

TEXTE

07/2022

Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel- Rückständen

Abschlussbericht

TEXTE 07/2022

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

Forschungskennzahl 3717 63 403 0

FB000576

Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen

Abschlussbericht

von

Matthias Liess^{1,3}, Liana Liebmann^{1,4}, Maren Lück¹, Philipp Vormeier^{1,3}, Oliver Weisner^{1,2}

Kaarina Foit^{1,5}, Saskia Knillmann^{1,5}, Ralf B. Schäfer², Tobias Schulze¹, Martin Krauss¹, Werner Brack^{1,3}, Thorsten Reemtsma¹, Katharina Halbach¹, Moritz Link², Verena C. Schreiner², Anke Schneeweiss², Monika Möder¹, Markus Weitere¹, Oliver Kaske¹, Wolf von Tümpling¹, Roman Gunold¹, Nadin Ulrich¹, Albrecht Paschke¹, Gerrit Schüürmann¹, Mechthild Schmitt Jansen¹, Eberhard Küster¹, Dietrich Borchardt¹

¹ Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung (UFZ) Leipzig, Permoserstr. 15, 04318 Leipzig, Deutschland

² Universität Koblenz-Landau, Institut für Umweltwissenschaften, 76829 Landau in der Pfalz, Deutschland

³ RWTH-Aachen Universität, Institut Biologie und Biotechnologie, 52062 Aachen, Deutschland

⁴ Goethe Universität Frankfurt, Fachbereich Biowissenschaften, Institut Ökologie, Diversität und Evolution, 60438 Frankfurt am Main, Deutschland

⁵ Umweltbundesamt, 06844 Dessau-Roßlau, Deutschland

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber

Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
buergerservice@uba.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

[f/umweltbundesamt.de](https://www.facebook.com/umweltbundesamt.de)

[t/umweltbundesamt](https://twitter.com/umweltbundesamt)

Durchführung der Studie:

Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung - UFZ
Permoserstraße 15
04318 Leipzig

Abschlussdatum:

April 2020

Redaktion:

Fachgebiet IV 1.3 Pflanzenschutzmittel
Alexandra Müller, Kristina Hitzfeld

Publikationen als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen>

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, Januar 2022

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

Kurzbeschreibung

Die Pilotphase Kleingewässermonitoring konnte als drittes Teilvorhaben zur „Umsetzung des Nationalen Aktionsplan zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (PSM)“ erfolgreich als zweijähriges Monitoring umgesetzt werden. Es wurden für mehr als 100 Fließgewässerabschnitte in 13 Bundesländern umfassend der chemische und biologische Zustand kleiner Fließgewässer in der Agrarlandschaft zwischen April und Juli erfasst. Zusätzlich zu Schöpfproben analog zu dem behördlichen Monitoring nach Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) wurden ereignisbasierte Wasserproben genommen, um kurzfristige Peakkonzentrationen infolge von Niederschlägen zu erfassen. Zudem wurden anthropogene Stressoren wie Gewässerstruktur, Nährstoffe und Sauerstoffdefizite hochaufgelöst aufgenommen. Die biologische Untersuchung umfasste die Beprobung der aquatischen Invertebraten- und Algengemeinschaft sowie eine Untersuchung der Ökosystemfunktion in den Kleingewässern.

Die Ergebnisse zeigen, dass die im Rahmen des Zulassungsverfahrens von PSM festgelegten RAK-Werte (Regulatorisch Akzeptablen Konzentrationen) an über 73 % der untersuchten Standorte für mindestens einen PSM-Wirkstoff überschritten wurden. Besonders die Ereignisproben infolge von Regenereignissen wiesen erhöhte Konzentrationen auf, die durch Schöpfproben nicht erfasst wurden. Diese Belastungen korrelieren auch mit der ökologischen Situation der Gewässer. So erfüllt der Großteil (über 80 %) der untersuchten Fließgewässerabschnitte anhand des SPEAR_{pesticides}-Index nicht die Qualitätskriterien für einen guten Zustand.

Die Pilotphase Kleingewässermonitoring zeigt, dass eine realistische Bewertung und regulatorische Nutzung eines Monitorings von PSM-Rückständen in kleinen Gewässern nur dann erfolgen kann, wenn auch erhöhte Einträge infolge von Niederschlagsereignissen berücksichtigt werden. Weiterhin treten auch unterhalb der bestehenden RAK-Werte ökologische Effekte im Gewässer auf, so dass sich die Frage nach der Protektivität der aus Labordaten abgeleiteten RAK-Werte stellt. Die Daten der ermittelten PSM-Belastung der kleinen Gewässer in der Agrarlandschaft werden dazu beitragen, Ursachen für die regelmäßige Überschreitung der bestehenden Grenzwerte zu ermitteln und Schwächen der bisherigen Risikobewertung aufzudecken. Ziel wird sein, auf dieser Basis Möglichkeiten zur Reduzierung der Einträge zu erarbeiten und regulatorische Konsequenzen zu ziehen. Siehe dazu auch Liess et al. (2021) und Weisner et al. (2021).

Abstract

The pilot study “Kleingewässermonitoring” was successfully implemented as a two-year monitoring program on residues of plant protection products (PPPs) in small streams. The chemical pollution and biological status of small streams in the agricultural landscape was investigated in-depth between April and July for more than 100 stream sections in 13 federal states in Germany. In addition to grab water samples according to the Water Framework Directive (WFD), event-based water samples were taken. The event-based water samples represent short-term pulse concentrations of pesticide residues following precipitation events. Other anthropogenic stressors such as poor structural quality, nutrients, and oxygen depletion were also recorded in high resolution for the whole data set. The biological investigations included sampling of the aquatic invertebrate community and the algal community as well the ecosystem functions in the small streams.

The results of the “Kleingewässermonitoring” show that the RAK values (Regulatory Acceptable Concentrations) from the authorization process for PPPs were exceeded for at least one active substance at over 73 % of the sites investigated. In particular, event-based samples showed high concentrations, which would not have been detected by the regular grab sampling. The revealed pollution resulting from the use of PPPs, correlates with the ecological quality of the water bodies. Findings of the bio indicator $SPEAR_{pesticides}$ show that the majority (over 80 %) of the small streams in the German agricultural landscape fails a good ecological status.

The “Kleingewässermonitoring” confirms that a realistic assessment of PPP contamination in small streams needs to include exposure peaks caused by precipitation events if results should be used for regulatory consequences. The pilot study revealed, that existing thresholds for PPP residues are regularly exceeded in small streams in Germany, even though PPP authorization is complex and often criticized as over-conservative by industry and farmers. Furthermore, ecological effects even if pollution is below these thresholds indicate, that regulatory thresholds derived from laboratory studies may not always be protective for field conditions. The data from this pilot study can be used to derive measures to reduce pollution of small streams by PPP use in the future. See also Liess et al. (2021) and Weisner et al. (2021).

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	13
Tabellenverzeichnis	21
Glossar	23
Abkürzungsverzeichnis	26
Zusammenfassung.....	28
Einordnung der Ergebnisse der Pilotstudie durch das Umweltbundesamt	44
Summary	53
A regulatory perspective on the monitoring of small streams in the agricultural landscape – contribution of the German Environment Agency (UBA)	69
1 Einführung.....	78
1.1 Ausgangssituation	78
1.2 Ziele des Vorhabens.....	80
2 Stellenauswahl & Untersuchungsmethoden	83
2.1 Messstellencharakterisierung.....	83
2.1.1 Übersicht der Messstellen	83
2.1.2 Repräsentativität der Messstellen.....	88
2.2 Probenahmezeiträume	90
2.3 Untersuchtes Stoffspektrum.....	91
2.3.1 Auswahl der PSM-Wirkstoffe im Rahmen des Target-Monitorings von PSM-Wirkstoffen	91
2.3.2 Substanzen der Screening-Analyse	93
2.4 Probenahme-Methoden	94
2.4.1 Ereignisgesteuerte Probenahme	94
2.4.2 Schöpfprobe - Konventionelle Probenahme nach WRRL	96
2.4.3 Passivsammler	96
2.4.3.1 Passivsammler für polare Wirkstoffe	97
2.4.3.2 Passivsammler für unpolare Wirkstoffe	98
2.4.3.3 Passiver Fließgeschwindigkeitsmonitor.....	99
2.5 Analytik der Proben	99
2.5.1 Analytik von polaren Wirkstoffen in der Wasserphase im Target-Monitoring der PSM-Wirkstoffe.....	99
2.5.2 Analytik polarer Wirkstoffe in den Sorbent-Disks der Passivsammler (Chemcatcher) und Berechnung der zeitgemittelten Konzentrationen.....	100

2.5.3	Analytik unpolarer Wirkstoffe in den Silikon-Passivsammlern (Sorb-Star) und Berechnung der zeitgemittelten Konzentrationen.....	102
2.5.4	Schwebstoffanalytik.....	102
2.5.5	Screening-Analytik	103
2.6	Berechnung der Toxizität durch PSM	105
2.7	Beprobung der Makroinvertebratengemeinschaft	106
2.7.1	Beprobung	106
2.7.2	SPEAR _{pesticides}	107
2.7.3	Deutscher Saprobienindex.....	108
2.7.4	Deutscher Fauna-Index (D05)	108
2.7.5	%EPT-Index	108
2.7.6	Ökologische Zustandsklasse nach WRRL	109
2.7.7	Statistische Auswertung der Indizes	109
2.8	Analyse der Ökotoxizität von Wasserextrakten mittels adaptierten Effekt-basierten Biotests	110
2.9	Mikrophytobenthos: Diatomeen-Probenahme und Analyse	112
2.10	Analyse der Ökosystemfunktion – Blattabbau	113
2.11	Physiko-chemische und strukturelle Gewässerparameter.....	113
2.12	Abgleich der Pilotstudie mit dem ursprünglichen Konzept	122
3	Belastungszustand der Kleingewässer	126
3.1	Chemischer Zustand	126
3.1.1	Polare Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe und Metabolite.....	126
3.1.1.1	Konzentrationen im regulären und ereignisbezogenen PSM-Monitoring (Wasserproben).....	126
3.1.1.2	Überschreitungen von RAK-Werten im Kleingewässermonitoring.....	133
3.1.1.3	Überschreitungen von ZHK-UQN-Werten im PSM-Monitoring	142
3.1.1.4	Überschreitungen von JD-UQN-Werten im PSM-Monitoring	146
3.1.1.5	Zeitgemittelte Konzentrationen polarer PSM-Wirkstoffe (Passivsammler).....	148
3.1.1.6	Vergleich der Ergebnisse aus den verschiedenen Probenahme-Methoden	149
3.1.2	Zeitgemittelte Konzentrationen unpolarer PSM (Passivsammler)	154
3.1.3	Schwebstoffanalyse	156
3.1.4	Einfluss urbaner Belastung	157
3.1.4.1	Auftreten von Stoffen aus diffusen und punktuellen Quellen	157
3.1.4.2	Abschätzung des Eintrags von Abwässern anhand von Marker-Substanzen.....	162

3.1.5	Toxic Unit (TU)	166
3.1.5.1	Toxizitäten aus der Screening-Analyse.....	166
3.1.5.2	Toxizitäten aus dem PSM-Monitoring.....	171
3.2	Biologischer Zustand.....	175
3.2.1	Makroinvertebratengemeinschaft.....	175
3.2.1.1	PSM-Belastung anhand des SPEAR _{pesticides} -Indikators	176
3.2.1.2	Deutscher Saprobienindex	177
3.2.1.3	Deutscher Fauna-Index (D05).....	178
3.2.1.4	%EPT-Index	179
3.2.1.5	Ökologischer Zustand gemäß WRRL.....	179
3.2.2	Effekt-basiertes Monitoring mittels adaptierter miniaturisierter Biotests	182
3.2.2.1	Effekt-basiertes Monitoring mittels diagnostischem Algentest.....	188
3.2.3	Photoautotrophe Gemeinschaft.....	189
3.2.3.1	Charakterisierung der Diatomeengemeinschaft	189
3.2.3.2	Multivariate Analyse der PSM-Einflüsse im Kontext multipler Stressoren	190
3.2.4	Organischer Blattabbau	191
4	Rückschlüsse für die Regulatorik	194
4.1	Überschreitungen behördlicher Grenzwerte.....	194
4.2	Unsicherheiten bezüglich der Angemessenheit der Grenzwerte.....	195
4.3	Abgleich mit der Zielsetzung der Regulatorik.....	195
5	Schlussfolgerung und Rückschlüsse für Monitoringkonzepte	197
5.1	Erkenntnisse des KgM-Monitorings.....	197
5.2	Chemische Probenahme	197
5.2.1	Methodik und Ergebnisse	197
5.2.2	Empfehlungen.....	198
5.3	Biologische Probenahme und deren Indikatorsysteme.....	199
6	Offene Fragen	201
7	Quellenverzeichnis.....	203
A	Anhang	213
A.1	Messstellencharakterisierung.....	213

A.1.1	Messstellenübersicht: Einordnung der Fließgewässerabschnitte als landwirtschaftliche (LW) oder nicht-landwirtschaftliche (N-LW) Messstelle, je nach Kriterium für die verschiedenen Auswertungen (siehe Kapitel 2.1). Weiterhin verschiedene Charakteristika der Messstellen, wie die Anzahl an genommenen Schöpf- und Ereignisproben, die Durchführung der einzelnen biologischen Untersuchungsmethoden, den Flächenanteilen von verschiedenen Nutzungsarten und ob im Oberlauf der Messstelle eine Kläranlage lag.	213
A.1.2	Kenngroßen des Gewässerumfeldes der Messstellen: Einzugsgebietsgröße (EZG), Länge und Breite des Fließgewässers bis zur Messstelle, mittlere Hangneigung der Felder im Einzugsgebiet, Mittlere Breite und Hangneigung der Gewässerrandstreifen, Bepflanzungsart der Gewässerrandstreifen sowie Anzahl der ersichtlichen Zuläufe und Erosionsrinnen oberhalb der Messstelle.	220
A.1.3	Messgrößen der aufgenommenen Umweltparametern sowie biologische Indizes jeder Messstelle. Es werden die Nährstoffkonzentrationen, TU-Werte, Strukturgüte, Fließgeschwindigkeit, Sauerstoffkonzentration (O ₂), pH-Wert und die Temperatur (T) aufgeführt. Weiterhin sind der SPEARpesticides, EPT% und der Saprobienindex (SI) jeder Messstelle zu entnehmen.	227
A.1.4	Aggregation der abiotischen Parameter und der biologischen Indikatoren für die invertebraten-basierte Auswertung.	234
A.1.5	Beispielbilder von landwirtschaftlichen Messstellen, welche in den Jahren 2018 und 2019 in der Pilotphase des „Kleingewässermonitoring“ untersucht wurden.	235
A.1.6	Beispielbilder von nicht-landwirtschaftlichen Messstellen, welche in den Jahren 2018 und 2019 in der Pilotphase des „Kleingewässermonitoring“ untersucht wurden.	237
A.2	Unterschiede in der Risikobewertung zwischen der Pflanzenschutzmittel-Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 und der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL), inklusive der Herleitung der RAK.	238
A.3	Analytik der PSM-Wirkstoffe und Metabolite in der Target-Analyse: Substanzen, Wirkungsbereich, Probenzahlen an landwirtschaftlichen Messstellen (LW) und nicht-landwirtschaftlichen Messstellen (N-LW), Bestimmungsgrenzen (BG), RAK-, ZHK-UQN-, JD-UQN- und MAC-EQSfield-Werte, sowie akute LC50-Werte zur Berechnung der Toxizität (Toxic Units).	250
A.4	Einordnung von MZB-Arten im SPEAR-Index.	255
A.5	Konzentrationen der PSM und PSM-Metabolite im Rahmen des PSM-Monitorings (Kapitel 2.5.1).	255
A.5.1	Konzentrationen der ereignisbezogenen Beprobung an den landwirtschaftlichen Messstellen.	255
A.5.2	Konzentrationen der Schöpfproben an den landwirtschaftlichen Messstellen.	262
A.5.3	Konzentrationen der ereignisbezogenen Beprobung an den nicht-landwirtschaftlichen Messstellen.	268

