N-Gesamt	% Positiv-befunde
1	Metazachlorsulfonsäure	1456	Metabolit	1702	85,5 %
2	Metazachlorsäure	1042	Metabolit	1398	74,5 %
3	Chlorthalonil-SA	219	Metabolit	330	66,4 %
4	Dimethachlorsulfonsäure	875	Metabolit	1398	62,6 %
5	AMPA	950	Metabolit	1582	60,1 %
6	Metolachlorsulfonsäure	954	Metabolit	1711	55,8 %
7	Desphenyl-Chloridazon	1834	Metabolit	3571	51,4 %
8	Simazin, 2-Hydroxy	297	Metabolit	726	40,9 %
9	Glyphosate	638	Herbizid	1621	39,4 %
10	Icaridinsäure	79	Metabolit	233	33,9 %
11	Methyldesphenyl-Chloridazon	518	Metabolit	1566	33,1 %
12	Dimethenamidsulfonsäure	199	Metabolit	726	27,4 %
13	Dimethachlor-CA	93	Metabolit	363	25,6 %
14	Metolachlorsäure	316	Metabolit	1240	25,5 %
15	Boscalid	1493	Fungizid	5872	25,4 %
16	Kresoximsäure	8	Metabolit	36	22,2 %
17	Iprovalicarb	8	Fungizid	36	22,2 %
18	Isoproturon	2113	Herbizid	9591	22,0 %
19	Bentazon	1373	Herbizid	6662	20,6 %
20	Atrazin, 2-Hydroxy	165	Metabolit	924	17,9 %
21	Terbuthylazin	1949	Herbizid	11754	16,6 %
22	Diflufenican	1370	Herbizid	8698	15,8 %
23	Carbendazim	353	Fungizid	2309	15,3 %
24	Quinmerac	584	Herbizid	3931	14,9 %
25	Desethylterbuthylazin	956	Metabolit	7861	12,2 %
26	2,4-Dichlorphenol	8	Metabolit	68	11,8 %
27	Simazin	1299	Herbizid	11486	11,3 %
28	Metazachlor	1251	Herbizid	11502	10,9 %
29	MCPA	720	Herbizid	6752	10,7 %
30	Diuron	945	Herbizid	9335	10,1 %
31	Azoxystrobin	400	Fungizid	4036	9,9 %
32	Fenarimol	10	Fungizid	103	9,7 %
33	Dimoxystrobin	205	Fungizid	2188	9,4 %

Rang	Wirkstoff/Metabolit	Positiv-be-funde	Stoffgruppe	N-Gesamt	% Positiv-be-funde
34	Terbutryn	1059	Herbizid	11417	9,3 %
35	Desisopropylatrazin	643	Metabolit	7645	8,4 %
36	Dimethenamid-P	19	Herbizid	234	8,1 %
37	Mecoprop	544	Herbizid	6727	8,1 %
38	Clothianidin	103	Insektizid	1343	7,7 %
39	Atrazin	760	Herbizid	11507	6,6 %
40	Tebuconazol	615	Fungizid	9429	6,5 %
41	Flufenacet	498	Herbizid	7656	6,5 %
42	Chlorpyrifos	559	Insektizid	8871	6,3 %
43	Metolachlor	724	Herbizid	11627	6,2 %
44	Dimethenamid	366	Herbizid	5906	6,2 %
45	Nicosulfuron	129	Herbizid	2169	5,9 %
46	Ethofumesat	614	Herbizid	10948	5,6 %
47	Quizalofop-ethyl	5	Metabolit	94	5,3 %
48	4,6-Dinitro-o-Cresol	74	Insektizid	1433	5,2 %
49	Clomazon	312	Herbizid	6149	5,1 %
50	Propiconazol	430	Fungizid	8860	4,9 %
51	Flurtamone	424	Herbizid	8972	4,7 %
52	Spiroxamin	64	Fungizid	1425	4,5 %
53	Fluroxypyr	179	Herbizid	4086	4,4 %
54	Metalaxyl-CA2	6	Metabolit	141	4,3 %
55	Dimethachlor	239	Herbizid	5804	4,1 %
56	Desethylatrazin	465	Metabolit	11454	4,1 %
57	Folpet	14	Fungizid	349	4,0 %
58	p,p-DDT	261	Insektizid	6687	3,9 %
59	Propyzamid	257	Herbizid	6992	3,7 %
60	Penconazol	97	Fungizid	2648	3,7 %
61	Epoxiconazol	348	Fungizid	9543	3,6 %
62	Dichlorprop	232	Herbizid	6433	3,6 %
63	Bixafen	18	Fungizid	511	3,5 %
64	Metamitron-Desamino	28	Metabolit	795	3,5 %
65	Metamitron	259	Herbizid	7464	3,5 %
66	Chloridazon	261	Herbizid	7574	3,4 %
67	Dimethachlorsäure	23	Metabolit	726	3,2 %
68	1-(3,4-Dichlorphenyl)urea	2	Metabolit	64	3,1 %
69	Napropamid	179	Herbizid	6491	2,8 %
70	HCH, gamma (Lindan)	180	Insektizid	6700	2,7 %

Rang	Wirkstoff/Metabolit	Positiv-be-funde	Stoffgruppe	N-Gesamt	% Positiv-be-funde
71	Pirimicarb	188	Insektizid	7164	2,6 %
72	Prosulfocarb	76	Herbizid	2942	2,6 %
73	Desethyl-2-hydroxyterbuthylazin	5	Metabolit	198	2,5 %
74	p,p-DDD (p,p TDE)	139	Insektizid	5733	2,4 %
75	Chlortoluron	219	Herbizid	9262	2,4 %
76	Hexachlorbenzen	140	Fungizid	5991	2,3 %
77	Pendimethalin	224	Herbizid	9735	2,3 %
78	Desmethylisoproturon	19	Metabolit	859	2,2 %
79	Myclobutanil	8	Fungizid	388	2,1 %
80	Fluquinconazole	93	Fungizid	4539	2,0 %
81	Fenpropimorph	157	Fungizid	7889	2,0 %
82	Dinoterb	25	Herbizid	1276	2,0 %

Abkürzung: N-Gesamt - Anzahl aller untersuchten Proben 2005-2015 an Messstellen mit Einzugsgebieten < 30 km<sup>2</sup>

Tabelle 2: Die 20 am häufigsten in den Jahren 2005-2015 untersuchten PSM-Wirkstoffe (bundesweit) sowie die 20 am häufigsten gefundenen PSM-Wirkstoffe

PSM-Wirkstoff	Anzahl der untersuchten Proben	Stoffgruppe	PSM-Wirkstoff	Anzahl der Messwerte > BG	Stoffgruppe
Terbuthylazin	11754	Herbizid	Isoproturon	2113	Herbizid
Metolachlor	11627	Herbizid	Terbuthylazin	1949	Herbizid
Atrazin	11507	Herbizid	Desphenyl-Chloridazon	1834	Metabolit
Metazachlor	11502	Herbizid	Boscalid	1493	Fungizid
Simazin	11486	Herbizid	Metazachlorsulfonsäure	1456	Metabolit
Desethylatrazin	11454	Metabolit	Bentazon	1373	Herbizid
Terbutryn	11417	Herbizid	Diflufenican	1370	Herbizid
Ethofumesat	10948	Herbizid	Simazin	1299	Herbizid
Ametryn	10768	Herbizid	Metazachlor	1251	Herbizid
Prometryn	10718	Herbizid	Terbutryn	1059	Herbizid
Propazin	10602	Herbizid	Metazachlorsäure	1042	Metabolit
Alachlor	10380	Herbizid	Desethylterbuthylazin	956	Metabolit
Hexazinon	10266	Herbizid	Metolachlorsulfonsäure	954	Metabolit
Pendimethalin	9735	Herbizid	AMPA	950	Metabolit
Isoproturon	9591	Herbizid	Diuron	945	Herbizid
Epoxiconazol	9543	Fungizid	Dimethachlorsulfonsäure	875	Metabolit
Tebuconazol	9429	Fungizid	Atrazin	760	Herbizid
Diuron	9335	Herbizid	Metolachlor	724	Herbizid
Chlortoluron	9262	Herbizid	MCPA	720	Herbizid
Parathion-ethyl	9251	Insektizid	Desisopropylatrazin	643	Metabolit

 Quelle: im ersten Teilprojekt erstellte Datenbank (Brinke et al. (2015)) für Messstellen mit Einzugsgebieten < 30 km<sup>2</sup>