A.5.4	Konzentrationen der Schöpfproben an den nicht-landwirtschaftlichen Messstellen....	274
A.6	Stoffliste der Screening-Analyse: Substanzen sind nach ihrer zugeordneten Quelle (Landwirtschaft oder Urban) zugeteilt. Es sind zu entnehmen: Substanzklasse, Bestimmungsgrenzen (BG), LC50-Werte, Fundhäufigkeiten in den Ereignis- und Schöpfproben und die dazugehörigen Konzentrationen und TU-Werte. Es sind nur Daten aus 2018 enthalten.	280
A.7	Charakteristika und Konzentrationen der Passivsammler für polare Passivsammler - Chemcatcher.....	297
A.7.1	Methodencharakteristik für die Extraktion der in den Passivsammler verwendeten Empore Disk SDB-RPS sowie der AttractSPE Disk SDB-RPS und der HPLC-MS-MS Analyse (n = 3).....	297
A.7.2	Angewandtes R_s -Modell (1 für höhere Affinität; 0 für niedrige Affinität) für den Chemcatcher in der Version von 2018 (Empore Disk SDB-RPS + PES-Membran mit 0,45 μm Porenweite) und abgeschätzter Sammelgrenzwert. Zur Berechnung siehe Kapitel 3.1.1.6.	304
A.7.3	Median, 90 %-Perzentil und Maximalwert der zeitgemittelten Konzentration der polaren PSM, ihrer Metabolite und der Abwasser-Marker (Benzotriazol, Carbamazepin, Coffein und Diclofenac) für 2018 basierend auf 611 Resultaten der Chemcatcher.....	307
A.8	Charakteristika und Konzentrationen der Passivsammler für unpolare Substanzen – Sorb-Stars®.....	312
A.8.1	Analytische Bestimmungsgrenze (BG) der unpolaren PSM-Wirkstoffe und abgeschätzte Sammelgrenzwerte der Sorb-Stars® (SS) (für t = 21 Tage und substanzspezifische R_s -Werte bei einer Fließgeschwindigkeit von 11 cm/s).	312
A.8.2	Median, 90 %-Perzentil und Maximalwert der zeitgemittelten Konzentration der unpolaren PSM-Wirkstoffe basierend auf 295 Sorb-Star®-Resultate.....	313
A.9	Befunde von ausgewählten Insektizid-Wirkstoffen vergleichend für das Beprobungsjahr 2018 und 2019 aus der Target-Analyse	314
A.9.1	Vergleich zwischen den Probenahmen in 2018 und 2019 für Fironil.....	314
A.9.2	Vergleich zwischen den Probenahmen in 2018 und 2019 für die Neonikotinoide Chlothianidin, Imidacloprid und Thiamethoxam.	314
A.9.3	Clothianidinkonzentrationen in den ereignisbasierten Proben für a) 2018 und c) 2019 und der Schöpfproben für b) 2018 und d) 2019.....	315
A.10	Ergebnisse der Screening-Analyse: Die fünf Substanzen, welche für die jeweilige Substanzklasse die höchste Toxizität in den Schöpfproben sowie ein Vorkommen in mindestens 10 % der Proben aufweisen.	315
A.11	Statistische Analyse der biologischen Indizes anhand der Makroinvertebraten-Gemeinschaft.....	316

- A.11.1 Die in die multiple Regression jedes biologischen Endpunktes eingeflossenen Parameter sind mit einem Kreuz (x) gekennzeichnet. Parameter, die nicht in die multiple Korrelation eingeflossen sind, haben entweder in der linearen Korrelation keinen Zusammenhang ergeben oder interkorrelieren mit $r > 0,5$ mit einem anderen Parameter, der in der multiplen Regression integriert wurde..... 316
- A.11.2 Die Korrelationsmatrix zeigt die Interkorrelation der untersuchten Parameter. Der angegebene Wert (blau = positiver Zusammenhand, rot = negativer Zusammenhang) stellt das Bestimmtheitsmaß r dar. Je höher der Wert desto stärker interkorrelieren die Parameter. Übersteigt der r -Wert 0,5 wurde einer der Parameter in der multiplen Korrelation nicht berücksichtigt..... 318
- A.12 Vergleich der mittleren RAK-Überschreitungen pro Probe und landwirtschaftlicher Messstelle (> 20 % landwirtschaftlicher Anteil) verschiedener Einzugsgebietsgrößen. Es zeigten sich keine signifikanten Unterschiede..... 319

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Verteilung der 124 unterschiedlichen Probenahmestandorte während der zweijährigen Untersuchungen in der Pilotphase Kleingewässermonitoring 2018 und 2019. Farbcodierung entspricht den beiden Jahren der Probenahme. 16 Messstellen wurden in beiden Jahren beprobt (darunter landwirtschaftliche sowie nicht-landwirtschaftliche Messstellen).	31
Abbildung 2:	Automatischer Probenehmer am Fließgewässer installiert.	32
Abbildung 3:	Häufigkeiten der RAK-Überschreitungen an den landwirtschaftlichen Messstellen (landwirtschaftlicher Anteil > 40 %) mit ereignisbezogener Probenahme (Anzahl landwirtschaftliche Messstellen mit ‚Ereignis‘: n=93) und mit Schöpfprobenahme (Anzahl landwirtschaftliche Messstellen mit ‚Schöpf‘: n=105).	36
Abbildung 4:	RAK-normierte Konzentrationen für a) ereignisbezogene Proben (n=335) und b) Schöpfproben (n=551). Es sind nur landwirtschaftliche Messstellen (landwirtschaftlicher Anteil > 40 %) enthalten.	37
Abbildung 5:	Vergleich der logarithmierten gemessenen mittleren Konzentration von 61 Pharmazeutika (aufgeteilt in Schöpf- und Ereignisproben) des Kleingewässermonitorings und der UBA-Datenbank (UBA 2019). Es werden nur Werte aus der UBA-Datenbank dargestellt, die in den Matrices Oberflächengewässer und Kläranlagen Ein- und Auslass beprobt wurden. Boden-, Grundwasser-, See- und Sedimentproben wurden nicht berücksichtigt.	38
Abbildung 6:	Toxizität in Form der TU, berechnet aus den Daten der Target-Analyse, der Schöpf- und Ereignisproben aller Messstellen für Invertebraten und photoautotrophe Organismen.	39
Abbildung 7:	Toxizitätsverteilung für die 12 Stoffe mit den höchsten Median-Toxizitäten für Invertebraten der ereignisbezogene Probenahme („Ereignis“, n=335) und für die Schöpfprobenahme („Schöpf“, n=551) an den landwirtschaftlichen Messstellen (landwirtschaftlicher Anteil > 20 %). Der Mittelwert wird durch den weißen Punkt und der Median durch den schwarzen, senkrechten Balken in den Boxplots angegeben.	40
Abbildung 8:	Verteilung der fünf Zustandsklassen „sehr gut“ bis „schlecht“ der landwirtschaftlichen Messstellen (landwirtschaftlicher Anteil > 20 %) nach WRRL (links) und SPEAR _{pesticides} (rechts).	41
Abbildung 9:	Überschreitungen der regulatorisch akzeptablen Konzentration (RAK, A), der maximal zulässigen Konzentration nach WRRL (ZHK-UQN, B) und des Jahresdurchschnitts nach WRRL (JD-UQN, C). Anteil der ereignisbezogenen Proben (A, B) und für den Jahresdurchschnitt der Messstellen (C) (s. Kapitel 3.1.1).	47
Abbildung 10:	Beispielhafte Bilder von charakteristischen Messstellen der Pilotphase Kleingewässermonitoring. Im linken Bild A ist eine typisch landwirtschaftliche (ackerbaulich geprägte) Messstelle dargestellt, im rechten Bild B ist eine nicht-landwirtschaftliche Messstelle zu sehen.	84
Abbildung 11:	Geglättete Häufigkeitsverteilung der Einzugsgebietsgrößen der untersuchten Messstellen.	85

Abbildung 12:	Landnutzungsart im Pufferbereich der landwirtschaftlichen Messstellen (> 20% landwirtschaftliche Nutzung im Einzugsgebiet) in Prozent (oberen vier Boxen) und Anteile der kultivierten Anbauarten bezogen auf die landwirtschaftlich genutzten Flächen (gelbe Boxen).	87
Abbildung 13:	Verteilung aller untersuchten Messstellen über Deutschland, farblich unterteilt für die Jahre 2018 und 2019. Insgesamt 16 Messstellen wurden in beiden Jahren beprobt (darunter landwirtschaftliche sowie nicht-landwirtschaftliche Messstellen).....	88
Abbildung 14:	Relative Häufigkeit der Anteile der Landwirtschaft [%] für alle bundesweiten Einzugsgebiete kleiner 30 km ² im Vergleich zu den Einzugsgebieten der beprobten KgM-Messstellen.	89
Abbildung 15:	Kalender einer Messkampagne mit den angewandten Methoden zur Untersuchung der Kleingewässer. Dargestellt sind die sechs regulären Anfahrten der Messstellen, um die Untersuchungsmethode im dreiwöchigen Rhythmus durchzuführen. Weiterhin ist dargestellt, dass im Falle eines Regenereignisses die ereignisbezogene Probenahme über den gesamten Zeitraum genommen wurde.....	90
Abbildung 16:	Fotos der zwei Methodenarten, welche für die ereignisbezogenen Probenahme verwendet wurde. A) Automatischer Probennehmer, B) Flaschensammler	95
Abbildung 17:	Häufigkeit der erfassten Regenereignisse an den landwirtschaftlichen Messstellen in den Jahren 2018 und 2019.	96
Abbildung 18:	Aufbau eines Chemcatchers. Oben: links in Einzelteilen, mittig zusammengeschrubt mit sicherbarer Öffnung („Sammelfenster“) und rechts mit Deckel für die Lagerung und Transport. Unten: links Auflegen der konditionierten SDB-RPS Disk auf den Träger, rechts das Abdecken der Sorptionsphase mit einer ebenfalls konditionierten PES-Membran.....	98
Abbildung 19:	Aufbau der Sorbstars. Kupferdraht-Kette mit transparenten Sorb-Stars von Mercury Instruments (20 mm lang, 2 mm Ø) und weißen Silikonstäbchen von Goodfellow (gleiche Maße) sowie ein von Mercury Instruments erhältlicher Halter für zwei 50 mm lange Sorb-Stars. Beide Formate sind als Passivsammler für Gewässerschadstoffe einsetzbar.	99
Abbildung 20:	Verteilung der Messwerte des gelösten Sauerstoffs (rechts) und der Temperatur (links) der nicht-landwirtschaftlichen und landwirtschaftlichen Messstellen (landwirtschaftlicher Anteil > 20 %). Für die Auswertung wurden 101 Messstellen herangezogen, an denen im Juni das MZB untersucht werden konnten. Messstellen, an denen eine Messung nicht möglich war (Kapitel 2.7.7) wurden aus der Analyse ausgeschlossen.	114
Abbildung 21:	Verteilung der Messwerte des pH-Werts der nicht-landwirtschaftlichen und landwirtschaftlichen Messstellen. Für die Auswertung wurden 101 Messstellen herangezogen, an denen im Juni das MZB untersucht werden konnte. Messstellen, an denen eine Messung nicht möglich war (Kapitel 2.7.7), wurden aus der Analyse ausgeschlossen.	115

- Abbildung 22: Verteilung der Messwerte der Fließgeschwindigkeit an den nicht-landwirtschaftlichen und landwirtschaftlichen Messstellen. Für die Auswertung wurden 101 Messstellen herangezogen, an denen im Juni das MZB untersucht werden konnte. Messstellen, an denen eine Messung nicht möglich war (Kapitel 2.7.7) wurden aus der Analyse ausgeschlossen. 116
- Abbildung 23: Wahrscheinlichkeitsverteilung der gemessenen Nährstoffe Ammonium (oben links), Nitrat (oben rechts), Ortho-Phosphat (unten links) und Nitrit (unten rechts) der nicht-landwirtschaftlichen und landwirtschaftlichen Messstellen in Abhängigkeit der Probenahme. Die vertikale Linie jeder Grafik gibt Grenzwert nach OGewV an, welcher für einen guten Gewässerzustand nicht überschritten werden darf. $n(\text{Ereignisprobe})=64$, $n(\text{Schöpfprobe})=101$ 118
- Abbildung 24: Maximale Konzentration des Gesamtphosphors (TP, links) und Gesamtstickstoffs (TN, rechts) an den nicht-landwirtschaftlichen und landwirtschaftlichen Messstellen. Es wird weiter in die Probenahme-Methoden Schöpf- und Ereignisproben unterschieden. Für die Auswertung liegen 95 Schöpfproben und 80 Ereignisproben für landwirtschaftliche Messstellen und 17 Schöpfproben und 4 Ereignisproben für nicht-landwirtschaftliche Messstellen vor. 119
- Abbildung 25: Verteilung der Messwerte der Schwermetalle an den landwirtschaftlichen und nicht-landwirtschaftlichen Messstellen. Darstellt sind die TU_{\max} der Schwermetalle Arsen, Kupfer, Cadmium, Zink, Blei und Quecksilber. Eine Häufung der Messwerte wird durch eine Ausprägung der Breite der Violinen angezeigt. In den integrierten Boxplots gibt der waagerechte Balken den Median der Messwerte an. Für die Auswertung wurden die 101 Messstellen herangezogen, an denen im Juni das MZB untersucht werden konnten. Messstellen, an denen eine Messung nicht möglich war (Kapitel 2.7.7) wurden aus der Analyse ausgeschlossen. 120
- Abbildung 26: Verteilung der nicht-landwirtschaftlichen und landwirtschaftlichen Messstellen über die sieben Gewässerstrukturgüteklassen von unverändert (I) bis vollständig verändert (VII). Für die Auswertung wurden die 101 Messstellen herangezogen, an welchen im Juni MZB aufgenommen werden konnte (Kapitel 2.7.7). 121
- Abbildung 27: Gesamtkonzentration der summierten a) Wirkstoffe und der b) Metabolite an den landwirtschaftlichen Messstellen (> 40 % landwirtschaftlicher Anteil). Es wird Schöpfproben („Schöpf“, $n=551$) mit den regenereignisbezogenen Beprobung („Ereignis“, $n=335$) verglichen. 126
- Abbildung 28: Konzentrationsverteilung für die 12 Stoffe mit den höchsten Median-Konzentrationen für die a) ereignisbezogene Probenahme („Ereignis“, $n=335$) und für die b) Schöpfprobenahme („Schöpf“, $n=551$) an den landwirtschaftlichen Messstellen (> 40 % landwirtschaftlicher Anteil). 128
- Abbildung 29: Befundhäufigkeit der Substanzen (in Prozent der Proben > LOQ) im PSM-Monitoring für die a) ereignisbezogene Probenahme („Ereignisproben“, $n=335$) und b) Schöpfproben („Schöpfproben“, $n=551$). Abgebildet sind die 20 Substanzen mit jeweils den häufigsten LOQ-Überschreitungen. Der LOQ-Wert (Mittelwert aus 2018 und 2019) ist als vertikale Linie in den Balken angegeben. 129

Abbildung 30:	Vergleich der 75 %-Perzentile der Konzentrationen der ereignisbezogenen Probenahme (Regenereignis) gegen die 75 %-Perzentil-Konzentrationen der für die Schöpfproben eingeführten Gruppe 2 (Trockenwetter). Die Auswertung beinhaltet nur die landwirtschaftlichen Messstellen (> 40 % landwirtschaftlicher Anteil).	130
Abbildung 31:	Gesamtkonzentration der summierten a) PSM-Wirkstoffe und der b) Metabolite in den Proben der nicht-landwirtschaftlichen Messstellen.....	132
Abbildung 32:	Substanzen mit den höchsten 95 %-Perzentil-Werten für die nicht-landwirtschaftlichen Messstellen in den a) ereignisbezogenen Proben (,Ereignis', n=27) und b) Schöpfproben (,Schöpf', n=94).....	133
Abbildung 33:	Häufigkeiten von RAK-Überschreitungen pro Probe für die ereignisbezogenen Proben (,Ereignis', n=335) und für die Schöpfproben (,Schöpf', n=551). Es sind nur Proben der landwirtschaftlichen Messstellen enthalten (> 40 % landwirtschaftlicher Anteil).	134
Abbildung 34:	Häufigkeiten der RAK-Überschreitungen an den landwirtschaftlichen Messstellen mit ereignisbezogener Probenahme (,Ereignis', n=93) und mit Schöpfprobenahme (,Schöpf', n=105).....	135
Abbildung 35:	RAK-normierte Konzentrationen für a) ereignisbezogene Proben (n=335) und b) Schöpfproben (n=551). Es sind nur Proben der landwirtschaftlichen Messstellen enthalten (> 40 % landwirtschaftlicher Anteil).....	139
Abbildung 36:	Summierte RAK-normierte Konzentrationen pro Probe für die Ereignisproben (,Ereignis', n=335) und den Schöpfproben (,Schöpf', n=551) der landwirtschaftlichen Messstellen (> 40 % landwirtschaftlicher Anteil). Summiert wurden die 78 Substanzen, für die RAK-Werte vorlagen. Eine gestrichelte Linie zeichnet die normalisierte RAK-normierte Konzentration von 1 ein, weiter hin unterhalb der Boxen die jeweiligen Median-Werte dargestellt.....	140
Abbildung 37:	Häufigkeiten von ZHK-UQN-Überschreitungen pro Probe für die ereignisbezogenen Proben (,Ereignis', n=335) und die Schöpfproben (,Schöpf', n=551) an den landwirtschaftlichen Messstellen (> 40 % landwirtschaftlicher Anteil).	143
Abbildung 38:	Häufigkeiten der ZHK-UQN-Überschreitungen an den landwirtschaftlichen Messstellen (> 40 % landwirtschaftlicher Anteil) mit ereignisbezogener Probenahme (,Ereignis', n=93) und mit Schöpfproben (,Schöpf', n=105)....	143
Abbildung 39:	ZHK-UQN-normierte Konzentrationen an den landwirtschaftlichen Messstellen (> 40 % landwirtschaftlicher Anteil) für a) ereignisbezogene Proben und b) Schöpfproben; die beiden Graphiken haben unterschiedliche Skalierungen.	145
Abbildung 40:	Häufigkeiten der JD-UQN-Überschreitungen an den landwirtschaftlichen Messstellen (> 40 % landwirtschaftlicher Anteil) für die Schöpfproben (n=119).....	147
Abbildung 41:	Vergleich der prozentualen Anteile der Befunde > Bestimmungsgrenze (BG) bei Schöpfproben, Ereignisproben und Chemcatchern aus dem Jahr 2018, dargestellt für die analysierten Insektizide.	150

- Abbildung 42: Vergleich der prozentualen Anteile der Befunde > Bestimmungsgrenze (BG) bei Schöpfproben, Ereignisproben und Chemcatcher aus dem Jahr 2018, dargestellt für die analysierten Fungizide und einige ihrer Metabolite..... 151
- Abbildung 43: Vergleich der prozentualen Anteile der Befunde > Bestimmungsgrenze (BG) bei Schöpfproben, Ereignisproben und Chemcatcher aus dem Jahr 2018, dargestellt für die Herbizide. 152
- Abbildung 44: Vergleich der prozentualen Anteile der Befunde > Bestimmungsgrenze (BG) bei Schöpfproben, Ereignisproben und Chemcatcher aus dem Jahr 2018, dargestellt für die Herbizid-Metabolite..... 153
- Abbildung 45: Prozentualer Anteil der Befunde > Bestimmungsgrenze (BG) für Pyrethroide bei allen eingesetzten Sorb-Stars aus dem Jahr 2018 (für Deltamethrin und Pyrethrin gab es kaum Positivbefunde)..... 155
- Abbildung 46: Prozentualer Anteil an Befunde > Bestimmungsgrenze (BG) für unpolare PSM-Wirkstoffe (außer Pyrethroide) bei allen Sorb-Stars aus dem Jahr 2018. 155
- Abbildung 47: Vergleich der gefundenen Substanzanzahl pro Messstelle in Bezug auf deren Anwendungsbereich. Es wird zwischen landwirtschaftlicher und urbaner Eintragsquelle sowie zwischen den Schöpfproben und den ereignisbezogenen Proben unterschieden. Es sind 69 Messstellen aus dem Jahr 2018 enthalten..... 158
- Abbildung 48: Prozentualer Anteile der Positivbefunde von 16 Substanzklassen in den Ereignis- und Schöpfproben. Es wurden die Proben der landwirtschaftlichen als auch die nicht-landwirtschaftlichen Messstellen aus dem Jahr 2018 (69 Messstellen) in die Analysen einbezogen..... 159
- Abbildung 49: Verteilung der mittleren Konzentration der Substanzklassen im Rahmen der Screening-Analyse. Es werden die ereignisbezogenen Proben von den Schöpfproben unterschieden. Es sind die Proben der landwirtschaftlichen und nicht-landwirtschaftlichen Messstellen aus dem Jahr 2018 enthalten (69 Messstellen)..... 161
- Abbildung 50: Mittlere Konzentration von 14 ausgewählten Abwassermarkern in den Schöpfproben von 51 Messstellen, an denen mindestens eine Marker-Substanz gefunden wurde. Es sind nur Daten aus dem Jahr 2018 enthalten. Dreiecke markieren Messstellen mit einer Kläranlage (Größenklasse < 3) im Oberlauf..... 163
- Abbildung 51: Mittlere Konzentration von 14 ausgewählten Abwassermarkern in den Ereignisproben von 39 Messstellen aus dem Jahr 2018, an denen sowohl ein Regenereignis stattfand sowie mindestens eine der Substanzen gefunden werden konnte. Dreiecke markieren Messstellen mit einer Kläranlage (Größenklasse < 3) im Oberlauf der Messstelle. 164
- Abbildung 52: Vergleich der gemessenen mittleren Konzentration von 61 Pharmazeutika (aufgeteilt in Schöpf- und Ereignisproben) des Kleingewässermonitorings und der UBA-Datenbank (UBA 2019). Es werden nur Werte aus der der UBA-Datenbank dargestellt, die in den Matrices Oberflächengewässer und Kläranlagen Ein- und Auslass beprobt wurden. Boden-, Grundwasser-, See- und Sedimentproben wurden nicht berücksichtigt..... 165

- Abbildung 53: Verhältnis von abbaubaren zu persistenten Abwassermarkern in den Schöpf- und Ereignisproben der 69 Messstellen im Jahr 2018. Messstellen mit einer identifizierten Kläranlage (kleiner Größenklasse 3, der Einwohnergleichwert ist bei allen Kläranlagen im KgM kleiner 3.000 Einwohner) im Oberlauf sind mit einem Dreieck markiert..... 166
- Abbildung 54: Einteilung des prozentualen Anteils der Anwendungsbereiche am TU_{max} an den 69 Messstellen. Bei den beiden Anwendungsbereichen „Landwirtschaft“ und „Urban“ wird nochmals in die Substanzklassen und weiterhin in weitere Substanzgruppen aufgeteilt. Es sind alle Schöpf- sowie Ereignisproben der 69 Messstellen aus 2018 enthalten (n=476). 168
- Abbildung 55: Gemessene Toxizität der Ereignisproben der 69 Messstellen aus 2018 (n=187), aufgeteilt nach ihrer Substanzklasse. Flammschutzmittel und Duftstoffe werden in der Graphik nicht dargestellt, da sie nur unterhalb eines $\log TU$'s von -6 gemessen wurden..... 169
- Abbildung 56: Gemessene Toxizitäten aller Wasserproben für Invertebraten und Photoautotrophe je nach Probenahme-Methode. 172
- Abbildung 57: Toxizitätsverteilung für die 12 Stoffe mit den höchsten Median-Toxizitäten für die ereignisbezogene Probenahme (links, „Ereignis“, n=335) und für die Schöpfprobenahme (rechts „Schöpf“, n=551) an den landwirtschaftlichen Messstellen (> 20 % landwirtschaftlicher Anteil). 173
- Abbildung 58: Toxizitätsverteilung für Invertebraten der vier Substanzgruppen gegliedert in landwirtschaftliche Messstellen (> 20 % landwirtschaftlicher Anteil; gelb) und nicht-landwirtschaftliche Messstellen (grün). Die obere Darstellung bildet die Ereignisproben ab und die untere Darstellung die Aufgliederung der Schöpfproben. Weiterhin ist hinter den Substanzklassen in Klammern die Anzahl der enthaltenen Proben pro Probenahme-Methode angegeben. ... 175
- Abbildung 59: Ökologische Wirkung der PSM-Belastung in Form des $SPEAR_{pesticides}$ -Index. Für die Auswertung wurden die 101 Messstellen herangezogen, an denen im Juni das Makrozoobenthos untersucht werden konnte (siehe Kapitel 2.7.7)..... 176
- Abbildung 60: Ökologische Wirkung von organischer Belastung, quantifiziert durch den Deutschen Saprobienindex, und Sauerstoffkonzentration. Die x-Achse zeigt das 25 %-Perzentil der gemessenen Sauerstoffkonzentrationen. Für die Auswertung wurden die 100 Messstellen herangezogen, an denen im Juni das Makrozoobenthos untersucht werden konnte (siehe Kapitel 2.7.7)..... 177
- Abbildung 61: Korrelation der Gewässerstrukturgüte der Messstellen mit den ökologischen Effekten, quantifiziert durch den Fauna-Index. Für die Auswertung wurden die 101 Messstellen, an denen im Juni das Makrozoobenthos untersucht werden konnten, herangezogen (siehe Kapitel 2.7.7)..... 178
- Abbildung 62: Verteilung der ökologischen Zustandsklassen der nicht-landwirtschaftlichen Messstellen (rechts) und landwirtschaftliche Messstellen (> 20 % landwirtschaftlicher Anteil; links). Einteilung in fünf Zustandsklassen von sehr gut (I) bis schlecht (V). Für die Auswertung wurden die 101 Messstellen herangezogen, an denen im Juni das Makrozoobenthos genommen wurde (siehe Kapitel 2.7.7). 180

Abbildung 63:	Zusammenhang zwischen der ökologischen Zustandsklasse und den biologischen Indikatoren SPEAR _{pesticides} , Saprobienindex, %EPT und Fauna-Index. Für die Auswertung wurden die 101 Messstellen herangezogen (Ausnahme: Saprobienindex, n=100), an denen im Juni das Makrozoobenthos genommen wurde (siehe Kapitel 2.7.7).	181
Abbildung 64:	Reihung der 56 untersuchten Extrakte nach ihrer relativen Effektstärke im chronischen Algentest (Mittelung aller Beobachtungsgrößen aus dem Test). Es sind nur Daten aus 2018 enthalten.....	184
Abbildung 65:	Analyseergebnisse der Proben aus 2018, Reihung der Effektstärke der Proben im Daphnientest bei einem REF von 25 und 50.....	185
Abbildung 66:	Analysedaten von Wasserextraktproben aus 2018 im Fischembryotest, drei Verdünnungen (REF 16,6 und 50), Reihung der Proben nach Effektstärke im Fischembryotest.	186
Abbildung 67:	Vergleich der Effekte von 10 unterschiedlichen Wasserextraktproben auf die drei Biotests Alge, Daphnie und Fischembryo. Es sind nur Daten aus dem Jahr 2018 enthalten.	187
Abbildung 68:	Abhängigkeit der experimentell ermittelten Algentoxizität von TU _{sum} (SummenTU Alge) der Extrakte aus 2018. REF steht für den relativen Anreicherungsfaktor (relative enrichment factor).....	188
Abbildung 69:	Vergleich der Abundanzen exemplarisch ausgewählter Gattungen (<i>Cocconeis</i> und <i>Achnantheidium</i>) zwischen der mikroskopischen Analyse und den operational taxonomic units (OTUs) des Metabarcodings für die Proben 2018 (n=51).....	189
Abbildung 70:	Gewässerklassifizierung der Messstellen basierend auf dem Index of pollution sensitivity (IPS) für die Proben 2018 und 2019. Die Einteilung basiert auf der genetischen Analyse (OTUs) der Diatomeengemeinschaft. Blaue Datenpunkte zeigen die nicht-landwirtschaftlichen Messstellen (> 20 % landwirtschaftlicher Anteil).	190
Abbildung 71:	Kanonische Korrespondenzanalyse der Messstellen-spezifischen Diatomeengemeinschaft und den Umweltvariablen Nährstoffe (Nitrate, Nitrite, Ammonium, Phosphate) und ausgewählter Herbizid-Wirkweisen (unkontrollierte Zellteilung (A), Carotinoidbiosynthese (B), Respiration (C), Hemmung der Photosynthese (D), Zellteilung (E), Aminosäure-Biosynthese (F)). Für die Auswertung wurden OTUs der Probenahme von 2018 -2019 herangezogen. Die Farbcodierung spiegelt die Einteilung der Gewässerdegradation nach dem IPS wider (orange=unbefriedigend, gelb=mäßig, grün=gut, blau=sehr gut).	191
Abbildung 72:	Abgebautes Schwarzerlenlaub in Prozent pro Gradtag zur Toxizität von Fungiziden. Die Farben entsprechen Datenpunkten der jeweiligen Probenahmejahre, die Geraden den entsprechenden Korrelationen mit Konfidenzintervallen.....	192

Abbildung 73: Abgebautes Schwarzerlenlaub in Prozent pro Gradtag an vier verschiedenen Zeitpunkten im Jahresverlauf 2018. Es wurden jeweils 10 Probestellen pro Probestellengruppe (Ref. = nicht-landwirtschaftliche und Landw. = landwirtschaftliche Messstelle) untersucht. Es handelt sich hierbei um eine parallel verlaufende Studie (Schreiner et al. 2019), die sowohl zeitlich als auch räumlich über die Probenahme der Pilotphase des KgM hinausging. . 193

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Überblick über die unterschiedlichen Kriterien der Bewertung von Überschreitungen der Belastung kleiner Gewässer im Kleingewässermonitoring. (# Verordnung (EC) 1107/2009; *WRRL 2000/60/EC).....	46
Tabelle 2:	Darstellung der an der Pilotphase KgM beteiligten Forschungsgruppen mit ihrer Einordnung, ob sie im KgM-Vorhaben eingebettet waren oder zusätzlich erfolgten.	81
Tabelle 3:	Auswahl der polaren PSM-Wirkstoffe und PSM-Metabolite im Target-Monitoring (Analyse siehe Kapitel 2.5.1). *: nur in 2018 analysiert, **: nur in 2019 analysiert	91
Tabelle 4:	Auswahl der unpolaren PSM-Wirkstoffe für die Analyse der Passivsammler. Stoffe mit einem * gekennzeichnet wurden nur in 2018 analysiert (Analyse siehe Kapitel 2.5.3).	93
Tabelle 5:	Vor- und Nachteile der hier durchgeführten Effektanalyse mittels in-vivo Biotests gegenüber chemischen Analysen.	111
Tabelle 6:	Vergleich der Messstellenaufteilung zwischen den Empfehlungen im Konzept und der Pilotphase KgM. Die Empfehlungen aus dem Teilvorhaben 2 zur Anzahl der Messstellen je Bundesland werden der tatsächlich untersuchten Anzahl an Messstellen je Bundesland gegenübergestellt. Tabelle teilweise aus Wick et al. 2019.....	124
Tabelle 7:	Häufigkeiten der RAK-Überschreitungen in den 335 ereignisbezogenen Proben und den 551 Schöpfproben für die 12 PSM-Wirkstoffe mit den meisten RAK-Überschreitungen. Zusätzlich Angabe an wie vielen Messstellen die jeweiligen Überschreitungen auftraten. Es sind nur Proben der landwirtschaftlichen Messstellen enthalten (> 40 % landwirtschaftlicher Anteil).	136
Tabelle 8:	Prozentuale Häufigkeit von RAK-Überschreitungen an den landwirtschaftlichen Messstellen des KgM-Monitorings mit der WRRL-Überwachung zweier Bundesländer (für 2018 und 2019). Dargestellt sind Prozent der Proben, in denen eine RAK-Überschreitung detektiert wurde. *Bestimmungsgrenze oberhalb des RAK-Wertes.....	141
Tabelle 9:	Prozentuale Häufigkeiten der ZHK-UQN-Überschreitungen in den ereignisbezogenen Proben und den Schöpfproben für die PSM-Wirkstoffe mit den meisten Überschreitungen. Zusätzlich Angabe, an wie vielen Messstellen (MST) die jeweiligen Überschreitungen auftraten. Es sind nur Proben der landwirtschaftlichen Messstellen enthalten (> 40 % landwirtschaftlicher Anteil).	144
Tabelle 10:	Vergleich der ZHK-UQN-Überschreitungen der landwirtschaftlichen Messstellen des KgM-Monitorings mit der WRRL-Überwachung zweier Bundesländer (Daten von 2018 und 2019). Dargestellt sind Prozent der Proben, in denen eine ZHK-UQN-Überschreitung detektiert wurde. *Bestimmungsgrenze oberhalb des ZHK-UQN-Wertes.	145