### Anhang 3 Nachgewiesene Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe mit Angabe der Stoffgruppe, der chemischen Gruppe und des RAK-Wertes

PSM-Wirkstoff	PSM-Gruppe	Substanzgruppe	RAK [ $\mu\text{g} / \text{L}$ ]
2,4-D	Herbizid	Chlorophenoxy acid or ester	1,10
Acequinocyl	Insektizid	Unclassified	9
Acetamiprid	Insektizid	Neonicotinoid	0,24
Aclonifen	Herbizid	Diphenyl ether	1,06
Aminopyralid	Herbizid	Pyridinecarboxylic acid	10
Amisulbrom	Fungizid		0,229
Azoxystrobin	Fungizid	Strobin	0,55
Benalaxyl	Fungizid	Xylalalanine	20
Bentazon	Herbizid	Unclassified	535
Bifenox	Herbizid	Diphenyl ether	1,33
Bifenthrin	Insektizid	Pyrethroid	0,0005
Bixafen	Fungizid	Anilide, Pyrazole	0,46
Boscalid	Fungizid	Anilide	12,5
Bromoxynil	Herbizid	Hydroxybenzotrile	3,3
Captan	Fungizid	Thiophthalimide	5
Carbendazim	Fungizid	Benzimidazole	0,15
Carfentrazone-ethyl	Herbizid	Triazolone	0,31
Chlorantraniliprole	Insektizid	Anthranilic diamide	0,355
Chloridazon	Herbizid	Pyridazinone	56
Chlorpyrifos	Insektizid	Organophosphorus	0,00045
Chlortoluron	Herbizid	Urea	2,3
Clomazon	Herbizid	Unclassified	5,66
Clopyralid	Herbizid	Pyridinecarboxylic acid	1080
Clothianidin	Insektizid	Neonicotinoid	0,007
Cyazofamid	Fungizid	Azole	1,1
Cyflufenamid	Fungizid	Amide	2,4
Cymoxanil	Fungizid	Unclassified	4,4
Cypermethrin	Insektizid	Pyrethroid	0,001
Cyprodinil	Fungizid	Pyrimidine	0,75
Deltamethrin	Insektizid	Pyrethroid	0,00064
Dicamba	Herbizid	Benzoic acid	180
Difenoconazol	Fungizid	Azole	0,36
Diflufenican	Herbizid	Anilide	0,025
Dimefuron	Herbizid	Urea	0,83
Dimethachlor	Herbizid	Chloroacetanilide	3,5
Dimethenamid-P	Herbizid	Amide	1,35
Dimethoat	Insektizid	Organophosphorus	4
Dimethomorph	Fungizid	Morpholine	5,6

PSM-Wirkstoff	PSM-Gruppe	Substanzgruppe	RAK [ $\mu\text{g} / \text{L}$ ]
Dimoxystrobin	Fungizid	Strobin	0,0316
Dithianon	Fungizid		0,78
Diuron	Herbizid	Urea	0,79
Dodin	Fungizid	Guanidine	5,33
Epoxiconazol	Fungizid		0,5375
Esfenvalerat	Insektizid	Pyrethroid	0,004
Ethofenprox	Insektizid	Pyrethroid Ether	0,025
Ethofumesat	Herbizid	Unclassified	24
Famoxadone	Fungizid	Dicarboximide	0,015
Fenhexamid	Fungizid	Anilide	10,1
Fenpropidin	Fungizid	Unclassified	0,1
Fenpropimorph	Fungizid	Morpholine	0,195
Fipronil	Insektizid	Pyrazole	0,00077
Flonicamid	Insektizid	Unclassified	310
Florasulam	Herbizid	Triazolopyrimidine	0,118
Fluazifop-P	Herbizid	Aryloxyphenoxy propionic acid	146
Fluazifop-P-butyl	Herbizid	Aryloxyphenoxy propionic acid	7,7
Fluazinam	Fungizid	2,6-Dinitroaniline	0,26
Fludioxonil	Fungizid	Unclassified	0,5
Flufenacet	Herbizid	Anilide	2,4
Flumioxazin	Herbizid	Unclassified	0,035
Fluopicolide	Fungizid		1,3
Fluopyram	Fungizid	Amide, Pyridine	5,12
Fluquinconazole	Fungizid	Azole	0,8
Fluroxypyr	Herbizid	Pyridinecarboxylic acid	16
Fluroxypyr-methyl-heptyl	Herbizid	Pyridinecarboxylic acid	0,314
Flurtamone	Herbizid	Unclassified	0,99
Flusilazol	Fungizid	Azole	1,1
Fluxapyroxad	Fungizid	Anilide, Pyrazole	2,9
Foramsulfuron	Herbizid	Sulfonylurea	0,095
Glyphosate	Herbizid	Phosphonoglycine	100
Imazosulfuron	Herbizid	Sulfonylurea	0,0225
Imidacloprid	Insektizid	Neonicotinoid	0,009
Iodosulfuron-methyl-sodium	Herbizid	Sulfonylurea	0,079
Ioxynil	Herbizid	Hydroxybenzotrile	2,7
Iprovalicarb	Fungizid		189
Isoproturon	Herbizid	Urea	1,3
Isopyrazam	Fungizid	Pyrazole	0,258
Kresoxim-methyl	Fungizid	Strobin	1

PSM-Wirkstoff	PSM-Gruppe	Substanzgruppe	RAK [ $\mu\text{g} / \text{L}$ ]
Lenacil	Herbizid	Uracil	0,65
Mancozeb	Fungizid	Dithiocarbamate-ETU, Inorganisch-Zinc	0,219
Mandipropamid	Fungizid		7,6
MCPA	Herbizid	Chlorophenoxy acid or ester	6,41
Mecoprop	Herbizid	Chlorophenoxy acid or ester	160
Metalaxyl-M	Fungizid	Xylalalanine	46
Metamitron	Herbizid	Triazinone	38
Metazachlor	Herbizid	Chloroacetanilide	0,88
Methiocarb	Insektizid	N-Methyl Carbamate	0,01
Methobromuron	Herbizid	Urea	2
Metosulam	Herbizid	Triazolopyrimidine	0,1756
Metribuzin	Herbizid	Triazinone	0,584
Metsulfuron-methyl	Herbizid	Sulfonylurea	0,036
Myclobutanil	Fungizid	Azole	2,4
Napropamid	Herbizid	Amide	6,7
Nicosulfuron	Herbizid	Sulfonylurea	0,085
Oxydemeton-methyl	Insektizid	Organophosphorus	1,1
Paclobutrazol	Sonstiges	Azole	0,82
Penconazol	Fungizid	Azole	3,2
Pendimethalin	Herbizid	2,6-Dinitroaniline	0,63
Pethoxamid	Herbizid	Amide	1,772
Picloram	Herbizid	Pyridinecarboxylic acid	55
Picolinafen	Herbizid	Pyridinecarboxylic acid	0,036
Picoxystrobin	Fungizid	Strobin	0,6
Pirimicarb	Insektizid	N-Methyl Carbamate	0,09
Prochloraz	Fungizid	Azole	5
Propamocarb	Fungizid	Other Carbamate	630
Propaquizafop	Herbizid	Aryloxyphenoxy propionic acid	1,1
Propiconazol	Fungizid	Azole	2
Propyzamid	Herbizid	Amide	34
Proquinazid	Fungizid		0,18
Prosulfocarb	Herbizid	Thiocarbamate	3,8
Prosulfuron	Herbizid	Sulfonylurea	0,13
Prothioconazol	Fungizid	Azole	1,71
Prothioconazol-des-thio	Metabolit	Unclassified	0,334
Pymetrozin	Insektizid	Triazine	2,5
Pyraclostrobin	Fungizid	Strobin	0,316667
Pyraflufen-ethyl	Herbizid	Pyrazolylphenyl	0,023
Pyrethrum	Insektizid	Botanical, Pyrethroid	0,014

PSM-Wirkstoff	PSM-Gruppe	Substanzgruppe	RAK [ $\mu\text{g} / \text{L}$ ]
Pyrimethanil	Fungizid	Pyrimidine	8
Pyroxsulam	Herbizid	Triazolopyrimidine	0,16
Quinmerac	Herbizid		316
Rimsulfuron	Herbizid	Sulfonylurea	0,46
Spiroxamin	Fungizid	Unclassified	0,13
tau-Fluvalinat	Insektizid	Pyrethroid	0,033
Tebuconazol	Fungizid	Azole	0,578
Tefluthrin	Insektizid	Pyrethroid	0,00023
Terbuthylazin	Herbizid	Triazine	1,2
Thiacloprid	Insektizid	Neonicotinoid	0,004
Thiamethoxam	Insektizid	Neonicotinoid	0,043
Thifensulfuron-methyl	Herbizid	Sulfonylurea	0,13
Thiram	Fungizid	Dithiocarbamate	0,11
Topramezone	Herbizid	Oxazole	0,9
Triadimenol	Fungizid	Azole	3,4
Triasulfuron	Herbizid	Sulfonylurea	0,0202
Trifloxystrobin	Fungizid	Strobin	0,0862
Trinexapac-ethyl	Herbizid	Unclassified	24
Zoxamid	Fungizid		0,348