Tabelle 11:	Prozentuale Häufigkeiten der JD-UQN-Überschreitungen in den regulär entnommenen Schöpfproben pro landwirtschaftliche Messstelle (> 40 % landwirtschaftlicher Anteil) für die PSM-Wirkstoffe.	148
Tabelle 12:	Anzahl der Positivbefunde, Maximal-, Median und Minimalkonzentrationen von sechs ausgewählten Pyrethroiden und Chlorpyrifos in 48 Schwebstoffproben aus Regenereignissen. Es sind nur Daten aus 2018 enthalten.	156
Tabelle 13:	Gemittelte Anzahl der detektierten Substanzen pro Substanzklasse und nach Probenahme-Methode. Weiter ist die Anzahl der insgesamt analysierten Substanzen für jede Substanzklasse angegeben. Es sind die Proben aller landwirtschaftlicher sowohl nicht-landwirtschaftlicher Messstellen enthalten, bei denen eine Substanz der jeweiligen Substanzklasse detektiert wurde. Es sind nur Daten aus dem Jahr 2018 enthalten.	160
Tabelle 14:	Die fünf Substanzen, welche für die jeweilige Substanzklasse die höchste Toxizität aufweisen, dargestellt für die Ereignisproben. Es sind nur die Substanzen aufgeführt, welche in mindestens 10 % der Proben gefunden wurden, somit weisen teilweise Substanzklassen weniger als fünf Substanzen auf. Es sind nur Daten aus 2018 enthalten. Auf die Klassen mit sehr geringer Anzahl an Stoffen im Stoffspektrum und geringen Median-Toxizitäten wurde bei dieser Darstellung verzichtet (Nahrungsmittel, UF Filter, Lösemittel, Korrosionsschutzmittel, Bitterstoffe, Stimulanzien und Süßstoffe).....	170
Tabelle 15:	Überblick über die Querempfindlichkeiten der untersuchten Indizes und deren erklärende Varianz in einer multiplen linearen Regression. Für die Auswertung wurden 101 Messstellen (Ausnahme Saprobienindex = 100) herangezogen (siehe Kapitel 2.7.7). Das Auftreten mehrerer Stressoren im Freiland ist entscheidend für das Erklären der Effekte auf Artengemeinschaften. Bei den landwirtschaftlichen Messstellen (> 20 % landwirtschaftlicher Anteil) dominiert jedoch der Einfluss der PSM. Die Sterne geben das Signifikanzniveau an (*: $0.05 \geq p > 0.01$; **: $0.01 \geq p > 0.001$; ***: $p \leq 0.001$). Die Plus- und Minuszeichen in Klammern geben den positiven bzw. negativen Zusammenhang zwischen dem jeweiligen Parameter und dem biologischen Endpunkt an.	182

Glossar

Verwendeter Begriff	Definition
NAP	Nach der europäischen Pflanzenschutz-Rahmenrichtlinie (2009/128/EG) im Jahr 2013 beschlossene Nationaler Aktionsplan zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP). Drain verpflichten sich Bund und Länder zu Maßnahmen, die zur Reduzierung der von PSM-Anwendung resultierenden Risiken und Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit und Umwelt führen.
Kleingewässermonitoring	Die pilothafte Umsetzung eines deutschlandweiten, repräsentativen Monitorings, das kleine Fließgewässer im agrargeprägten Raum untersucht und das in der Umweltrisikobewertung von Pflanzenschutzmitteln angestrebte Schutzziel überprüft. Es ist das dritte Teilvorhaben einer Maßnahmenumsetzung des NAP. Eine Bestandsaufnahme zur Erhebung von Daten zur Belastung von Kleingewässern (FKZ 3714 67 404 1, 2017) und die Erstellung eines Monitoringkonzepts (FKZ 3714 67 404 2, 2019) sind Vorgängervorhaben des vorliegenden Berichts.
Messstelle	Gewässerabschnitt eines Fließgewässers, an welchem Untersuchungen durchgeführt werden. An diesem Gewässerabschnitt werden Messinstrumente installiert sowie direkte Messungen vorgenommen.
Landwirtschaftliche Messstelle	Messstellen mit deutlichem Anteil an intensiver Landwirtschaft im Einzugsgebiet (größer als 20 % bzw. 40 %). Diese Messstellen sind repräsentativ für Kleingewässer in der Agrarlandschaft Deutschlands und anhand der Kriterien des Vorgängervorhabens auserwählt (siehe Kapitel 2.1; Wick et al. 2019).
nicht-landwirtschaftliche Messstelle	Eine Messstelle, die keine bis kaum intensiv landwirtschaftliche/ackerbauliche Nutzung im Einzugsgebiet aufweist und daher von einer sehr geringen Beeinflussung durch Pflanzenschutzmittel ausgegangen wird.
Pufferbereich	In der Pilotphase des Kleingewässermonitorings wurde ein Bereich betrachtet, welcher sich bis 3 km flussaufwärts von der Messstelle erstreckt. Hierbei wurde die Umgebung 500 m links und 500 m rechts vom Fließgewässer betrachtet.
Regenereignis / Niederschlag	Ein Ziel der Pilotphase war die Erfassung der PSM-Belastungsspitzen von PSM-Rückständen als Folge von durch Niederschlag herbeigeführtem Oberflächenablauf. Aus Erfahrungen und Recherchen wurden Niederschläge als Regenereignis betrachtet, wenn diese ca. 10 mm/Tag entsprachen. Diese Intensität tritt regelmäßig auf und ist somit bezogen auf ein Jahr kein seltenes Starkregenereignis.

Verwendeter Begriff	Definition
Automatischer Probennehmer	<p>Gerät zur Wasserstandgesteuerten Probenahme von Wasser und Schwebstoffen infolge eines Regenereignisses.</p> 
Flaschensammler	<p>Im Gewässer eingebrachte Flaschensammler, welche sich bei einem Regenereignis mit anschließender Wasserstandserhöhung passiv mit Wasser füllen.</p> 
Schöpfprobe	<p>In Anlehnung der WRRL genommene Wasserprobe. Diese wurde in der viermonatigen Pilotphase zu vorher festgelegten Terminen im dreiwöchigen Rhythmus und wetterunabhängig genommen.</p>
Ereignisprobe	<p>Während eines Regenereignisses gewonnen Probe, welche nur bei Anstieg des Wasserpegels vom automatischen Probennehmer oder Flaschensammler genommen wird.</p>
Biologischer Endpunkt	<p>Ein betrachteter biologischer Indikator, welcher für die Auswertung von ökologischen Effekten herangezogen wird.</p>
Passivsammler	<p>Probenahmegerät, das eine Sammelphase für die diffusive Anreicherung von Gewässerschadstoffen enthält; es wird über Zeiträume von Tagen bis Wochen im Gewässer exponiert (vergleiche DIN EN ISO 5667-23:2011). In der Pilotphase wurden Passivsammler für eine Dauer von drei Wochen in die Gewässer eingebracht.</p>
SPEAR	<p>Biologischer Index zur Erfassung von PSM-Belastungen anhand der Artenzusammensetzung der aquatischen Invertebratengemeinschaft. Der Index wurde vom Department System-Ökotoxikologie des Helmholtz-Zentrums für Umweltforschung – UFZ entwickelt und ist unter der Internetseite https://www.ufz.de/index.php?de=38122 abrufbar.</p>

Verwendeter Begriff	Definition
TU	Mit der Toxic Unit (Toxische Einheit) kann die Toxizität einer Wasserprobe abgeschätzt werden und dient somit als Maßstab für die Belastung mit anthropogenen Substanzen. Mittels Literaturwerten von akuten Toxizitätstests und gemessenen Konzentrationen kann errechnet werden, wie toxisch bzw. giftig eine gefundene Substanz ist und wie belastet somit eine Messstelle ist (Kapitel 2.6).
UQN	Umweltqualitätsnormen nach Richtlinie 2008/105/EG geben die Konzentration von bestimmten Schadstoffen an, welche für einen guten chemischen Zustand nicht überschritten werden darf. Wird für ein Stoff die UQN überschritten, müssen Maßnahmen zur Reduzierung des Eintrags ergriffen werden. Dabei wird zwischen JD-UQN (Jahresdurchschnitt-UQN) und ZHK-UQN (Zugelassene Höchstkonzentration-UQN) unterschieden.
RAK	Die Regulatorische Akzeptable Konzentration wird im Rahmen des Zulassungsverfahrens eines Pflanzenschutzmittels abgeleitet. Aus Effektkonzentrationen von Stellvertreterorganismen in Laborstudien und EU-weit abgestimmten Sicherheitsfaktoren wird die maximale regulatorisch akzeptable Konzentration für jeden Wirkstoff im Gewässer berechnet (siehe Anhang A.2)
PEC	Predicted Environmental Concentration. Die im Rahmen des Zulassungsverfahrens vorhergesagte erwartbare Konzentration des Wirkstoffs, die nach Anwendung eines Pflanzenschutzmittels in die Umwelt freigesetzt wird. Mithilfe von Simulationsmodellen wird für jede Verwendung prospektiv abgeschätzt, welche Konzentration des Wirkstoffs in angrenzende Gewässer zu erwarten ist. Grundlage sind Expositionsszenarien, die realistische Bedingungen bei der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln abbilden sollen.

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
ASAM	UFZ-Department Aquatische Ökosystemanalyse und Management
BG / LOQ	Bestimmungsgrenze (engl. Limit of Quantification)
CC	Chemcatcher®
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff (engl. Dissolved organic carbon)
DWD	Deutscher Wetterdienst
EPT	Gruppe von allgemein empfindlichen Arten: Ephemeroptera, Plecoptera und Trichoptera
FuE-Vorhaben	Forschungs- und Entwicklungsvorhaben
GC	Gaschromatographie
HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie
IPS	Index of pollution sensitivity
KgM	Kleingewässermonitoring, siehe Glossar
LC	Flüssigchromatographie
LC ₅₀	Letale Konzentration, bei denen 50 % der Organismen sterben
MDL	Method detection limit (Methodenbestimmungsgrenze nach US EPA)
MEC	Gemessene Umweltkonzentration (engl. Measured Environmental Concentration)
MS	Massenspektrometrie
MST	Messstelle
MZB	Makrozoobenthos
NWG / LOD	Nachweisgrenze (engl. Limit of Detection)
NAP	Nationaler Aktionsplan zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln, siehe Glossar
OGewV	Verordnung zum Schutz von Oberflächengewässern – Oberflächengewässerverordnung vom 20. Juli 2016 (BGBl. I S. 1373)
OTU	Operational Taxonomic Units
PES	Polyethersulfon
PEC	Predicted Environmental Concentration, siehe Glossar
PFC	Per- und Polyfluorite Chemikalien
PFM	passiver Fließgeschwindigkeits-Monitor
PRC	dotierte Referenzsubstanz (engl. Performance Reference Compound)
PSM	Pflanzenschutzmittel – kommerziell erhältliches Produkt, das in der Landwirtschaft zum Einsatz kommt
PTFE	Polytetrafluorethylen
RAK	Regulatorisch Akzeptable Konzentration, siehe Glossar

Abkürzung	Bedeutung
RMM	Risikominderungsmaßnahme
REF	relativer Anreicherungsfaktor (engl. Relative Enrichment Factor)
SI	Saprobienindex
SPEAR _{pesticides}	Species At Risk, Index speziell zur Indikation von PSM-Belastungen
SS	Sorb-Star®
TN	Total Nitrogen, Gesamtstickstoff
TP	Total Phosphate, Gesamtphosphat
TU	Toxic Unit
UBA	Umweltbundesamt, www.uba.de
UFZ	Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung, www.ufz.de
UQN / EQS	Umweltqualitätsnorm / Environmental Quality Standard, siehe Glossar
WFR	Wiederfindungsrate
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie – Richtlinie 2000/60/EG

Zusammenfassung

1. Ausgangssituation und Ziele

Pflanzenschutzmittel (PSM) werden zur Bekämpfung von Schadorganismen wie Insekten, Pilze und Unkräuter großflächig auf landwirtschaftlich genutzten Flächen ausgebracht, um den Ertrag der Kulturpflanzen zu sichern. Hierbei treten Einträge von PSM in angrenzende Gewässer auf, insbesondere durch Oberflächenabfluss in Folge von Regenereignissen, aber auch über Drainagen- und Hofabläufe sowie via Abdrift während der Applikation. Entsprechend wurden Schädigungen von aquatischen Gemeinschaften bereits mehrfach dokumentiert (Liess und Schulz 1999; Liess und Von der Ohe 2005; Schäfer et al. 2012; Beketov et al. 2013; Hunt et al. 2017; Münze et al. 2017; Knillmann et al. 2018; Reiber et al. 2020). PSM-Rückstände tragen zum Nichterreichen des guten ökologischen Zustands nach Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) bei.

PSM und ihre Wirkstoffe durchlaufen vor ihrer Anwendung ein Zulassungsverfahren, um Schädigungen von Nicht-Ziel-Organismen, Populationen und Gemeinschaften zu minimieren. Die Umweltrisikobewertung von PSM, durchgeführt vom Umweltbundesamt (UBA), erfolgt dabei immer für jede beantragte Verwendung gegen einen bestimmten Schadorganismus. Dabei werden die in einer Kultur bestimmte Aufwandmenge, der Zeitpunkt der Anwendung und das Entwicklungsstadium der Kulturpflanze einbezogen. Um eine Risikobewertung vorzunehmen werden zum einen zu erwartende Konzentrationen in Gewässern und zum anderen mögliche Auswirkungen auf Gewässerorganismen abgeschätzt.

Die über die Eintrittspfade Oberflächenabschluss, Abdrift oder Drainage zu erwartenden Wirkstoff-Konzentrationen in Gewässern werden mithilfe von Simulationsmodellen für jede definierte Verwendung abgeschätzt. Ziel ist durch diese Expositionsszenarien die zu erwartende Umweltexposition (predicted environmental concentration, PEC) vorherzusagen. Die ökologische Wirkung der Exposition wird aus Laborstudien sowie höherstufigen Testsystemen und Modellen ermittelt. Mithilfe von EU-weiten Sicherheitsfaktoren werden dann für jeden PSM-Wirkstoff die maximale regulatorische Konzentration (RAK) bestimmt (EFSA 2013). Liegt die Expositionsvorhersage über der regulatorisch akzeptablen Konzentration ($PEC > RAK$) müssen für eine Zulassung geeignete Risikominderungsmaßnahmen (RMM) getroffen werden, die die zu erwartende Exposition soweit verringert, dass sie unterhalb des RAK liegen ($PEC + RMM < RAK$). Ist eine Expositionsminderung auf diese Weise nicht möglich, kann die Verwendung des PSM nicht zugelassen werden (EFSA 2013).

Trotz eines umfangreichen Zulassungsverfahrens bleiben Unsicherheiten in der Risikobewertung bestehen (z. B. keine Berücksichtigung der Anwesenheit von PSM-Mischungen in der Umwelt, unzureichende Expositionsmodellierung oder eine unzureichende Erfassung der ökologischen Effekte; z. B. Brühl und Zaller 2019; Müller und Hitzfeld 2020; Topping et al. 2020). Um die Auswirkungen des Pflanzenschutzmitteleinsatzes europaweit zu verringern, verpflichtet die Pflanzenschutz-Rahmenrichtlinie (Richtlinie 2009/128/EG) die Mitgliedstaaten, neben dem behördlichen Zulassungsverfahren für PSM, zusätzliche Maßnahmen zur Risikominderung zu ergreifen. In nationalen Aktionsplänen sollen diese Maßnahmen mit quantitativen Zielvorgaben und konkreten Zeitplänen unterlegt werden. Fortschritte, die bei der Risikoreduzierung erzielt werden, sind anhand geeigneter Indikatoren zu messen und zu berichten. Der deutsche Nationale Aktionsplan zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) wurde 2013 verabschiedet (BMEL 2013). Für Kleingewässer in der Agrarlandschaft formuliert der NAP für das Jahr 2023 das Qualitätsziel, dass „[...] 99 % der Proben eines Jahres aus ereignisbezogenem Monitoring (Peakkonzentration) die regulatorisch akzeptable Konzentration (RAK) nicht überschreiten“ soll (NAP Indikator 4). Weiterhin wurde im NAP festgelegt, den

Belastungszustand von Kleingewässern in der Agrarlandschaft bis 2018 mit einem bundesweiten repräsentativen Monitoring zu erfassen. Bund und Länder wurden beauftragt, ein geeignetes Monitoringkonzept zu erarbeiten und dieses umzusetzen (NAP Maßnahme 6.8.2).

Dafür wurde in einem ersten Forschungsvorhaben (TV 1: FKZ 3714674041, Brinke et al. 2017) geprüft, inwieweit sich der Belastungszustand von kleinen Gewässern in der Agrarlandschaft anhand der durch die Bundesländer erhobenen Monitoringdaten gemäß WRRL repräsentativ beschreiben lässt. Die Bestandsaufnahme auf Basis der durch die Länder in den Jahren 2005 bis 2015 erhobenen Monitoringdaten in Gewässern mit Einzugsgebietsgrößen bis 100 km² hat unter anderem gezeigt, dass Messstellen an kleinen Gewässern im direkten Einflussbereich von landwirtschaftlichen Flächen unterrepräsentiert sind. Zudem liegen nahezu keine ereignisbezogenen PSM-Messwerte z. B. nach Niederschlag vor, die eine Überprüfung der Annahmen im Rahmen der prospektiven Risikobewertung erlauben. Basierend auf den Erkenntnissen der Bestandsaufnahme wurde im Austausch mit den Bundesländern die Konzeption für ein repräsentatives Monitoring kleiner Gewässer in der Agrarlandschaft erstellt (TV 2: FKZ 3714674042, Wick et al. 2019). Eine den Terminvorgaben im NAP entsprechende Umsetzung des Monitoringkonzepts durch die Bundesländer konnte mit Verweis auf den hohen Personalaufwand für die bundesweiten ereignisbezogenen Probenahmen, den Aufwand für einheitliche chemische Analysen sowie für das Zusammenführen von chemischem und biologischem Monitoring nicht durchgeführt werden. Im vorliegenden dritten Forschungsvorhaben (FKZ 3717634030) erfolgte deshalb eine beispielhafte Umsetzung des Monitoringkonzepts unter Beteiligung der Bundesländer. Bei der Umsetzung waren aufgrund eingeschränkter Kapazitäten der Bundesländer geringfügige Abweichungen zum Konzept nach TV 2 erforderlich.

Die Zielstellungen der vorliegenden Pilotstudie sind:

- ▶ den Belastungszustand von Kleingewässern mit PSM zu bewerten und die Relevanz der PSM-Belastung für den ökologischen Zustand zu quantifizieren.
- ▶ zu überprüfen, inwiefern das in der Zulassung angestrebte Schutzniveau erreicht wird.
- ▶ eine Datenbasis zu schaffen, die eine Überprüfung der Annahmen und Qualität der Risikobewertung und Risikomanagement ermöglicht.
- ▶ die Umsetzbarkeit/Praktikabilität des Monitoringkonzepts zu erproben.

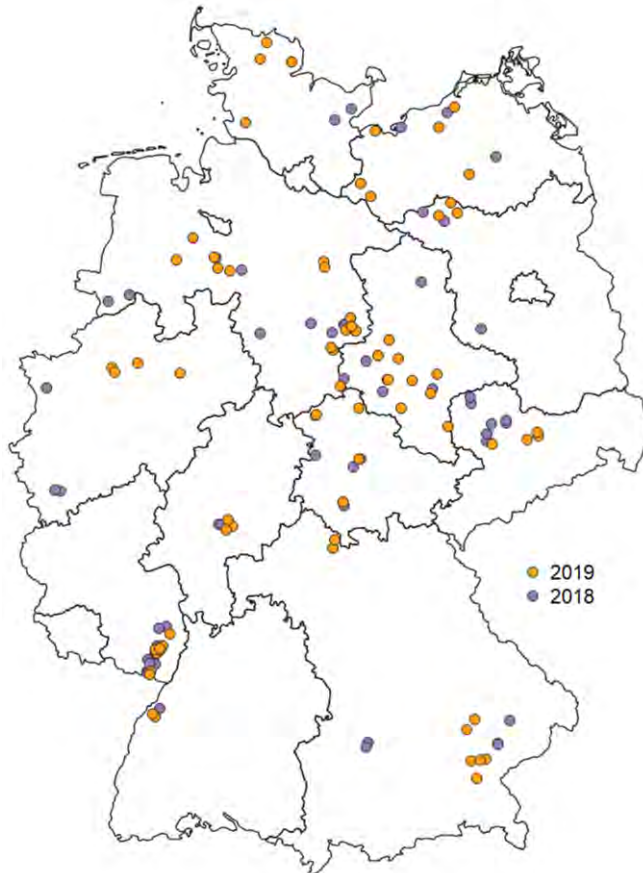
2. Umsetzung des Monitorings

Die durch das Umweltbundesamt beauftragte Pilotstudie Kleingewässermonitoring (KgM) wurde federführend vom Department System-Ökotoxikologie des Helmholtz-Zentrums für Umweltforschung – UFZ durchgeführt und vom Helmholtz-Zentrum und dem Umweltbundesamt finanziert. Es erfolgte weiterhin eine Zusammenarbeit mit Forschungsgruppen der Universität Koblenz-Landau, weiteren UFZ-Departments (Analytik, Wirkungsorientierte Analytik, Bioanalytische Ökotoxikologie und Ökologische Chemie) und den Bundesländern (siehe Tabelle 2 in Kapitel 1.2). Die Durchführung des Monitorings orientierte sich weitestgehend an den Empfehlungen des Konzepts im TV 2 (Wick et al. 2019) sowie den umfangreichen Erfahrungen des Departments System-Ökotoxikologie mit derartigen Untersuchungen. In der Pilotstudie wurden insgesamt 124 unterschiedliche Fließgewässerabschnitte im agrargeprägten Raum

Deutschlands untersucht (Abbildung 1). Die zwei durchgeführten Freilandkampagnen fanden in den Jahren 2018 und 2019, jeweils von Anfang April bis Anfang Juli, statt. Jedes Jahr wurden 70 Fließgewässerabschnitte untersucht, davon wurden 16 Fließgewässerabschnitte in beiden Jahren beprobt (insgesamt 140 Messstellen in beiden Jahren, jedoch 124 unterschiedliche Messstellen). Die für PSM relevanten Probenahmezeiträume wurden im Monitoringkonzept TV 2 (Wick et al. 2019) erarbeitet. Eine, wie im Konzept vorgeschlagene, Beprobung im Herbst konnte aufgrund limitierter Mittel im Rahmen der Pilotstudie nicht umgesetzt werden. Daher kann eine Bewertung speziell für Herbizide und Fungizide im Applikationszeitraum Herbst nicht vorgenommen werden.

Die Auswahl der Messstellen wurde basierend auf einer Vorauswahl von Bundesländervertretern der zuständigen Bundesländer-Behörden getroffen. Die Kriterien für eine Auswahl entsprechen weitestgehend dem in den Vorgängerprojekten erarbeiteten Monitoringkonzept (Wick et al. 2019). Sie umfassten die Größe des Einzugsgebiets, welches für den Großteil der Gewässer nicht größer als 30 km² sein sollte, einen Mindestanteil landwirtschaftlich genutzter Flächen im Einzugsgebiet (> 40 %), ein möglichst geringer urbaner Flächenanteil im Einzugsgebiet (< 5 %) und soweit im Vorfeld recherchierbar ein Ausschluss von gewässeraufwärts gelegenen Kläranlagen sowie eine Telekommunikationsverbindung für die automatischen Probenehmer. Die insgesamt 140 untersuchten Messstellen (16 in beiden Jahren) wurden nach ihrem landwirtschaftlich genutzten Anteil im Einzugsgebiet in sogenannte landwirtschaftliche Messstellen und nicht-landwirtschaftliche Messstellen eingeteilt. Die Einteilung der Messstellen unterscheidet sich dabei geringfügig zwischen der chemischen und biologischen Auswertung. Für die Auswertung der chemischen Daten wurde die ursprüngliche Einteilung nach dem Konzept (Wick et al. 2019) von 40 % landwirtschaftlichen Anteil im Einzugsgebiet verwendet, weshalb hier 105 Messstellen (85 %) zu den landwirtschaftlichen Messstellen zählen (19 nicht-landwirtschaftlichen Messstellen, 15 %). Nach Herabsetzen des landwirtschaftlichen Flächenanteils im Einzugsgebiet einer Messstelle auf 20 % als Kriterium zur Messstellenklassifikation, zählen in den invertierten-basierten, biologischen Auswertungen 103 Messstellen (83 %) zu den landwirtschaftlichen Messstellen und 21 (17 %) zu den nicht-landwirtschaftlichen Messstellen (siehe Erklärung im Kapitel 2.1).

Abbildung 1: Verteilung der 124 unterschiedlichen Probenahmestandorte während der zweijährigen Untersuchungen in der Pilotphase Kleingewässermonitoring 2018 und 2019. Farbcodierung entspricht den beiden Jahren der Probenahme. 16 Messstellen wurden in beiden Jahren beprobt (darunter landwirtschaftliche sowie nicht-landwirtschaftliche Messstellen).



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

Neben biologischen Endpunkten (Invertebratengemeinschaft, Phytogemeinschaft, Ökosystemfunktion) wurden viele abiotische Umweltparameter an allen untersuchten Fließgewässerabschnitten aufgenommen (PSM-Belastung während Niedrigwasser und Regenereignissen, physikochemische Parameter, urbane Belastungsparameter, Gewässerstrukturparameter sowie Landschaftsparameter). Durch diesen Umfang an Untersuchungen an einer großen Anzahl von deutschlandweiten Messstellen im selben Zeitraum konnte ein repräsentativer und konsistenter Datensatz zur Beschreibung des Belastungszustands generiert werden (Kapitel 2.1.2).

3. Methoden

a) Probenahme zur PSM-Untersuchung

Zur Aufnahme des chemischen Belastungszustands der Gewässer wurden an allen Fließgewässerabschnitten regelmäßig über den Probenahmezeitraum verteilt (dreiwöchiger Zyklus) Schöpfproben genommen. Weiterhin wurde an den landwirtschaftlichen Messstellen ein ereignisgesteuerter, automatischer Probennehmer verwendet, um nach Niederschlägen

Wasserproben über ein definiertes Zeitintervall zu nehmen (Abbildung 2; siehe auch Kapitel 2.4). Veröffentlichte Studien zeigten bereits, dass vergleichbare Probenehmer geeignet sind, die kurzfristige Maximalbelastung von niederschlagsinduzierten Einträgen anzuzeigen (Liess et al. 1999). Bei den verwendeten Probenehmern wurde ein Wasserpegelanstieg von im Mittel 5 cm (angepasst an das Gewässerprofil) als Auslöseschwelle für die Regenereignisproben festgesetzt. Mit Start der automatischen Probenahme wurde eine SMS an den Abholer versandt und die Probe bis zur Abholung auf 5°C gekühlt.

Abbildung 2: Automatischer Probenehmer am Fließgewässer installiert.



Quelle: eigenes Foto, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

Die Schöpf- und Ereignisproben wurden in einer Target-Analyse durch das UFZ-Department Analytik auf ein im Konzept festgelegtes Stoffspektrum (Wick et al. 2019) auf PSM-Wirkstoffe und Metabolite analysiert. Für die Bestimmung dieser 86 PSM-Wirkstoffe sowie 44 Metabolite wurden die filtrierte, direkt injizierte Wasserproben mittels Flüssigkeitschromatographie mit Massenspektrometrie (LC-MS/MS) auf polare PSM-Wirkstoffe untersucht (siehe Kapitel 2.5.1). Zudem wurde vom UFZ-Department Wirkungsorientierte Analytik eine Screening-Analyse durchgeführt, innerhalb derer ebenfalls PSM-Wirkstoffe, organische Schadstoffe, Pharmazeutika, Abwassermarker sowie weitere typische Chemikalien anthropogenen Ursprungs analysiert wurden. Die Wasserproben wurden auf insgesamt 385 Substanzen vorrangig urbanen Ursprungs untersucht, wobei mittels einer hochauflösenden Flüssigkeitschromatographie mit Massenspektrometrie (LC-HRMS) die Stoffe quantifiziert wurde (siehe Kapitel 2.5.5). Die Analyse der Schwebstoffproben wurde ebenfalls durch das UFZ-Department Wirkungsorientierte Analytik durchgeführt (Kapitel 2.5.4).

Erweitert wurden die chemischen Untersuchungen durch den Einsatz von Passivsammlern in der Wasserphase (Kapitel 2.4.3). Die Passivsammler wurden im dreiwöchigen Rhythmus an

jeder Messstelle ausgetauscht und ermöglichten die Erfassung der zeitlich gemittelten Konzentration von PSM-Wirkstoffen über diesen Zeitraum. Es wurden zwei verschiedene Arten von Passivsammlern verwendet. Zum einen wurde der Chemcatcher® (CC) genutzt, der polare PSM-Wirkstoffe und Metabolite anreichert. Die enthaltenen Stoffe in den CC wurden vom UFZ-Department Analytik extrahiert und mittels HPLC-MS/MS quantifiziert. Das Auftreten von unpolaren PSM-Wirkstoffen wurde mittels Sorb-Stars® (SS) erfasst, die nach Thermodesorption mit GC-MS/MS analysiert wurden (UFZ-Departments Ökologische Chemie und Analytische Umweltchemie).

b) Effektanalyse mittels biologischer Parameter

Im Juni des jeweiligen Beprobungsjahres wurde gemäß standardisierter Methoden nach Meier et al. (2006) und somit analog zum Vorgehen nach WRRL die Invertebratengemeinschaft (Makrozoobenthos, MZB) aller Messstellen beprobt. Nach der Bestimmung der Artenzusammensetzung im Labor wurden verschiedene Indikatorsysteme herangezogen, um den biologischen Zustand der Gewässer zu beurteilen (Kapitel 2.7). Die in der WRRL implementierten Indikatorsysteme spiegeln die Effekte von PSM-Wirkungen (SPEAR_{pesticides} Index), allgemeine morphologische Degradation der Fließgewässer (Fauna-Index), Sauerstoffdefizite (Saprobienindex) sowie allgemeine, weitere Stressoren (%EPT, Anteil an Ephemeroptera, Plecoptera, Trichoptera) wider, so dass ein breites Spektrum der Wirkung abiotischer Stressoren abgebildet wird. Die Einordnung in die Zustandsklassen nach WRRL erfolgte mittels der ASTERICS-Software.

Um weitere ökologische Auswirkungen zu untersuchen, wurden an einigen Messstellen Biofilmproben von im Gewässer natürlich befindlichen Steinen gesammelt. Durch die Analyse der Diatomeengemeinschaft und Algengemeinschaft konnten biozönotische Veränderungen durch Schadstoffe diagnostiziert werden (Kapitel 2.9).

Einen weiteren biologischen Endpunkt, um das toxische Wirkungspotential der Wasserproben zu untersuchen, bildeten adaptierte Biotests aus der Abwasserüberwachung (Kapitel 2.8). Die durchgeführten Labortests mit Algen (*Scenedesmus vacuolatus*), Wasserflöhen (*Daphnia magna*) und Fischembryonen (*Danio rerio*) dienten der Feststellung toxischer Effekte auf verschiedenen trophischen Ebenen. Zudem konnten Algentests und die Analyse von Mikrophytobenthos die Toxizität von Herbiziden abbilden und somit belastete Kleingewässer identifizieren.

Blatttaschen wurden einmal pro Beprobungsjahr von Ende Mai bis Mitte Juni an den untersuchten Messstellen ausgebracht, um die Ökosystemfunktion des mikrobiellen Laubabbaus zu untersuchen (Kapitel 2.10). Dazu wurden getrocknete Erlenblätter in Beuteln mit einer Maschenweite von 0,5 mm für etwa drei Wochen in die Fließgewässer eingebracht. Die Quantifizierung des Gewichtsverlustes der Blatttaschen sollte Aufschluss über den Einfluss von chemischen und abiotischen Stressoren auf die Ökosystemfunktion des Blattabbaus geben.

Die Toxizität der in den Kleingewässern gefundenen PSM-Rückstände und anderer Schadstoffe wurde mit dem Konzept der Toxic Units (TU) abgeschätzt. Die TU gibt die Toxizität einer Substanz in Bezug auf die akute LC₅₀ (Letale Konzentration, bei der 50 % der Versuchstiere sterben) eines Standard-Testorganismus an. Hierfür wird eine gemessene Konzentration einer Substanz mit der bekannten Effektkonzentration der sensitivsten Testorganismen (z. B. *Daphnia magna* oder *Chironomus spec.*) verglichen (Sprague 1970, erweitert auf den TU_{max} durch Liess und Von der Ohe 2005; Kapitel 2.6).

Die Quantifizierung der ökologischen Auswirkungen von PSM-Wirkstoffen auf den Zustand der Kleingewässer erfolgte durch einfache und multiple lineare Regressionen sowie weiteren

Auswertungsmethoden, wie z. B. einer Bootstrap-Analyse. Hierdurch konnten die untersuchten biologischen Endpunkte (z. B. MZB-Indizes, Diatomeengemeinschaft, Blattabbau) mit den PSM-Belastungen sowie den nachfolgend aufgeführten abiotischen Umweltparametern in Verbindung gebracht werden (Details siehe im weiteren Verlauf).

c) Abiotische Umweltparameter

An den Fließgewässerabschnitten wurde eine Vielzahl abiotischer Wasserparameter sowie Landschaftsparameter aufgenommen (Kapitel 2.1 und 2.11). In regelmäßigen Abständen und während Regenereignissen wurde die Nährstoffkonzentration bestimmt. Im dreiwöchigen Rhythmus wurden die Fließgeschwindigkeit, die Breite und Tiefe des Gewässers und der pH-Wert aufgenommen. Zur kontinuierlichen Aufnahme von Wasserstand, Wassertemperatur, Leitfähigkeit und Sauerstoffkonzentration wurden Multiparameter-Sonden in die Gewässer eingesetzt. Einmal im Jahr erfolgte die Aufnahme der Gewässerstrukturgüte der Messstelle sowie die Landnutzung mit Bestimmung der Anbaukulturen in einem 3-km Pufferbereich oberhalb der Messstellen, welcher sich 500 m links und rechts vom Gewässer erstreckte.