**Anhang 4 TOP 30 der Positivbefunde (Befunde > BG) für die primären Wirkungsbereiche und Metabolite**

Rang	Herbizide	N	Fungizide	N	Insektizide	N	Metabolite	N
1	Isoproturon	2113	Boscalid	1493	Chlorpyrifos	559	Desphenyl-Chloridazon	1834
2	Terbuthylazin	1949	Tebuconazol	615	p,p-DDT	261	Metazachlorsulfonsäure	1456
3	Bentazon	1373	Propiconazol	430	Pirimicarb	188	Metazachlorsäure	1042
4	Diflufenican	1370	Azoxystrobin	400	g-HCH, (Lindan)	180	Desethylterbuthylazin	956
5	Simazin	1299	Carbendazim	353	p,p-DDD (p,p TDE)	139	Metolachlorsulfonsäure	954
6	Metazachlor	1251	Epoxiconazol	348	Clothianidin	103	AMPA	950
7	Terbutryn	1059	Dimoxystrobin	205	Dimethoat	99	Dimethachlorsulfonsäure	875
8	Diuron	945	Fenpropimorph	157	o,p-DDT	83	Desisopropylatrazin	643
9	Atrazin	760	Hexachlorbenzen	140	4,6-Dinitro-o-Cresol	74	Methyl-desphenyl-Chloridazon	518
10	Metolachlor	724	Metalaxyl	138	Thiacloprid	34	Desethylatrazin	465
11	MCPA	720	Penconazol	97	Propoxur	32	Metolachlorsäure	316
12	Glyphosate	638	Fluquinconazole	93	Imidacloprid	25	Simazin, 2-Hydroxy	297
13	Ethofumesat	614	Spiroxamin	64	Thiamethoxam	18	Chlorthalonil-SA	219
14	Quinmerac	584	Cyprodinil	61	Dicofol	9	Dimethenamidsulfonsäure	199
15	Mecoprop	544	Pyrimethanil	57	Parathion-ethyl	8	Atrazin, 2-Hydroxy	165
16	Flufenacet	498	Flusilazol	36	Diazinon	7	Dimethachlor-CA	93
17	Flurtamone	424	Triadimenol	28	Malathion	6	Icaridinsäure	79
18	Dimethenamid	366	Fluoxastrobin	24	Endosulfan, beta	6	p,p-DDE	51
19	Clomazon	312	Dimethomorph	23	cis-Chlordan	6	2,6-Dichlorobenzamid	38
20	Chloridazon	261	Bixafen	18	Disulfoton	5	Metamitron-Desamino	28
21	Metamitron	259	Folpet	14	Isodrin	5	Dimethachlorsäure	23
22	Propyzamid	257	Kresoxim-methyl	13	Dichlorvos	4	Desmethylisoproturon	19
23	Dimethachlor	239	Fenhexamid	12	Parathion-methyl	4	Kresoximsäure	8

Rang	Herbizide	N	Fungizide	N	Insektizide	N	Metabolite	N
24	Dichlorprop	232	Metrafenon	12	Cypermethrin	4	2,4-Dichlorphenol	8
25	Pendimethalin	224	Pyraclostrobin	11	Demeton-S-methyl	3	Metalaxyl-CA2	6
26	Chlortoluron	219	Vinclozolin	11	Fenitrothion	2	Desethyl-2-hydroxyterbuthylazin	5
27	Napropamid	179	Propamocarb	11	Azinphos-ethyl	2	Quizalofop-ethyl	5
28	Fluroxypyr	179	Fludioxonil	11	Methidathion	2	Heptachlorepoxyd	3
29	Nicosulfuron	129	Pencycuron	10	Chlorpyrifos methyl	2	1-(3,4-Dichlorphenyl)urea	2
30	Prometryn	106	Fenarimol	10	Quinalphos	1	o,p-DDE	2

N: Anzahl der Positivbefunde

Datenquelle: im ersten Teilvorhaben erstellte Projektdatenbank, Auswertung 2005-2015 für Messstellen mit Einzugsgebieten < 30 km<sup>2</sup> (Brinke et al. (2015))

**Anhang 5 Übersichtstabelle der für das repräsentative Monitoring geprüften PSM-Wirkstoffe**

Rang	PSM-Wirkstoff	Primärer Wirkungsbereich	RAK	PAPA-Daten TOP 30 MW 2012-2014	TOP 50 pos. Funde		TOP 30 > RAK-Wert	TOP 30 > ZHK-UQN	TOP 30 > JD-UQN	OGewV Anl. 6 [JD-UQN - ZHK-UQN]	OGewV Anl. 8 [JD-UQN - ZHK-UQN]
			[µg/L]	[t/a]	[%]	Rang	Anzahl	Anzahl	Anzahl	[µg/L]	[µg/L]
1	Thiacloprid	I	0,004				34				
2	Tefluthrin	I - Pyreth	0,00023								
3	Cypermethrin (alpha, zeta)	I - Pyreth	0,001				1	2			[0,00008 - 0,006]
4	Methiocarb (Molluskizid)	I	0,01								
5	Diflufenican	H	0,025	197	15,8	22	200		621	[0,009 - 1,0]	
6	Mancozeb	F	0,219	771							
7	Imidacloprid	I	0,009				25	1	25	[0,002 - 0,01]	
8	Spiroxamine	F	0,13	223			2				
9	Fenpropimorph	F	0,195	416			7		45	[0,02 - 20]	
10	Deltamethrin	I - Pyreth	0,00064								
11	Clothianidin	I	0,007		7,7	38	87				
12	Tebuconazol	F	0,578	539	6,5	40	20				
13	Fenpropidin	F	0,1	132							
14	Pendimethalin	H	0,63	540							
15	Thiram	F	0,11								
16	S-Metolachlor	H	0,58	786	6,2	43			70	[0,2 - ]	
17	Dimoxystrobin	F	0,0316		9,4	33	45	1	52	[0,03 - 2,0]	
18	Etofenprox	I - Pyreth	0,025								
19	Esfenvalerat	I - Pyreth	0,004								

Rang	PSM-Wirkstoff	Primärer Wirkungsbereich	RAK	PAPA-Daten TOP 30 MW 2012-2014	TOP 50 pos. Funde		TOP 30 > RAK-Wert	TOP 30 > ZHK-UQN	TOP 30 > JD-UQN	OGewV Anl. 6 [JD-UQN - ZHK-UQN]	OGewV Anl. 8 [JD-UQN - ZHK-UQN]
			[µg/L]	[t/a]	[%]	Rang	Anzahl	Anzahl	Anzahl	[µg/L]	[µg/L]
20	Famoxadone	F	0,015								
21	Fipronil	I	0,00077								
22	Epoxiconazol	F	0,5375	285			5		22	[0,02 - ]	
23	Thiamethoxam	I	0,043				3				
24	Terbutylazin	H	1,2	929	16,6	21	20		55	[0,5 - ]	
25	Metazachlor	H	0,88	620	10,9	28	35		75	[0,4 - ]	
26	Fluazinam	F	0,26								
27	Isoproturon	H	1,3	897	22,0	18	39	54	196		[0,3 - 1,0]
28	Dimethenamid-P	H	1,35	719	8,1	36					
29	Nicosulfuron	H	0,085		5,9	45	36	34	111	[0,009 - 0,09]	
30	Difenoconazol	F	0,36				2				
31	Pirimicarb	I	0,09				24		24	[0,09 - ]	
32	Isopyrazam	F	0,258								
33	Prothioconazol	F	1,71	484							
34	Bixafen	F	0,46				1				
35	Pyraclostrobin	F	0,317								
36	Azoxystrobin	F	0,55		9,9	31	3				
37	Aclonifen	H	1,06				3	13	13		[0,12 - 0,12]
38	Florasulam	H	0,118								
39	Flumioxazin	H	0,035								
40	Flufenacet	H	2,4	305	6,5	41	1	57	264	[0,04 - 0,2]	
41	Prosulfocarb	H	3,8	537							