4. Ergebnisse

a) Chemischer Zustand

Pflanzenschutzmittel

Mittels der Target-Analyse wurden in Ereignisproben im Durchschnitt 31 verschiedene PSM-Wirkstoffe (Minimum=1 und Maximum=58) und 11 Metabolite (Minimum=0 und Maximum=23) oberhalb der Nachweisgrenze identifiziert. In den Schöpfproben wurden durchschnittlich 17 PSM-Wirkstoffe (Minimum=0 und Maximum=52) und 10 Metabolite (Minimum=0 und Maximum=24) nachgewiesen. Die höhere Belastung der Ereignisproben mit PSM-Wirkstoffen zeigte sich auch beim Vergleich der mittleren Konzentrationen, der Median liegt bei ereignisbezogener Probenahme bei 0,7 µg/L, im Gegensatz zu 0,08 µg/L in den Schöpfproben und damit um etwa Faktor 10 höher.

An den landwirtschaftlichen Messstellen (Definition siehe Kapitel 2.1) zeigte sich bei einem Vergleich der Einzelstoffe zwischen den Ereignis- und Schöpfproben (Kapitel 3.1.1), dass auch die 75 %-Perzentile der Ereignisproben der Stoffe Azoxytobin, 2,4-D, Flufenacet, MCPA, Nicosulfuron, S-Metolachlor, Terbuthylazin, Dimethenamid, Metazachlor und Thiacloprid während eines Regenereignisses um den Faktor 10 über denen der Schöpfproben liegen. Bei diesen Stoffen kann davon ausgegangen werden, dass Konzentrationsspitzen durch Schöpfproben besonders stark unterschätzt werden. Bei den Metaboliten gibt es kein vergleichbares Muster in Bezug auf die Probenahme-Methode. Die Metabolite Desethyl-2-hydroxy-terbuthylazin, Desaminometamitron und Azoxytobinsäure zeigten bei den Ereignisproben stark erhöhte Konzentrationen, während andere Transformationsprodukte zum Zeitpunkt eines Regenereignisses in den Fließgewässern in geringeren Konzentrationen auftraten. Desethyl-2-hydroxy-terbuthylazin tritt in 90 % aller Proben auf und zeigte auch bei den Konzentrationen sehr hohe Werte im Vergleich zu anderen Metaboliten (75 %-Perzentil im hohen ng/L-Bereich).

An den 19 nicht-landwirtschaftlichen Messstellen (Definition siehe Kapitel 2.1) wurden in beiden Jahren ebenfalls PSM-Wirkstoffe nachgewiesen. Dabei lag der Median der summierten Gesamtkonzentration an PSM-Wirkstoffen pro Probe in den Ereignisproben um den Faktor 39 niedriger als bei den landwirtschaftlichen Messstellen. Auch der Konzentrationsunterschied zwischen Ereignis- und Schöpfproben war an den nicht-landwirtschaftlichen Messstellen deutlich weniger ausgeprägt. Von den 10 Stoffen mit den höchsten Konzentrationen (95 %-

Perzentil im oberen ng/L-Bereich) an nicht-landwirtschaftlichen Messstellen sind 6 bis 8 Metabolite. Solche Metabolite sind relativ langlebig und mobil und können somit über große Distanzen transportiert werden. Dieses veränderte Stoffspektrum lässt den Rückschluss zu, dass an den nicht-landwirtschaftlichen Messstellen, welche teilweise in der Agrarlandschaft liegen, jedoch keinen direkten Ackerbau im Einzugsgebiet aufweisen, trotzdem eine Belastung mit PSM-Wirkstoffen bzw. deren Metaboliten angenommen werden kann (Kapitel 3.1.1).

Die jeweils dreiwöchige Exposition der Chemcatcher-Passivsammler (CC) in 2018 ergaben für 53 der 91 analysierten polaren Wirkstoffe (und ihrer Metabolite) bei über 50 % aller Proben positive Befunde, d.h. Werte über der Nachweisgrenze. 25 Wirkstoffe und Metabolite wurden in 75 % aller Proben nachgewiesen. Hierzu zählen das Insektizid Imidacloprid, die Herbizide Flufenacet, Metazachlor, Terbutylazin, S-Metolachlor, die Fungizide Azoxystrobinsäure, Boscalid, Epoxiconazol, Fluxapyroxad, Tebuconazol und die Metabolite Thiacloprid-amid, Metazachlor-ESA, Metolachlor-ESA, Terbutylazine-desethyl-2-hydroxy und Prothioconazole-desthio. In der Pilotphase bestätigte sich die aus der Literatur bekannte erhöhte Nachweisstärke der CC-Passivsammler insbesondere gegenüber herkömmlichen periodischen Schöpfproben und zeigte die breite Basisbelastung der Kleingewässer, neben den kurzfristigen Anwendungsspitzen der PSM. Da auch der Abwasser-Marker Coffein 2018 in allen Proben nachgewiesen wurde, sowie die Arzneimittel-Wirkstoffe Diclofenac und Carbamazepin in 58 % bzw. 81 % und Benzotriazol sogar in 96 % aller CC-Proben, kann eine sehr weit verbreitete diffuse urbane Beeinflussung der Kleingewässer auch anhand der CC konstatiert werden. Zur Toxizität der urbanen Beeinflussung siehe Kapitel 3.1.4 (Bewertung der Toxizitätsdaten aus der Screening-Analytik).

Die Erfassung der unpolaren PSM-Wirkstoffe aus der Wasserphase erfolgte mit den gleichfalls über jeweils drei Wochen ausgebrachten Silikon-Passivsammlern Sorb-Stars® (SS). Der Wirkstoff Etofenprox aus der Gruppe der Pyrethroide konnten auf diesem Weg der Probenahme in 2018 in 17 % dieser Proben quantifiziert werden, Permethrin in 12 % und Bifenthrin in 7%. Weitere hydrophobe PSM-Wirkstoffe konnten auch in 18 bis 67 % der Proben quantifiziert werden. Der höchste Anteil betrifft Pendimethalin, aber auch Diflufenican, Trifloxystrobin und Prosulfocarb wurde in ca. 50 % der SS-Proben quantifiziert. Aus konventionellen Schöpfproben und ereignisbezogenen Proben können diese unpolaren Substanzen aufgrund der niedrigen Konzentration nur mit sehr hohem Aufwand erfasst werden, was im Rahmen der Pilotphase aus Kapazitätsgründen nicht erfolgte.

Überschreitungen der regulatorisch akzeptablen Konzentrationen (RAK-Werte)

Vergleicht man die mittels Target-Analyse gemessenen Wirkstoffkonzentrationen in den Wasserproben (Kapitel 3.1.1) mit den im Rahmen der Zulassung für jeden PSM-Wirkstoff festgelegten regulatorisch akzeptablen Konzentrationen, so lassen sich diejenigen Expositionssituationen (Proben, Eintragsereignisse bzw. Messstellen) identifizieren, für die allein basierend auf der Belastung mit Einzelstoffen schädliche Auswirkungen auf aquatische Organismen nicht ausgeschlossen werden können.

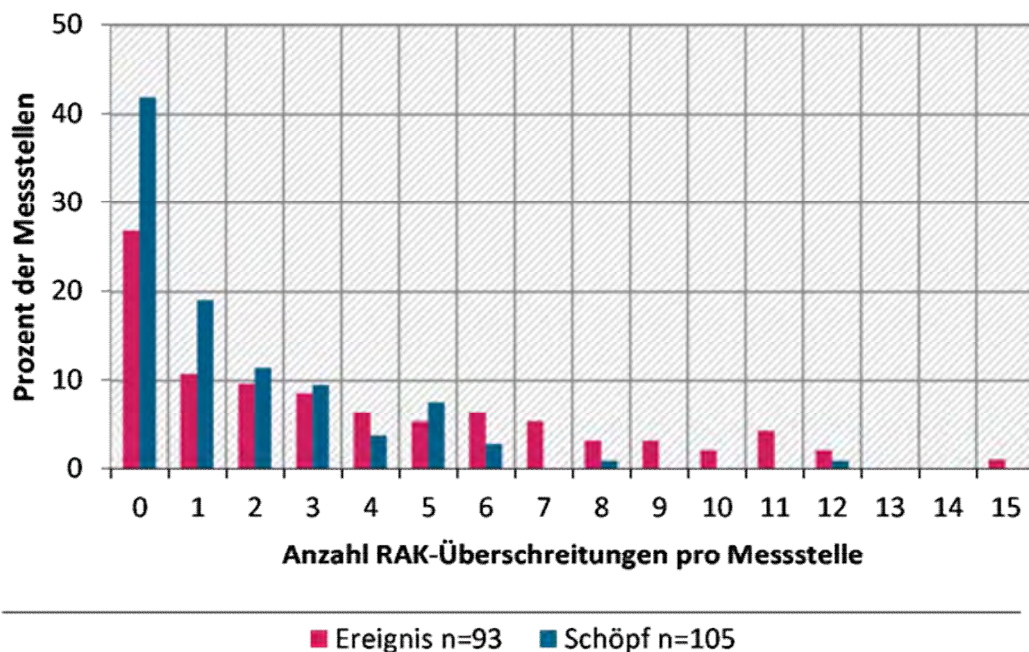
In den 335 ereignisbezogenen Proben an den landwirtschaftlichen Messstellen kam es zu insgesamt 448 RAK-Überschreitungen (im Mittel 1,34 Überschreitungen pro Probe) (Kapitel 3.1.1.2 ff). Bei 60 % (205 Proben) der ereignisbezogenen Proben traten Überschreitungen des RAK-Wertes mindestens eines Stoffes auf, bei etwa 30 % der Proben (102 Proben) wurden für zwei bis zu 17 Wirkstoffe die jeweiligen RAK-Werte überschritten. Nur 27 % der landwirtschaftlichen Messstellen (25 Messstellen) blieben in den Ereignisproben ohne RAK-

Überschreitung, während an 73% (58 Messstellen) eine und mehr RAK-Überschreitungen im Beprobungszeitraum auftraten (Abbildung 3).

In den 551 Schöpfproben an landwirtschaftlichen Messstellen kam es zu insgesamt 204 RAK-Überschreitungen (im Mittel 0,37 Überschreitungen pro Probe). In 75 % der Proben (412 Proben) wurden keine Überschreitungen ermittelt, in den verbleibenden 25 % der Proben (139 Proben) wurden jeweils mindestens eine und bis zu 18 Stoffe gefunden, die die entsprechenden RAK-Werte überschritten. Bezogen auf die Messstellen war die Überschreitungshäufigkeit bei Schöpfprobenahme ebenfalls geringer als bei den Ereignisproben. An 42 % der landwirtschaftlichen Messstellen (44 Messstellen) wurde mit Schöpfproben keine RAK-Überschreitung ermittelt.

Auch an nicht-landwirtschaftlichen Messstellen konnten an 6 von 19 Messstellen vereinzelt RAK-Überschreitungen ermittelt werden. Die häufigsten RAK-Überschreitungen traten bei dem Wirkstoff Fipronil (6 % aller Schöpfproben) sowie den Stoffen der Gruppe der Neonicotinoide, insbesondere Imidacloprid (3 %) und Clothianidin (1 %), auf. An den landwirtschaftlichen Messstellen wurden neben diesen auch weitere Stoffe mit häufigen Überschreitungen des RAK-Wertes identifiziert. Hier überschritten neben Fipronil, Imidacloprid und Clothianidin auch die Wirkstoffe Thiachloprid, Methiocarb, Lenacil, Terbutylazin, Nicosulfuron, Thiamethoxam, Foramsulfuron und S-Metolachlor an mehr als 10 % der landwirtschaftlichen Messstellen in den ereignisbezogenen Probenahmen ihre RAK-Werte (Kapitel 3.1.1.2).

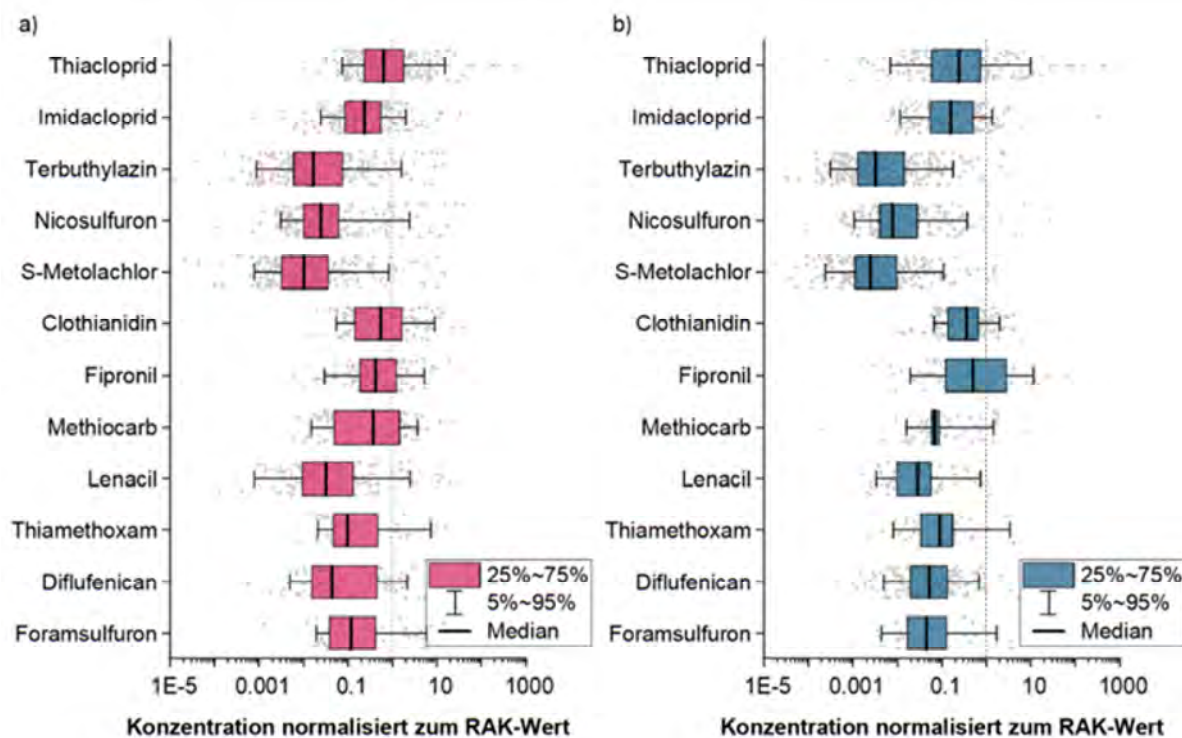
Abbildung 3: Häufigkeiten der RAK-Überschreitungen an den landwirtschaftlichen Messstellen (landwirtschaftlicher Anteil > 40 %) mit ereignisbezogener Probenahme (Anzahl landwirtschaftliche Messstellen mit ‚Ereignis‘: n=93) und mit Schöpfprobenahme (Anzahl landwirtschaftliche Messstellen mit ‚Schöpf‘: n=105).



Für einzelne Messstellen, die in 2018 und wiederholt in 2019 beprobt wurden, wurden die Befunde zusammengefasst. Jeweils eine Messstelle mit 20, 25, 32 und 45 (‚Ereignis‘) bzw. 16 und 20 (‚Schöpf‘) RAK-Überschreitungen sind aufgrund einer besseren Lesbarkeit in der Skala nicht angezeigt (Kapitel 3.1.1.2.2).
Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

Besonders die Insektizide Thiacloprid, Imidacloprid, Clothianidin und Fipronil, aber auch die Herbizide Terbuthylazin, Nicosulfuron und Lenacil zeigten vermehrt Überschreitungen ihres RAK-Wertes, der häufig um den Faktor 10, vereinzelt auch um den Faktor 100, überschritten wird (Abbildung 4).

Abbildung 4: RAK-normierte Konzentrationen für a) ereignisbezogene Proben (n=335) und b) Schöpfproben (n=551). Es sind nur landwirtschaftliche Messstellen (landwirtschaftlicher Anteil > 40 %) enthalten.



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

Zwei Drittel aller RAK-Überschreitungen wurden von Stoffen verursacht, die zum Zeitpunkt der Berichtveröffentlichung (2021) nicht mehr zugelassen sind. Hierzu zählen Thiacloprid, Clothianidin, Methiocarb, Fipronil, Imidacloprid, Thiamethoxam und Bromoxynil.

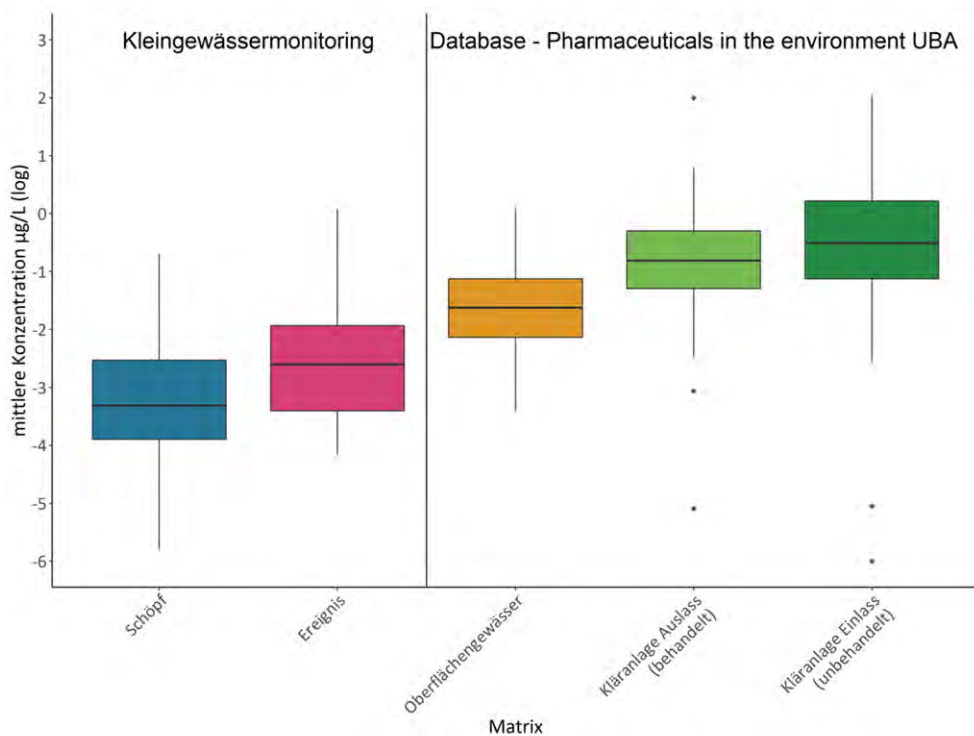
Ergebnisse der Screening-Analyse

In einer Screening-Analyse wurden die Wasserproben zusätzlich auf weitere 18 Stoffgruppen anthropogenen Ursprungs analysiert. Diese umfassen beispielsweise Pharmazeutika, Industriestoffe, Biozide, Gummizusätze, Korrosionsschutzmittel, Repellents, Bitterstoffe, Duftstoffe und Lösemittel (Analyse siehe Kapitel 2.5.5, Gruppeneinteilung siehe Kapitel 3.1.4). Auf Basis der vorliegenden Befunde aus 2018 zeigten sich für diese Stoffgruppen in den Ereignisproben im Durchschnitt um den Faktor 4 erhöhte Konzentrationen im Vergleich zu den Schöpfproben. Zudem wurden im Durchschnitt in den Ereignisproben drei Mal mehr Substanzen nachgewiesen. Die am häufigsten gemessenen urbane Substanzgruppen in den Ereignisproben waren, neben PSM-Wirkstoffe, Pharmazeutika mit durchschnittlich 21 Substanzen pro Probe und Industriestoffe mit durchschnittlich 10 Substanzen pro Probe (Schöpfprobe: Pharmazeutika 7 Substanzen, Industriestoffe 3 Substanzen). Durchschnittlich wurde in den Ereignisproben eine

Konzentration von 0,23 µg/L für Pharmazeutika (0,14 µg/L in den Schöpfproben) und 0,61 µg/L für Industriestoffe (0,34 µg/L in den Schöpfproben) gemessen.

Ein Vergleich der mittleren Konzentration der hier untersuchten 61 Pharmazeutika mit der Datenbank „Pharmaceuticals in the environment“ des Umweltbundesamtes (UBA 2019; Liste der ausgewählten Pharmazeutika siehe Anhang) zeigte, dass die mittlere Konzentration dieser Pharmazeutika in den Ereignisproben etwa um den Faktor 200 geringer ist (Abbildung 5). Aus der Literaturdatenbank des UBA wurden nur Daten verwendet die in Ost- und Westeuropa erhoben wurden. Die enthaltenen Gewässer umfassen allerdings auch deutlich größere Flüsse, bei denen im Oberlauf mehrere Kläranlagen einer höheren Größenklasse (>2) einleiten.

Abbildung 5: Vergleich der logarithmierten gemessenen mittleren Konzentration von 61 Pharmazeutika (aufgeteilt in Schöpf- und Ereignisproben) des Kleingewässermonitorings und der UBA-Datenbank (UBA 2019). Es werden nur Werte aus der UBA-Datenbank dargestellt, die in den Matrices Oberflächengewässer und Kläranlagen Ein- und Auslass beprobt wurden. Boden-, Grundwasser-, See- und Sedimentproben wurden nicht berücksichtigt.



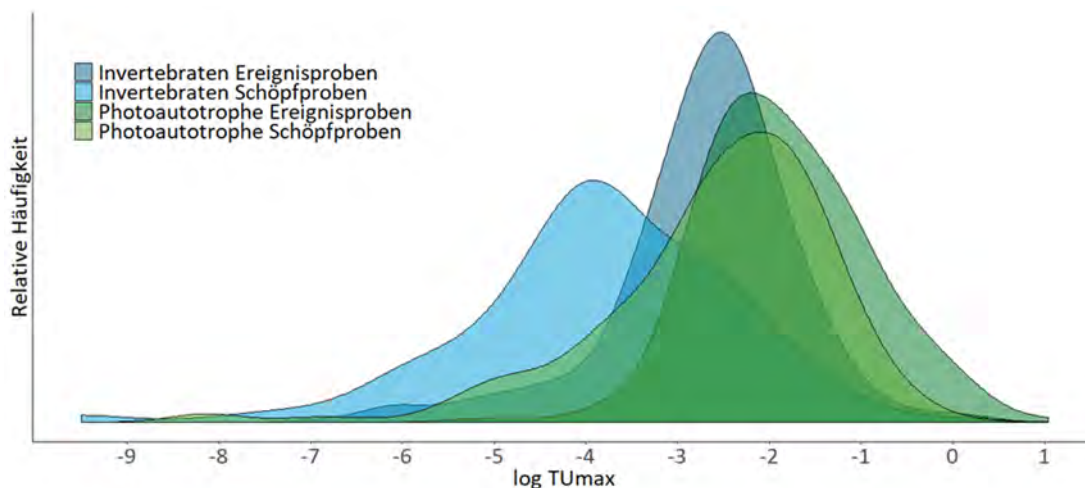
Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

Die 14 untersuchten Abwassermarker wurden an 74 % der untersuchten Messstellen nachgewiesen (Details siehe Kapitel 3.1.4). Die Abwassermarker stammen aus den Gruppen der Zuckerstoffe, Pharmazeutika und Korrosionsschutzmittel und zeigen aufgrund ihrer Verwendung bestimmte Quellen von häuslichem Abwasser an. Im Durchschnitt wurden in den Ereignisproben 8,7 und in den Schöpfproben 4,5 Abwassermarker gemessen. Das vermehrte Auftreten von Abwassermarkern und die erhöhte mittlere Konzentration von Abwassermarkern in den Ereignisproben um den Faktor 2,4 lässt auf einen erhöhten Eintrag von häuslichem Abwasser während Regenereignissen schließen. Das Verhältnis der Konzentration von abbaubaren zu persistenten Abwassermarkern zeigte, dass der relative Anteil von unbehandeltem Abwasser in den Ereignisproben um den Faktor 2 höher ist (Kapitel 3.1.4.1).

Abschätzung der PSM-Toxizität gegenüber bestimmten Organismengruppen

Da eine reine Konzentrationsangabe in Bezug auf die Wirkung einer Substanz auf bestimmte Organismen nicht aussagekräftig ist, wurde eine entsprechende toxische Wirkung der analysierten Substanzen basierend auf dem jeweiligen LC_{50} -Wert berechnet (Kapitel 2.6). Die anhand von Toxic Units (TU) ermittelten Belastungen reichten in den untersuchten Gewässerabschnitten sowohl für Invertebraten als auch für Photoautotrophe (Algen und aquatische Makrophyten) von gering bis sehr stark belastet ($\log TU < -6$ bis $\log TU 1$; Abbildung 6). In den Ereignisproben traten mehrere PSM-Wirkstoffe in einem Bereich von stark erhöhtem toxischem Druck auf ($\log TU_{\max}$ größer -2 , Konzentration entspricht Faktor 100 kleiner als der LC_{50} -Wert). Diese Toxizitätsschwelle für Invertebraten von einem $\log TU -2$ überschritten rund 20 % der Ereignisproben und 9 % der Schöpfproben. In Bezug auf Photoautotrophe überstiegen 55 % der Ereignisproben und 36 % der Schöpfproben diese Schwelle. Die Toxizität gegenüber Invertebraten durch PSM-Wirkstoffe konnte durch die ereignisgesteuerte Probenahme wesentlich besser erfasst werden (Kapitel 3.1.5). Die Auswirkungen auf die photoautotrophe Gemeinschaft werden in Kapitel 3.2.3 diskutiert.

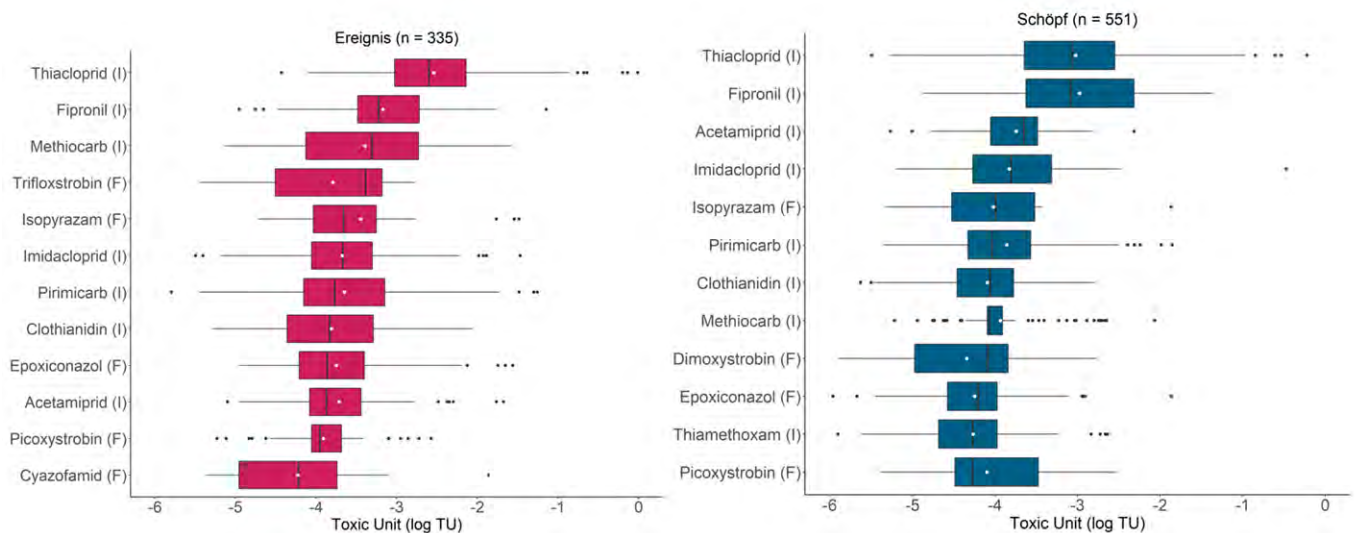
Abbildung 6: Toxizität in Form der TU, berechnet aus den Daten der Target-Analyse, der Schöpf- und Ereignisproben aller Messstellen für Invertebraten und photoautotrophe Organismen.



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

Die 12 toxischsten Wirkstoffe für Invertebraten an den landwirtschaftlichen Messstellen sind Insektizide und Fungizide (Abbildung 7). Die mittlere Toxizität gegenüber Invertebraten, dargestellt durch den TU des toxischsten Wirkstoffs Thiacloprid, liegt für die ereignisbezogenen Proben bei einem Median von $-2,6$ und bei den Schöpfproben bei etwa $-3,05$. Thiacloprid und Fipronil wurden unabhängig von der Probenahme-Methode mit der höchsten Toxizität vorgefunden. Die fünf Neonicotinoide Acetamiprid, Clothianidin, Imidacloprid, Thiacloprid und Thiamethoxam dominierten in der überwiegenden Mehrzahl der untersuchten Fließgewässerabschnitte die Toxizitäten gegenüber Invertebraten. Es wird gezeigt, dass neben den gemessenen erhöhten PSM-Konzentrationen auch die abgeschätzte Toxizität in den Ereignisproben höher ist als in den Schöpfproben.

Abbildung 7: Toxizitätsverteilung für die 12 Stoffe mit den höchsten Median-Toxizitäten für Invertebraten der ereignisbezogene Probenahme („Ereignis“, n=335) und für die Schöpfprobenahme („Schöpf“, n=551) an den landwirtschaftlichen Messstellen (landwirtschaftlicher Anteil > 20 %). Der Mittelwert wird durch den weißen Punkt und der Median durch den schwarzen, senkrechten Balken in den Boxplots angegeben.



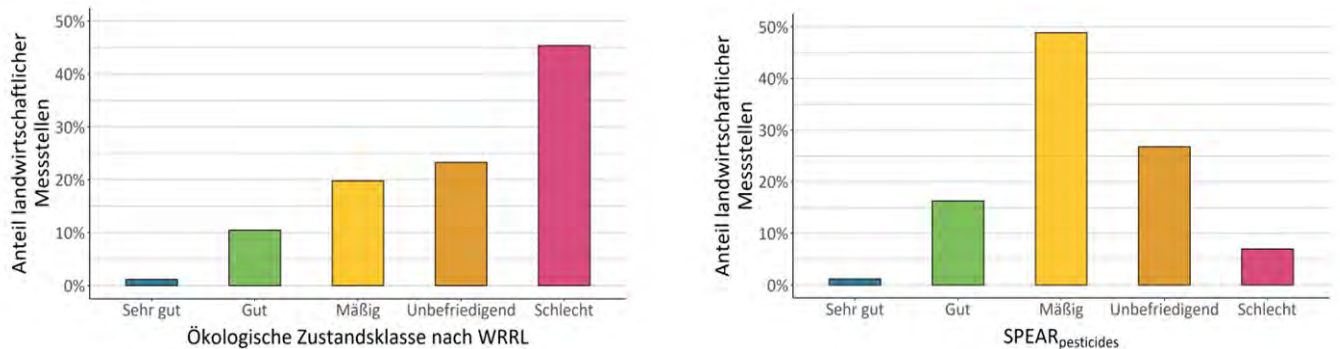
Hinter dem Wirkstoffnamen stehen in Klammern die zum jeweiligen Wirkstoff gehörige PSM-Kategorie: I: Insektizid, F: Fungizid. Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

Bezüglich der urbanen Belastung bzw. urbanen Toxizität gegenüber Invertebraten, welche für Substanzen aus urbanen Quellen errechnet wurde, können aufgrund der anhaltenden Auswertung der Screening-Ergebnisse nur Aussagen für 2018 getroffen werden. Es zeigte sich eindeutig, dass PSM-Wirkstoffe die Toxizität in den untersuchten Fließgewässern maßgeblich bestimmen und anthropogene Stoffe aus urbanen Quellen eine untergeordnete Rolle spielen (siehe hierfür Kapitel 3.1.5.1).

b) Ökologischer Zustand

Der ökologische Zustand der hierfür geeigneten Kleingewässerabschnitte (n=101, siehe Kapitel 2.7.7) wurde anhand der Zusammensetzung der Invertebratengemeinschaft gemäß WRRL ermittelt (Kapitel 3.2.1.5). Dafür wurden die Fließgewässerabschnitte in fünf ökologische Zustandsklassen von „sehr gut“ (I) bis „schlecht“ (V) eingeordnet. Insgesamt erreichten 88 % (n=71) der landwirtschaftlichen Messstellen (Definition siehe Kapitel 2.1) einen nur „mäßigen“ bis „schlechten“ ökologischen Zustand. Allein 45 % (n=39) der landwirtschaftlichen Kleingewässerabschnitte befinden sich in der ökologischen Zustandsklasse „schlecht“ (Abbildung 8). Wird der ökologische Zustand der Gewässer anhand des Indikators $SPEAR_{pesticides}$ zur Abschätzung des PSM-Einflusses ermittelt (NAP Indikator 23), liegen hier 83 % (n=71) der untersuchten landwirtschaftlichen Fließgewässerabschnitte im „mäßigen“ bis „schlechten“ Bereich (Kapitel 3.2.1.1), wobei im Gegensatz zur Einteilung nach WRRL der größte Anteil einen mäßigen Zustand aufweist.