Rang	PSM-Wirkstoff	Primärer Wirkungsbereich	RAK	PAPA-Daten TOP 30 MW 2012-2014	TOP 50 pos. Funde		TOP 30 > RAK-Wert	TOP 30 > ZHK-UQN	TOP 30 > JD-UQN	OGewV Anl. 6 [JD-UQN - ZHK-UQN]	OGewV Anl. 8 [JD-UQN - ZHK-UQN]
			[µg/L]	[t/a]	[%]	Rang	Anzahl	Anzahl	Anzahl	[µg/L]	[µg/L]
42	Dithianon	F	0,78								
43	tau-Fluvalinat	I	0,033								
44	Metribuzin	H	0,584				5		11	[0,2 - ]	
45	Trifloxystrobin	F	0,0862				3				
46	Cyprodinil	F	0,75								
47	Chlortoluron	H	2,3	135			1			[0,4 - ]	
48	Picolinafen	H	0,036							[0,007 - ]	
49	Spinosad	I	0,062								
50	Pethoxamid	H	1,772	388							
51	Flurtamone	H	0,99					1	12	[0,2 - 1,0]	
52	Proquinazid	F	0,18								
53	Picoxystrobin	F	0,6								
54	Foramsulfuron	H	0,095								
55	MCPA	H	6,41	239	10,7	29	2		17	[2,0 - ]	
56	Fludioxonil	F	0,5								
57	Prochloraz	F	5	190							
58	Captan	F	5	370							
59	Propiconazol	F	2		4,9	50	5		7	[1,0 - ]	
60	2,4-D	H	1,1				1	1	11	[0,2 - 1,0]	
61	Pyroxsulam	H	0,16								
62	Pyrethrine	I	0,014								
63	Iodosulfuron	H	0,079								

Rang	PSM-Wirkstoff	Primärer Wirkungsbereich	RAK	PAPA-Daten TOP 30 MW 2012-2014	TOP 50 pos. Funde		TOP 30 > RAK-Wert	TOP 30 > ZHK-UQN	TOP 30 > JD-UQN	OGewV Anl. 6 [JD-UQN - ZHK-UQN]	OGewV Anl. 8 [JD-UQN - ZHK-UQN]
			[µg/L]	[t/a]	[%]	Rang	Anzahl	Anzahl	Anzahl	[µg/L]	[µg/L]
64	Fluxapyroxad	F	2,9								
65	Glyphosat	H	100	2675	39,4	9					
66	Acetamiprid	I	0,24								
67	Prosulfuron	H	0,13								
68	Bromoxynil	H	3,3	162						[0,5 - ]	
69	Dimethoat	I	4				3	33		[0,07 - 1,0]	
70	Kresoxim-methyl	F	1								
71	Lenacil	H	0,65								
72	Propaquizafop	H	1,1								
73	Metamitron	H	38	1011							
74	Topramezone	H	0,9								
75	Cyazofamid	F	1,1								
76	Dimethachlor	H	3,5								
77	Bifenox	H	1,33				5	9			[0,012 - 0,04]
78	Dimethomorph	F	5,6								
79	Triadimenol	F	3,4								
80	Napropamid	H	6,7								
*	Boscalid	F	12,5	154	25,4	15					
*	Ethofumesat	H	24	162	5,6	46					
*	Propyzamid	H	34								
*	Mecoprop-P	H	160		8,1	37			103	[0,1 - ]	
*	Quinmerac	H	316	219	14,9	24					

Rang	PSM-Wirkstoff	Primärer Wirkungsbereich	RAK	PAPA-Daten TOP 30 MW 2012-2014	TOP 50 pos. Funde		TOP 30 > RAK-Wert	TOP 30 > ZHK-UQN	TOP 30 > JD-UQN	OGewV Anl. 6 [JD-UQN - ZHK-UQN]	OGewV Anl. 8 [JD-UQN - ZHK-UQN]
			[µg/L]	[t/a]	[%]	Rang	Anzahl	Anzahl	Anzahl	[µg/L]	[µg/L]
*	Bentazon	H	535		20,6	19			340	[0,1 - ]	
*	Chlorthalonil	F		607							
*	Fluroxypyr	H		114							
*	Mesotrione	H									
*	Metiram	F		163							
*	Metrafenone	F									
*	Phenmedipham	H		125							
*	Propamocarb	F		230							
*	Tritosulfuron	H									
*	lambda-Cyhalothrin	I - Pyreth									
*	Chloridazon	H	56						58	[0,1 - ]	
*	Dichlorprop-P	H							72	[0,1 - ]	
*	Quinoxifen	F									[0,15 - 2,7]
*	Sulcotrion	H								[0,1 - 5,0]	

Abkürzungen: I – Insektizid, I-Pyreth – Insektizid/Pyrethroid, H- Herbizid, F – Fungizid

RAK: Regulatorisch akzeptable Konzentration (RAK-Liste, Stand 15.03.2017: <https://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24603>)

Rang: erstes Priorisierungskriterium ist der Quotient aus Anwendungsmenge (bezogen auf 2015) und RAK-Wert

\* ab Rang 80 wurden weitere Stoffe aufgenommen, die jährliche Anwendungsmengen von über 100 t aufweisen (Pyrethroide über 10 t) oder Stoffe der OGewV mit aktueller Zulassung sind (insgesamt 19 Stoffe)

**Anhang 6 Für das repräsentative Monitoring empfohlene Metabolite**

Rang	PSM-Wirkstoff	Metabolit - mit alternativen Schreibweisen	Geschätzter maximaler Anteil	als relevant eingestuft*	Standard kommerziell verfügbar**	Kommentar/Literatur	Auswahl (Kriterien: siehe Legende)
1	<b>Prothioconazol</b>	Prothioconazol-M04; alpha-(1-chlorocyclopropyl)-alpha-o(2-chlorophenyl) methyl-1H-1,2,4-triazole-1-ethanol	0,494	ja	ja	Nach Reemtsma et al. (2013a ) Detektionshäufigkeit: 7 von 58, 12 %, Konz. (75 % Perzentile): 4 ng/L	A
9	<b>Chlorthalonil</b>	Metabolit R417888; 2-amido-3,5,6-trichlo-4-cyano benzenesulphonic acid	0,152	ja	nein	<b>TOP 20 nach Reemtsma et al. (2013a)</b> , Detektionshäufigkeit 32 von 58, 55 %, Konz. (75 % Perzentile): 55 ng/L, Standard von Syngenta oder LUBW	B
12	<b>Chlorthalonil</b>	Metabolit R611965; 3-carbamyl-2,4,5-trichlorobenzoic acid	0,132	ja	nein	<b>TOP 20 nach Reemtsma et al. (2013a)</b> , Detektionshäufigkeit 6 von 58, 10 %, Konz. (75% Perzentile): 40 ng/L, Standard von Syngenta oder LUBW	B
3	<b>Terbuthylazin</b>	2-Hydroxy-terbuthylazin	0,345	ja	ja	<b>TOP 20 nach Reemtsma et al. (2013a)</b> , Detektionshäufigkeit: 26 von 58, 45 %, Konz. (75 % Perzentile): 73 ng/L	A
4	<b>Terbuthylazin</b>	Desethylterbuthylazin	0,251	ja	ja	<b>nach Reemtsma et al. (2013a)</b> Detektionshäufigkeit: 26 von 58, 45 %, Konz. (75 % Perzentile): 3 ng/L	A
	<b>Terbuthylazin</b>	2-Hydroxydesethyl-terbuthylazin	NA	ja	ja	Standard bei LGC verfügbar	A



Rang	PSM-Wirkstoff	Metabolit - mit alternativen Schreibweisen	Geschätzter maximaler Anteil	als relevant eingestuft*	Standard kommerziell verfügbar**	Kommentar/Literatur	Auswahl (Kriterien: siehe Legende)
5	<b>Captan</b>	1,2,3,6-Tetrahydro-phthalimid (THPI)	0,464	ja	ja	Standard bei Sigma verfügbar; <b>TOP 20 nach Reemtsma et al. (2013a)</b> , Detektionshäufigkeit: 20 von 58, 34 %, Konz. (75 % Perzentile): 39 ng/L (Könnte auch in Standards mit Wasseranteil zu THPAM hydrolysieren, auch direkte Industrieinträge als Quelle möglich!)	A
27	<b>Captan</b>	tetrahydrophthalamic acid (THPAM)	0,168	ja	ja	Standard bei Santa Cruz Biotechnology verfügbar; <b>TOP 20 nach Reemtsma et al. (2013a)</b> , Detektionshäufigkeit: 7 von 58, 12 %, Konz. (75 % Perzentile): 64 ng/L	A
6	Metamitron	Desaminometamitron	0,171	ja	ja	Standard bei LGC verfügbar; <b>TOP 20 nach Reemtsma et al. (2013a)</b> , Detektionshäufigkeit: 14 von 58, 24 %, Konz. (75 % Perzentile): 11 ng/L	A
30	<b>Tritosulfuron</b>	Metabolit BH 635-2; 2-trifluoromethyl-benzene-sulfonamide	0,23	ja	ja	Standard bei Sigma verfügbar, <b>TOP 20 nach Reemtsma et al. (2013a)</b> , Detektionshäufigkeit: 13 von 58, 22 %, Konz. (75 % Perzentile): 39 ng/L	A
10	<b>Flufenacet</b>	Flufenacet ESA; Flufenacet Ethansulfonsäure	0,263	?	ja	Standard verfügbar bei LGC und HPC, <b>nach Reemtsma et al. (2013a)</b> , Detektionshäufigkeit: 4 von 58, 7 %, Konz. (75 % Perzentile): 11 ng/L	A
23	<b>Flufenacet</b>	Flufenacet OA; Flufenacet Oxalsäure	0,156	?	ja	Standard verfügbar bei HPC	A
	<b>Flufenacet</b>	5-trifluoromethyl-1,3,4-thiadiazol-2(3H)-one (FOE5043); Thiadone	NA	ja	ja	Standard verfügbar bei HPC, nach Reemtsma et al. (2013a), Detektionshäufigkeit: 4 von 58, 7 %, Konz. (75 % Perzentile): 8 ng/L	A

Rang	PSM-Wirkstoff	Metabolit - mit alternativen Schreibweisen	Geschätzter maximaler Anteil	als relevant eingestuft*	Standard kommerziell verfügbar**	Kommentar/Literatur	Auswahl (Kriterien: siehe Legende)
11	<b>Metazachlor</b>	Metazachlor ESA; Metazachlor-Ethansulfonsäure	0,216	ja	ja	<b>nach Reemtsma et al. (2013a)</b> , Detektionshäufigkeit: 41 von 58, 71 %, Konz. (75 % Perzentile): 72 ng/L	A
16	<b>Metazachlor</b>	Metazachlor OA; Metazachlor-Oxalsäure	0,162	ja	ja	<b>nach Reemtsma et al. (2013a)</b> , Detektionshäufigkeit: 9 von 58, 16 %, Konz. (75 % Perzentile): 293 ng/L	A
	<b>Metazachlor</b>	Metazachlor BH 479-12	NA	?	nein	<b>TOP 20 nach Reemtsma et al. (2013a)</b> , Detektionshäufigkeit: 57 von 58, 98 %, Konz. (75 % Perzentile): 1 ng/L, Standard: BASF und LUBW	B
	<b>Metazachlor</b>	Metazachlor BH 479-9	NA	?	nein	<b>TOP 20 nach Reemtsma et al. (2013a)</b> , Detektionshäufigkeit: 12 von 58, 21 %, Konz. (75 % Perzentile): 4 ng/L, Standard: BASF und LUBW	B
	<b>Metazachlor</b>	Metazachlor BH 479-11	NA	?	nein	<b>TOP 20 nach Reemtsma et al. (2013a)</b> , Detektionshäufigkeit: 7 von 58, 12 %, Konz. (75 % Perzentile): 1 ng/L, Standard: BASF und LUBW	B
14	Chlortoluron	Desmethylchlortoluron; 3-(3-chloro-p-tolyl)-1-methylurea	0,3	nein	ja	Standard verfügbar bei HPC und Sigma	A
15	<b>Dimethenamid-P</b>	Dimethenamid-P-M27; Dimethenamid-ESA	0,133	ja	ja	Standard verfügbar bei HPC, nach Reemtsma et al. (2013a) Detektionshäufigkeit: 19 von 58, 35 %, Konz. (75 % Perzentile): 16 ng/L	A
17	<b>Dimethenamid-P</b>	Dimethenamid-P-M23; Dimethenamid-OA, Dimethenamid-OXA	0,122		ja	Standard verfügbar bei HPC, nach Reemtsma et al. (2013a), Detektionshäufigkeit: 4 von 58, 7 %, Konz. (75 % Perzentile): 26 ng/L	A
18	<b>Thiacloprid</b>	Thiacloprid-Amid	0,74	ja	ja	Standard verfügbar bei LGC	A

Rang	PSM-Wirkstoff	Metabolit - mit alternativen Schreibweisen	Geschätzter maximaler Anteil	als relevant eingestuft*	Standard kommerziell verfügbar**	Kommentar/Literatur	Auswahl (Kriterien: siehe Legende)
20	<b>Methiocarb</b>	Methiocarb M01; Methiocarb-Sulfoxid	0,588	ja	ja	Standard verfügbar bei Sigma, HPC, LGC und TRC, nach Reemtsma et al. (2013a), Detektionshäufigkeit: 4 von 58, 7 %, Konz. (75% Perzentile): 14 ng/L	A
36	<b>Methiocarb</b>	Methiocarb M04; Methiocarb-Sulfoxid Phenol	0,364	ja	ja	Standard verfügbar bei LGC und TRC	A
24	<b>Metolachlor</b>	Metolachlor OA; Metolachlor-Oxalsäure	0,1	ja	ja	Standard verfügbar bei LGC und HPC, <b>TOP 20 nach Reemtsma et al. (2013a)</b> , Detektionshäufigkeit: 14 von 58, 24 %, Konz. (75 % Perzentile): 127 ng/L	A
25	<b>Metolachlor</b>	Metolachlor ESA; Metolachlor-Ethansulfonsäure	0,1	ja	ja	Standard verfügbar bei LGC und HPC, <b>TOP 20 nach Reemtsma et al. (2013a)</b> , Detektionshäufigkeit: 48 von 58, 83 %, Konz. (75 % Perzentile): 87 ng/L	A
	<b>Metolachlor</b>	Metolachlor NOA 413173	NA	?	ja	Standard verfügbar bei LGC und HPC, <b>TOP 20 nach Reemtsma et al. (2013a)</b> , Detektionshäufigkeit: 31 von 58, 53 %, Konz. (75 % Perzentile): 290 ng/L	A
	<b>Metolachlor</b>	Metolachlor CGA 357704	NA	?	ja	Standard verfügbar bei LGC und HPC, <b>nach Reemtsma et al. (2013a)</b> , Detektionshäufigkeit: 12 von 58, 21 %, Konz. (75 % Perzentile): 61 ng/L	A
1	<b>Metolachlor</b>	Metolachlor CGA 368208	NA	?	ja	Standard verfügbar bei LGC und HPC, <b>TOP 20 nach Reemtsma et al. (2013a)</b> , Detektionshäufigkeit: 32 von 58, 55 %, Konz. (75 % Perzentile): 9 ng/L	A
31	<b>Mesotrione</b>	MNBA; 4-methylsulfonyl-2-nitrobenzoic acid	0,572	ja	ja	Standard verfügbar bei HPC	A
32	<b>Prochloraz</b>	Metabolit BTS 40348	0,138	?	ja	Standard verfügbar bei HPC	A

Rang	PSM-Wirkstoff	Metabolit - mit alternativen Schreibweisen	Geschätzter maximaler Anteil	als relevant eingestuft*	Standard kommerziell verfügbar**	Kommentar/Literatur	Auswahl (Kriterien: siehe Legende)
34	<b>Prochloraz</b>	Metabolit BTS 44596; N-formyl-N'-propyl-N'-2(2,4,6-trichloro phenoxy)ethylurea	0,128	ja	ja	Standard verfügbar bei HPC	A
38	<b>Azoxystrobin</b>	(E)-2-(2-(6-(2-cyano phenoxy)pyrimidin-4-yloxy) phenyl)-3-methoxyacrylic acid (Ref: R234886); Azoxystrobin acid	0,288	ja	ja	Standard verfügbar bei HPC, Kern et al., 2011	A
40	<b>Quinmerac</b>	Metabolit BH 518-2; 7-chloro-3,8-quino line dicarboxylic acid	0,291	ja	nein	<b>TOP 20 nach Reemtsma et al. (2013a)</b> , Detekti onshäufigkeit: 13 von 58, 22 %, Konz. (75 % Perzentile): 24 ng/L, Standard von BASF	A
73	<b>Dimethachlor</b>	Dimethachlor CGA 354742; Dimethachlor ESA	0,158	ja	ja	Standard bei LGC und HPC verfügbar, <b>TOP 20 nach Reemtsma et al. (2013a)</b> , Detekti onshäufigkeit: 19 von 58, 33 %, Konz. (75 % Perzentile): 3 ng/L	A
	<b>Dimethachlor</b>	Metabolit CGA 369873; (2,6-dimethylphenyl carba moyl)-methane sulfonic acid	NA	?	ja	Standard bei HPC verfügbar, <b>TOP 20 nach Reemtsma et al. (2013a)</b> , Detekti onshäufigkeit: 38 von 58, 66 %, Konz. (75 % Perzentile): 39 ng/L	A
53	<b>Propaquizafop</b>	Metabolit CGA 287422; Quizalofop	0,879	ja	ja	Standard bei Sigma verfügbar, nicht spezifisch, auch TP von anderen Estern	A
63	<b>Bifenox</b>	Bifenoxsäure	0,787	ja	ja	Standard bei LGC verfügbar, nach Reemtsma et al. (2013a), Detekti onshäufigkeit: 15 von 58, 26 %, Konz. (75 % Perzentile): 2 ng/L	A
	<b>Bifenox</b>	Aminobifenoxsäure	NA	?	nein	<b>TOP 20 nach Reemtsma et al. (2013a)</b> , Detekti onshäufigkeit: 17 von 58, 19 %, Konz. (75 % Perzentile): 8 ng/L, Standard von FCS	B

Rang	PSM-Wirkstoff	Metabolit - mit alternativen Schreibweisen	Geschätzter maximaler Anteil	als relevant eingestuft*	Standard kommerziell verfügbar**	Kommentar/Literatur	Auswahl (Kriterien: siehe Legende)
75	<b>Trifloxystrobin</b>	Metabolit CGA 321113; Trifloxystrobinsäure	0,97	ja	ja	Standard bei Sigma verfügbar, nach Reemtsma et al. (2013a), Detektionshäufigkeit: 2 von 58, 3 %, Konz. (75 % Perzentile): keine Angabe	A
94	<b>Flumioxazin</b>	6-amino-7-fluoro-4-(2-propynyl)-1,4-benzoxazin-3(2H)-one; Flumioxazin APF	0,868	?	Ja	Standard bei HPC verfügbar, nach Reemtsma et al. (2013a), Detektionshäufigkeit: 29 von 58, 50 %, Konz. (75 % Perzentile): 8 ng/L	A
	<b>Chloridazon</b>	Chloridazon Metabolit B1; Methyldesphenylchloridazon	NA	nein	Ja	Standard verfügbar bei LGC, <b>TOP 20 nach Reemtsma et al. (2013a)</b> , Detektionshäufigkeit: 13 von 58, 22 %, Konz. (75 % Perzentile): 679 ng/L	A
	<b>Chloridazon</b>	Chloridazon Metabolit B; Desphenylchloridazon	0,559	ja	ja	Standard verfügbar bei LGC, aufgrund der hohen Polarität (Retentions- und Matrixprobleme) nicht in der finalen Multimethode von Reemtsma et al. (2013) enthalten	A

Legende:

\* = Alle Angaben zur Relevanz aus der PPDB (Pesticide Properties Data Base, University of Hertfordshire), Relevanzdefinition gemäß EU-RL 1107/2009

\*\* = Verfügbarkeit bei HPC, Sigma-Aldrich und LGC (Dr. Ehrenstorfer) geprüft

A: Auswahlkriterium falls Standard kommerziell verfügbar

B: Auswahlkriterium falls Standard nicht kommerziell verfügbar, aber auf TOP 20-Liste von Reemtsma et al (2013a) und möglicher Lieferant bekannt

Rang: ermittelt aus Verbrauchsmenge Ausgangsstoff (2015) x Metabolit-Anteil (Metabolite des gleichen Wirkstoffs wurden zusammengefasst dargestellt)

NA: Ein Metabolit-Anteil wurde in der Literatur nicht angegeben, daher keine Rangzuordnung möglich

## Anhang 7 Dokumentation des Workshops

### Tagesordnung des Workshops

Für Mensch & Umwelt



Umwelt  
Bundesamt

### Tagesordnung zum Workshop für FuE-Vorhaben

„Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pestiziden – Konzeption eines repräsentativen Monitorings zur Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft“

Datum: 1. Tag: Montag, 22.05.2017, 13:15 – 18.15 Uhr  
 2. Tag: Dienstag, 23.05.2017, 8:30 – 12:30  
 Ort: Bundesanstalt für Gewässerkunde, Raum 2307  
 Am Mainzer Tor 1  
 56068 Koblenz

TOP 1 13:15	Begrüßung und Einführung UBA/BFG
TOP 2 13:30	Konzeption und Ziel des repräsentativen Monitorings – Status quo und weiterer Zeitplan bis zum Beginn in 2018 BFG/UBA
TOP 3 13:50	Probenahmekonzept für die ereignisgesteuerte Probenahme in kleinen Fließgewässern (Technik, Logistik, Personalaufwand) A. Wick – Bundesanstalt für Gewässerkunde <u>Diskussion zum Probenahmekonzept</u>
14:50	<i>Kaffeepause mit Imbiss</i>
TOP 4 15:30	Repräsentative Auswahl von Messstellen (Auswahlkriterien, Empfehlung zu Anzahl und Verteilung über die Bundesländer) R. Schäfer / A. Scharmüller - Universität Koblenz-Landau, K. Foit UFZ - Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH <u>Diskussion zur Messstellenauswahl</u>
TOP 5 16:45	Auswahl der zu untersuchenden PSM-Wirkstoffe und Metabolite (Kriterien, Kosten der Analytik) M. Keller - Bundesanstalt für Gewässerkunde <u>Diskussion zur Stoffauswahl</u>
TOP 6 17:45	Zusammenfassung 1. Tag BFG/UBA
18:15	Ende des ersten Veranstaltungstages

2. Tag:

---

TOP 7 08:30	Konzept zur begleitenden biologischen Untersuchung im Hinblick auf die ökologische Bewertung der PSM-Belastung (SPEAR) M. Liess / K. Foit UFZ - Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH R. Schäfer / A. Scharmüller - Universität Koblenz-Landau, Diskussion zur Vorgehensweise und Bewertung
----------------	---

---

09:45	<i>Kaffeepause</i>
-------	--------------------

---

TOP 8 10:15	Vorgehensweise für ein repräsentatives Monitoring der PSM-Belastung von kleinen Standgewässern (Kriterien, Auswahl und Beprobungskonzept) G. Lischeid / S. Maaßen Leibniz-Zentrum für Agrarlandschaftsforschung (ZALF) e. V. Diskussion zum Monitoring von kleinen Standgewässern
----------------	--

---

TOP 9 11:45	Zusammenfassung 2. Tag und Abschlussdiskussion BfG/UBA
----------------	---

---

12:30	Ende des Workshop
-------	-------------------

---

**Liste der Teilnehmenden des Workshops**

Lfd.Nr.	Name, Vorname	Einrichtung / Firma	Anschrift	Telefon	E-Mail
1	Bänsch-Baltruschat Dr., Beate	Bundesanstalt für Gewässerkunde	Am Mainzer Tor 1 56068 Koblenz	0261/ 1306 5297	baensch-baltruschat@bafg.de
2	Bellack, Eva	Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz	An der Scharlake 39 31135 Hildesheim	05121/ 509 202	eva.bellack@nlwkn-hi.niedersachsen.de
3	Bosk-Bourgett, Claudia	Bundesanstalt für Gewässerkunde	Am Mainzer Tor 1 56068 Koblenz	0261/ 1306 5464	bosk-bourgett@bafg.de
4	Brinke Dr., Marvin	Bundesanstalt für Gewässerkunde	Am Mainzer Tor 1 56068 Koblenz	0261/ 1306 5966	brinke@bafg.de
5	Brumhard Dr., Björn	Syngenta Agro GmbH	Am Technologiepark 1-5 63477 Maintal	06181/ 9081 145	bjoern.brumhard@syngenta.com
6	Dechet Dr., Friedrich	Industrieverband Agrar e.V. Pflanzenschutz - Technik	Mainzer Landstraße 55 60329 Frankfurt	069/ 2556 1284	Dechet.IVA@vci.de
7	Fischer, Ralf	Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) Abteilung Pflanzenschutzmittel	Messeweg 11/12 38104 Braunschweig	0531/ 2993 514	ralf.fischer@bvl.bund.de
8	Foit Dr., Kaarina	UFZ Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH	Permoserstraße 15 04318 Leipzig	0341/ 235 1497	kaarina.foit@ufz.de
9	Haupt, Constanze	LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg	Griesbachstr. 1 76185 Karlsruhe	0721/ 5600 2268	Constanze.Haupt@lubw.bwl.de
10	Heinz, Emanuel	Bayerisches Landesamt für Umwelt, Referat 84 - Ökologie der Seen, Dienststelle Wielenbach		0821/ 9071 1179	emanuel.heinz@lfu.bayern.de
11	Jährling, Martina	Landesbetrieb für Hochwasserschutz und Wasserwirtschaft Sachsen-Anhalt	Otto-von-Guericke-Str. 5 39104 Magdeburg	0391/ 581 1124	martina.jaehrling@lhw.mlu.sachsen-anhalt.de
12	Karaoglan, Bilgin	Umweltbundesamt FG IV 1.3	Wörlitzer Platz 1 06844 Dessau	0340/ 2103 2952	bilgin.karaoglan@uba.de
13	Keller Dr., Martin	Bundesanstalt für Gewässerkunde	Am Mainzer Tor 1 56068 Koblenz	06742/ 5973	keller@bafg.de
14	Krüger, Silke	Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern, Abteilung Geologie, Wasser und Boden	Goldberger Straße 12 18273 Güstrow	03843/ 777 332	silke.krueger@lung.mv-regierung.de
15	Liess Prof. Dr., Matthias	UFZ Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH	Permoserstraße 15 04318 Leipzig	0341/ 235 1578	matthias.liess@ufz.de



Lfd.Nr.	Name, Vorname	Einrichtung / Firma	Anschrift	Telefon	E-Mail
16	Lischeid Prof., Gunnar	Leibniz-Zentrum für Agrarlandschafts-forschung (ZALF) e. V., Institut für Landschaftswasserhaushalt	Eberswalder Str. 84 D-15374 Müncheberg	033432/ 82250	lischeid@zalf.de
17	Lorenz Dr., Stefan	Julius Kühn-Institut (JKI), Bundesforschungsinsti-tut für Kulturpflanzen, Institut für ökologische Chemie, Pflanzenanalytik und Vorratsschutz	Königin-Luise-Str. 19 14195 Berlin	030/ 83 04 2330	stefan.lorenz@julius-kuehn.de
18	Lewis, Jaqueline	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen	Auf dem Draap 25 40221 Düsseldorf	0211/ 1590 2250	jaqueline.lewis@lanuv.nrw.de
19	Maaßen Dr., Sebastian	Leibniz-Zentrum für Agrarlandschaftsforschung (ZALF) e. V., Institut für Landschaftswasserhaushalt	Eberswalder Str. 84 D-15374 Müncheberg	033432/ 82297	maassen@zalf.de
20	Mayer Dr., Jens	Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie	Rheingaustraße 186 65203 Wiesbaden	0611/ 6939 769	jens.mayer@hlnug.hessen.de
21	Meinecke Dr., Stefan	Umweltbundesamt FG IV 2.5	FSA Marienfelde		stefan.meinecke@uba.de
22	Morgenstern, Michael	Landesamt für ländliche Entwicklung, Landwirtschaft und Flurneuordnung, Pflanzenschutzdienst	Müllroser Chaussee 54 15236 Frankfurt (Oder)	0335/ 560 2107	michael.morgenstern@lelf.brandenburg.de
23	Müller, Alexandra	Umweltbundesamt FG IV 1.3	Wörlitzer Platz 1 06844 Dessau	0340/ 2103 3131	alexandra.mueller@uba.de
24	Neugebauer, Jaqueline	Landesbetrieb für Hochwasserschutz und Wasserwirtschaft Sachsen-Anhalt, Gewässerkundlicher Landesdienst	Otto-von-Guericke-Str. 5 39104 Magdeburg	0391/ 5811 258	Jaqueline.Neugebauer@lhw.mlu.sachsen-anhalt.de
25	Obernolte, Maren	Landesamt für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume des Landes Schleswig-Holstein, Dezernat Fließgewässerökologie	Hamburger Chaussee 25 24220 Flintbek	04347/ 704 422	maren.obernolte@llur.landsh.de
	Pervolarakis, Menelaos	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen	Auf dem Draap 25 40221 Düsseldorf	0211/ 1590 2366	menelaos.pervolarakis@lanuv.nrw.de
26	Pickl Dr., Christina	Umweltbundesamt FG IV 1.3	Wörlitzer Platz 1 06844 Dessau	0340/ 2103 3128	christina.pickl@uba.de
27	Rahm Dr., Harald	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen	Auf dem Draap 25 40221 Düsseldorf	0211/ 1590 2366	harald.rahm@lanuv.nrw.de
28	Rohde, Sylvia	Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie, Referat 44, Oberflächenwasser, Wasserrahmenrichtlinie	Zur Wetterwarte 11 01109 Dresden Klotzsche	0351/ 8928 4401	sylvia.rohde@smul.sachsen.de
29	Schäfer Dr., Sabine	Bundesanstalt für Gewässerkunde	Am Mainzer Tor 1 56068 Koblenz	0261/ 1306 5375	sabine.schaefer@bafg.de

Lfd.Nr.	Name, Vorname	Einrichtung / Firma	Anschrift	Telefon	E-Mail
30	Schäfer Prof. Dr., Ralf B.	Universität Koblenz-Landau, Institut für Umweltwissenschaften	Fortstraße 7 76829 Landau	06341/280 31536	schaefer-ralf@uni-landau.de
31	Scharmüller, Andreas	Universität Koblenz-Landau, Institut für Umweltwissenschaften	Fortstraße 7 76829 Landau	06341 280-31331	scharmuller@uni-landau.de
32	Scheel Dr., Thorsten	Bayerisches Landesamt für Umwelt, Referat 83 - Ökologie der Fließgewässer	Hans-Högn-Straße 12 95030 Hof	09281/ 1800 4859	thorsten.scheel@lfu.bayern.de
33	Scheithauer Dr., Markus	Bayerisches Landesamt für Umwelt Referat 76 "Stoff- und Chemikalienbewertung"	Bürgermeister-Ulrich-Straße 160 86179 Augsburg	0821/ 9071 5497	markus.scheithauer@lfu.bayern.de
34	Schulz, Laura	Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern, Abteilung Geologie, Wasser und Boden	Goldberger Straße 12 18273 Güstrow	03843/ 777 323	laura.schulz@lung.mv-regierung.de
35	Maaßen Dr., Sebastian	Leibniz-Zentrum für Agrarlandschaftsforschung (ZALF) e. V., Institut für Landschaftswasserhaushalt	Eberswalder Str. 84 D-15374 Müncheberg	033432/ 82297	maassen@zalf.de
36	Solga, Andreas	Bayer AG Crop Science, Ecotoxicology	Alfred-Nobel-Str. 50 Bldg. 6692, 0.9 40789 Monheim	02173/ 38 7457	andreas.solga@bayer.com
37	Stähler Dr., Matthias	Julius Kühn-Institut (JKI), Bundesforschungsinsti-tut für Kulturpflanzen, Institut für ökologische Chemie, Pflanzenanalytik und Vorratsschutz	Königin-Luise-Str. 19 14195 Berlin	030/ 83 04 2370	matthias.staehler@jki.bund.de
38	Stark, Jochen	LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg	Griesbachstr. 1 76185 Karlsruhe	0721/ 5600 2268	Jochen.Stark@lubw.bwl.de
39	Stricker, Kathrin	Thüringer Landesanstalt für Umwelt und Geologie, Referat 53 Flussgebietsmanagement	Göschwitzer Str. 41 07745 Jena	03641/ 684 509	kathrin.stricker@tlug.thueringen.de
40	Ulrich Dr., Uta	Christian-Albrechts-Universität zu Kiel Institut für Natur- und Ressourcenschutz Abteilung Hydrologie und Wasserwirtschaft	Olshausenstraße 75 24118 Kiel	0431/ 880 1268	uulrich@hydrology.uni-kiel.de
41	Vietinghoff Dr., Joachim	Landesamt für Landwirtschaft, Lebensmittel- sicherheit und Fischerei Mecklenburg- Vorpommern, Pflanzenschutzdienst	Graf-Lippe-Str. 1 18059 Rostock	0381/ 4035 430	joachim.vietinghoff@lalff.mvnet.de
42	Weißbach Dr., Astrid	Thüringer Landesanstalt für Umwelt und Geologie, Referat 53 Flussgebietsmanagement	Göschwitzer Str. 41 07745 Jena	03641/ 684 509	astrid.weissbach@tlug.thueringen.de
43	Wick Dr., Arne	Bundesanstalt für Gewässerkunde	Am Mainzer Tor 1 56068 Koblenz	0261/ 1306 5408	wick@bafg.de

## Workshop – Zusammenfassung und Diskussion (Powerpoint-Präsentation)

### Zusammenfassung Tag 1 - TOP 3

#### TOP 3 Probenahmekonzept für die ereignisgesteuerte Probenahme - Vortrag -

- Probenahme mit automatischen Probenehmern, ausgelöst durch eine Wasserstandsänderung
- Generierung von sechs aufeinanderfolgenden 8 h Mischproben während eines Abflussereignisses nach stärkerem Niederschlag (>10 mm/24 h) durch automatische Probenahmegeräte
- Minimalziel (vor dem Hintergrund der hohen Analysekosten) ist die Herstellung und Analyse jeweils einer Mischprobe über 16-24 h. Die restlichen Proben dienen als Rückstellproben.
- Zielvorgabe: Beprobung von jeweils einem Ereignis nach PSM-Applikation im Frühjahr, im Sommer und nach PSM-Applikation im Herbst an jeder Messstelle
- Im Vorfeld Schulung des Probenehmerpersonals (Probenahmegeräte, Datenlogger) im Rahmen des Begleitvorhabens
- Höher aufgelöste Beprobungen an ausgewählten Messstellen im Rahmen des wissenschaftlichen Begleitvorhabens

#### TOP 3 Probenahmekonzept für die ereignisgesteuerte Probenahme

##### Diskussion:

- Möglichst schnelle Zusendung der Leistungsbeschreibung für die mobilen Probenahmegeräte
- Erstellung einer SOP für den Probenahmeablauf bei Fließgewässern bis September 2017 durch das Konsortium
- Für das Monitoring ist eine intensive Zusammenarbeit mit den Pflanzenschutzdiensten notwendig
- Zentrale Stelle zur Koordination des gesamten Projektes

## Zusammenfassung Tag 1 - TOP 4

### TOP 4 Repräsentative Auswahl von Messstellen - Vortrag -

#### • Einzugsgebietsparameter:

- < 30km<sup>2</sup>
- > 40% Landwirtschaft
- Mobilfunknetzabdeckung
- Keine Kläranlagen > 2000 EWG (nach Möglichkeit)
- → Stellen als Pool



#### • Empfehlung bezügl. Anzahl:

- 380 MST
- 190 unabhängige MST über 3 Jahre

#### • Verteilung über die Länder in Abhängigkeit des Anteils der Landwirtschaft

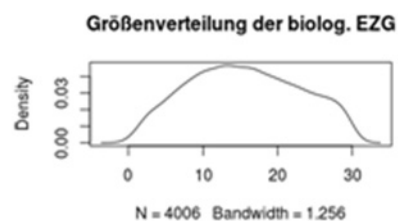
- Beachtung der Feldfruchtanteile (Getreide: 50%, Mais 20% etc.) an der gesamten landwirtschaftlichen Fläche: Problem der Erfassung → iterativ, approximativ

### TOP 4 Repräsentative Auswahl von Messstellen

#### Diskussion

#### • Zusätzlich zu erhebende Daten:

- Gewässertyp (leicht möglich)
- Feldfrüchte
- Randstreifen
- Liste wünschenswerter Metadaten
- Messstellen mit Einzugsgebiet < 10 km<sup>2</sup> ggfs. berücksichtigen, um gesamte Spannweite 0-30 km<sup>2</sup> besser abzudecken
- Zeitnahe Übersendung der Vorschläge für Messstellen an die Bundesländer



## Zusammenfassung Tag 1 - TOP 5

### TOP 5 Auswahl der zu untersuchenden PSM-Wirkstoffe und Metabolite - Vortrag -

- Konsolidierte Liste mit 90-100 PSM-Wirkstoffen und 20-30 Metaboliten
- Wichtigste Auswahlkriterien: hohe Absatzmenge und niedriger RAK-Wert
- Analytische Untersuchungen mittels Multikomponentenmethode und "Pyrethroid-Methode"
- Kosten der Analytik hoch, insgesamt ca. 250.000,- € pro Jahr, aber zurzeit noch grobe Schätzung
- Empfehlung zur Finanzierung der Analytikskosten: gemeinsam durch Bund und Länder
- Entscheidung zur Kostenverteilung/-übernahme muss bis Oktober 2017 getroffen werden.

### TOP 5 Auswahl der zu untersuchenden PSM-Wirkstoffe und Metabolite

#### Diskussion:

- Vergleichbarkeit und Bewertung der Ergebnisse nur durch zentrale Analytik möglich
- IVA prüft Bereitstellung von Referenzstandards wohlwollend
- IVA bittet Anwendbarkeit einzelner RAK-Werte auf ereignisbezogene Proben zu überprüfen
- Bestimmungsgrenzen zum Vergleich mit RAK-Werten sollen den WRRL-Regeln entsprechen
- Möglichkeit einer Verwaltungsvereinbarung zur Finanzierung der Kosten zwischen Bund und Ländern prüfen
- Das Kleingewässermonitoring als Chance wahrnehmen, einen Blick auf die Realität zu gewinnen
- Prüfen, inwieweit ein Abgleich der Ergebnisse mit Hot-Spot-Manager möglich ist

## Zusammenfassung Tag 2 - TOP 7

### TOP 7 Konzept zur begleitenden biologischen Untersuchung - Vortrag -

#### Makrozoobenthos:

- Zur weiteren Validierung des SPEAR-Index (Insektizide)
- Räumliche Nähe zu PSM
- Einmalige Beprobung evtl. ausreichend
- Zeitraum April bis Juni (Nach relevanter PSM-Applikation + Regen)
- Inklusivetypischer Begleitparameter

#### Diatomeen:

- Zur Ableitung eines Indikators für Herbizide (UKL, Uni Duisburg-Essen)

→ Kostenabschätzung notwendig

### TOP 7 Konzept zur begleitenden biologischen Untersuchung

#### Diskussion

##### Makrozoobenthos (SPEAR):

- SPEAR ist entwickelt unter Annahme der Fließgewässertyp-Unabhängigkeit
- UFZ bietet Ländern generelle Unterstützung bei Datenauswertung bzgl. SPEAR an
- Anwendungsgrenzen von SPEAR definieren (Gewässertyp wie z.B. Seenausflussbereiche, Austrocknung, Hydraulischer Stress, Saprobie, Morphologie)
- Länder werden gebeten zu prüfen, ob mehrere MZB-Untersuchungen leistbar sind

##### Diatomeen (Indikator Herbizide):

- Mitaufnahme des Endpunkts Grünalge wird empfohlen / Länder prüfen

## Zusammenfassung Tag 2 - TOP 8

### TOP 8 PSM-Monitoring von kleinen Standgewässern - Vortrag -

#### Auswahlkriterien:

- Gewässerfläche < 1ha
- EZG dominiert von Landwirtschaftsflächen (Acker & Sonderkulturen)
- Verteilungsschlüssel zwischen den Ländern nach dem Anteil der Landwirtschaftsfläche (analog zu Fließgewässern)
- Gewässer mit vorhandenen Monitoring-Programmen bzw. Hintergrundinformationen
- Gute Erreichbarkeit für Probenahme (max. 200 m von Straße entfernt)
- möglichst permanent wasserführend

#### Empfehlungen zur Probenahme:

- 3 manuelle Probenahmen pro Gewässer: nach Frühjahrs- und Herbstapplikation sowie im Sommer
- Messung eines einheitlichen PSM-Spektrums
- Beprobung von Standgewässern mit und ohne Randstreifen
- Dokumentation der Hangneigung

### TOP 8 PSM-Monitoring von kleinen Standgewässern

#### Diskussion

- Erstellung einer Arbeitsanweisung zur Probenahme
- Erstellung einer Liste zusätzlich zu erhebender Daten
- Effekt der Randstreifen
- Vorauswahl der Standgewässer innerhalb der nächsten 2-3 Wochen
- Biologische Beprobungen empfohlen / Länder werden gebeten den Aufwand zu prüfen
- Klärung der „Betretungsrechte“ der landwirtschaftlichen Flächen, in denen das Standgewässer liegt (Erfahrung von JKI nutzen)
- Generell werden Messdaten anonymisiert weiter verarbeitet
- Prüfen, ob Verwertungsrechte der Daten bei Vergabe der Probenahme durch die Bundesländer an z.B. Universitäten tangiert sind