Abbildung 8: Verteilung der fünf Zustandsklassen „sehr gut“ bis „schlecht“ der landwirtschaftlichen Messstellen (landwirtschaftlicher Anteil > 20 %) nach WRRL (links) und SPEAR_{pesticides} (rechts).



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

Die Belastungssituation der untersuchten Gewässer wird anhand der beiden Indikatorsysteme ASTERICS (gemäß WRRL) und SPEAR unterschiedlich eingeordnet. Zur Interpretation wurden die Ergebnisse der ökologischen Bewertungen des SPEAR_{pesticides}, %EPT, Deutschen Saprobienindex und Fauna-Index mit der ökologischen Zustandsklasse nach WRRL korreliert. Dieser Vergleich zeigte in einer linearen Regression den stärksten Zusammenhang zwischen dem Fauna-Index und der ökologischen Zustandsklasse (negativer Zusammenhang, adjusted $R^2=0,64$, $p < 0,001$; Kapitel 3.2.1.5). Dieser Zusammenhang kann darauf zurückgeführt werden, dass der Fauna-Index mit einer Gewichtung von 50 % in das multimetrische Modul „allgemeine Degradation“ eingeht (Meier et al. 2006) und unter anderem strukturelle Defizite anzeigen soll. Obwohl das Modul „allgemeine Degradation“ nur eins von drei Modulen (Gewässertypabhängig auch nur zwei Module) darstellt, die die ökologische Zustandsklasse bestimmen, scheint der Fauna-Index einen dominanten Einfluss auf das Gesamtergebnis der ökologischen Zustandsklasse zu haben. In der vorliegenden Untersuchung wurde gezeigt, dass der Fauna-Index mit keinem abiotischen Faktor im besonderen Maß korreliert (Kapitel 3.2.1.3). Somit erscheint eine starke Berücksichtigung des Fauna-Index auf die allgemeine Gewässerbewertung nicht sinnvoll.

Mittels einer multiplen linearen Regression wurde der Einfluss der erhobenen Umweltparameter, einschließlich PSM-Belastung, auf die abgeleiteten Indikatoren (SPEAR_{pesticides}, %EPT, Saprobienindex, Fauna-Index, Ökologische Zustandsklasse) der Invertebratengemeinschaft (siehe Kapitel 2.7) untersucht und die jeweils erklärte Varianz als Maß für den Zusammenhang ermittelt. Der relative erklärende Anteil jedes abiotischen Parameters auf den spezifischen biologischen Endpunktindikator wurde mit einer Bootstrap-Analyse ermittelt und ebenfalls durch das Bestimmtheitsmaß R^2 angegeben. Je nach Endpunktindikator ließen sich verschieden starke Zusammenhänge und verschiedene Stressorkombinationen identifizieren. Es wurde gezeigt, dass die PSM-Belastung (in Form der TU) als Hauptstressor anhand der größten erklärenden Varianz bei drei von fünf Indikatoren (SPEAR_{pesticides}: $R^2=0,34$; Deutscher Saprobienindex: $R^2=0,19$ und %EPT: $R^2=0,21$; siehe Kapitel 3.2.1) entscheidend war. Weitere für die Bioindikatoren relevante Stressoren stellten die Sauerstoffkonzentration, Gewässerstrukturgüte, Fließgeschwindigkeit, der Gesamtphosphorgehalt und der Anteil des Haltesubstrats in den Kleingewässern mit variierendem Einfluss dar. Der relative erklärende Anteil jedes Parameters war signifikant und bewegte sich zwischen einem R^2 von 0,03 bis 0,15 (Kapitel 3.2.1).

Für die Diatomeengemeinschaft deutet sich ein Zusammenhang von Gemeinschaftsstruktur und Herbizid-Exposition an (Kapitel 3.2.3). Ein Bioindikator für die PSM-Belastung muss allerdings für diese Organismengruppe noch entwickelt werden. Des Weiteren zeigen erste Ergebnisse, dass sich die genetische Analyse (Metabarcoding) eignet, um die biozönotische Struktur der Diatomeen zu charakterisieren. Eine weitergehende Auswertung muss hier jedoch noch erfolgen. Weiterhin ist es möglich, mit effekt-basierten Werkzeugen (hier exemplarisch dargestellt der Algentest) das biologische Wirkungspotential von Gewässerextrakten zu quantifizieren. Der klare Zusammenhang der Algentoxizität der Probenextrakte mit der errechneten Phytotoxizität (TU anhand LC_{50} -Werten für Algen und Makrophyten, siehe Kapitel 2.6) weist auf die Möglichkeit der organismen-basierten, bio-analytischen Methoden für die Bewertung von Belastungen mit PSM hin (Kapitel 3.2.3). Weiterhin war es möglich mithilfe von adaptierten Biotests stark belastete Messstellen zu identifizieren (Kapitel 3.2.2).

Die Ökosystemfunktion Blattabbau wurde durch die PSM-Toxizität nicht signifikant beeinflusst, obwohl die Pilzgemeinschaften an landwirtschaftlichen und nicht-landwirtschaftlichen Probestellen deutlich voneinander abwichen (Kapitel 3.2.4).

Eine Vielzahl biologischer Endpunkte wurde im Rahmen des Kleingewässermonitorings untersucht, wobei die Analyse der Makroinvertebratengemeinschaften im Fokus stand. Mithilfe verschiedener Indikatorsysteme wurde der ökologische Zustand der Kleingewässer ermittelt, unter anderen mit der in der WRRL implementierten ökologischen Zustandsklasse. Die Indikatoren $SPEAR_{pesticides}$ und %EPT spiegelten hierbei an den Kleingewässern die Belastung durch PSM-Wirkstoffe, bzw. den allgemeinen Belastungszustand durch alle untersuchten Stressoren am deutlichsten wider, wohingegen der ökologische Zustand nach WRRL-Berechnung in den hier untersuchten Fließgewässern nur einen geringen Zusammenhang zu den gemessenen Umweltstressoren aufwies.

5. Angemessenheit der regulatorischen Grenzwerte

Der ökologische Zustand eines Fließgewässerabschnitts im Zusammenhang mit dem gemessenen Faktor der RAK-Unter- bzw. Überschreitung ermöglicht eine Validierung dieser, in der PSM-Zulassung abgeleiteten, Effektschwellen (Kapitel 4). Der invertebratenbasierte $SPEAR_{pesticides}$ -Index kann hierbei als spezifischer Anzeiger für PSM-Effekte dienen. Fließgewässerabschnitte, an denen mindestens eine RAK-Überschreitung gemessen wurde ($n=75$, zweijährig beprobte Messstellen zusammengefasst), wiesen einen durchschnittlichen $SPEAR_{pesticides}$ -Wert von 0,44 („mäßig“) auf. An jenen Fließgewässerabschnitten, an denen die gemessenen Konzentrationen nur geringfügig unterhalb des RAK-Wertes lagen (Konzentrationen $> RAK/10$, $n=21$) wurde dennoch nur ein durchschnittlicher $SPEAR_{pesticides}$ -Wert von 0,6 beobachtet („gut“ bis „mäßig“). Waren die Konzentrationen noch geringer (Konzentrationen $\leq RAK/10$, $n=5$), so konnte hingegen ein $SPEAR_{pesticides}$ -Wert von 0,85 („sehr gut“) und somit ein deutlich verbesserter ökologischer Zustand nachgewiesen werden. Dies legt nahe, dass auch Konzentrationen unterhalb der bestehenden Grenzwerte zu messbaren ökologischen Effekten führen können. Eine konkrete Validierung einzelner RAK-Werte ist jedoch durch die im Feld immer parallel auftretenden Wirkstoffe nur sehr begrenzt möglich. Inwieweit diese Daten dennoch einen Hinweis auf die Protektivität der Grenzwerte liefern können steht noch zur Untersuchung aus.

6. Geplante detailliertere Datenanalyse

Die oben dargestellten Ergebnisse der Pilotstudie Kleingewässermonitoring zeigten eine deutliche Diskrepanz des angestrebten Schutzzieles in der Zulassung von PSM und des tatsächlichen Belastungszustandes der kleinen Gewässer in der Agrarlandschaft mit PSM-Rückständen. Mittels einer weitergehenden Analyse des in der Pilotphase des Kleingewässermonitorings erhobenen Datensatzes sollte es möglich sein, weitere Erkenntnisse und Rückschlüsse für regulatorische Konsequenzen zu ziehen. Daher ist ein Folgevorhaben (FKZ 3720674011) im Oktober 2020 gestartet, das bis Ende 2022 unter anderen Fragenstellungen zu folgenden Aspekten beleuchten soll:

- ▶ Expositionstreiber: Welche Faktoren in Bezug auf das Einzugsgebiet und die Anwendung von PSM beeinflussen die PSM-Exposition in kleinen Fließgewässern der Agrarlandschaft und in welchem Ausmaß?
- ▶ Effizienz von Risikominderungsmaßnahmen: Welche Maßnahmen auf Ebene der PSM-Anwendung und auf Landschaftsebene sind wie effektiv für eine Risikominderung des Eintrags und der ökologischen Effekte von PSM?
- ▶ PSM-spezifische Analysen: Welche Erkenntnisse lassen sich aus einer stoffspezifischen Analyse der Daten und der detaillierten Aufbereitung für ausgewählte Stoffe ziehen? Inwieweit führen die unterschiedlichen Analysen zu vergleichbaren Ergebnissen bzw. unterscheiden sich aus welchen Gründen?
- ▶ Expositionsprognose und reale Exposition: Welche Rückschlüsse auf Expositionsprognose und Effektivität von Risikomanagementmaßnahmen können aus dem Vergleich von vorhergesagter und gemessener Umweltkonzentration gezogen werden?
- ▶ Mischungstoxizität: Sind quantitative Aussagen zum zusätzlichen ökologischen Risiko der PSM-Mischungen in den Wasserproben möglich?

Darüber hinaus soll die Bearbeitung datenbezogener Anfragen der Akteure aus verschiedenen Gremien und Prozessen auf Bund- und Länderebene ermöglicht werden. Fragen an den Datensatz der Pilotstudie können formuliert und Antworten aus dem Vorhaben erhalten werden. Akteure können z. B. aus den NAP-Arbeitsgruppen, LAWA-Gremien und Arbeitsgruppen und dem wissenschaftlichen Beirat oder den beteiligten Länderbehörden des Kleingewässermonitorings stammen.

Einordnung der Ergebnisse der Pilotstudie durch das Umweltbundesamt

Von Kristina L. Hitzfeld, Alexandra Müller und Saskia Knillmann

Bevor in den folgenden Absätzen die Ergebnisse der Pilotstudie „Kleingewässermonitoring“ (KgM) aus Sicht des Umweltbundesamtes (UBA) eingeordnet werden, möchte das UBA dem Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung (UFZ) sowie allen beteiligten Partnern und Länderbehörden ausdrücklich danken, denn ohne deren Engagement und Einsatz hätte das KgM in 2018/2019 nicht realisiert werden können.

a) Zielsetzung des „Kleingewässermonitoring“

Im Rahmen der nationalen Zulassung von Pflanzenschutzmitteln (PSM) in Deutschland ist das UBA für die Umweltrisikobewertung zuständig. Gleichzeitig ist das UBA auf europäischer Ebene an den Genehmigungsverfahren für Wirkstoffe für PSM beteiligt. Laut der Verordnung über das Inverkehrbringen von PSM ((EG) 1107/2009) soll die Umweltrisikobewertung von PSM gewährleisten, dass die Verwendung des PSM „keine unannehmbaren Auswirkungen auf die Umwelt haben“. Diesem Anspruch gerecht zu werden und gleichzeitig ausreichend zugelassene PSM für die Landwirtschaft verfügbar zu haben, hat dazu geführt, dass die Bewertungsverfahren für Exposition und Wirkung im Rahmen der Risikobewertung sowohl auf europäischer als auch auf nationaler Ebene in den letzten Jahren immer komplexer und detailreicher geworden sind. Trotz dieser wissenschaftlich aufwendigen Bewertung geben Feldstudien immer wieder Hinweise auf hohe Pestizidkonzentrationen, vor allem in Oberflächengewässern (Liess und Von der Ohe 2005; Stehle und Schulz 2015a; Szöcs et al. 2017), mit entsprechenden Effekten auf sogenannte Nichtzielorganismen außerhalb der landwirtschaftlichen Anwendungsfläche. Diese Befunde deuten auf einen offensichtlichen Widerspruch zwischen der aufwendigen Umweltrisikobewertung und den tatsächlichen Belastungen infolge des PSM-Einsatzes in der Landwirtschaft hin.

Die Ergebnisse des Kleingewässermonitorings mit über 100 Probenahmestellen in ganz Deutschland, einer umfassenden chemischen und biologischen Probenahme sowie der Aufnahme umfangreicher Umweltparameter an den Messstellen erlauben es erstmalig, diese Diskrepanz zwischen prospektiver Risikobewertung im Rahmen der Zulassung und nachgewiesener Belastung der Gewässer repräsentativ zu untersuchen. Gleichzeitig soll mit Hilfe der Daten des KgM die Frage beantwortet werden, inwieweit Monitoringergebnisse genutzt werden können um die Umweltrisikobewertung von PSM im Bereich der Expositionsabschätzung, Risikobewertung und der Risikominderung zu validieren und zu verbessern.



Quelle: eigene Darstellung, Umweltbundesamt.

Die Richtlinie zur nachhaltigen Nutzung von Pestiziden (Directive 2009/128/EC) verpflichtet die Mitgliedsstaaten dazu, nationale Aktionspläne zu erstellen, mit denen die Risiken und Auswirkungen aus der PSM-Nutzung reduziert werden sollen. In Deutschland wurde daher der Nationale Aktionsplan Pflanzenschutz (NAP, BMEL 2013) erarbeitet, der im Bereich Gewässerschutz die folgenden Ziele setzt: i) keine Überschreitung der im Zulassungsverfahren für PSM abgeleitete maximal tolerierbaren Konzentrationen, ii) keine Überschreitung der Umweltqualitätsnormen gemäß Oberflächengewässerverordnung (OGewV) bzw. Wasserrahmenrichtlinie (WRRL 2000/60/EG)) und iii) einen effektiven und wirksamen Beitrag zur Erreichung der Ziele der WRRL und damit zur Reduktion der Belastungen der Gewässer durch PSM zu leisten. Die spezifischen NAP Maßnahmen benennen beispielsweise die Durchführung einer repräsentativen Beprobung kleiner Gewässer in der Agrarlandschaft und das damit verbundene Ziel, dass bis 2023 99 % aller ereignisbezogenen Proben (Peakbelastungen) eines Jahres Befunde unterhalb der im Zulassungsverfahren abgeleiteten maximal tolerierbaren Konzentration (Regulatorisch Akzeptable Konzentration, RAK) aufweisen.

In zwei Forschungsvorhaben (Brinke et al. 2017 und Wick et al. 2019), wurde der Bestand an Monitoringdaten in kleinen Agrargewässern erhoben und das Konzept für ein repräsentatives Monitoring von PSM-Rückständen in Kleingewässern der Agrarlandschaft in Deutschland erarbeitet. Kleine Gewässer in der Agrarlandschaft sind bislang im Rahmen des behördlichen Monitorings nach WRRL unterrepräsentiert, gleichzeitig durch ihre Nähe zu landwirtschaftlichen Nutzflächen Einträgen von PSM-Rückständen jedoch besonders ausgesetzt. Kriterien für die Auswahl der Messtellen waren, möglichst Einzugsgebiete mit einer Fläche von weniger als 30 km², einem Anteil an landwirtschaftlicher Nutzung von mehr als 40 %¹ und möglichst niedrigem Einfluss nicht-landwirtschaftlicher Pestizidquellen (Siedlungsflächen, Kläranlagen, Industrie) zu erfassen.

¹ Im Laufe der Auswertungen der KgM-Daten wurden diese Grenze von mehr als 40 % auf mehr als 20 % landwirtschaftliche Nutzung im Einzugsgebiet erweitert, da relevante PSM-Rückstände und Effekte im aquatischen Ökosystem schon an Stellen mit 20 bis 40 % landwirtschaftlicher Nutzung deutlich wurden (siehe auch Erklärungen Kapitel 2.1).

b) Ergebnisse im Hinblick auf den Belastungszustand der kleinen Fließgewässer in der Agrarlandschaft Deutschland

Chemische Belastung – ausgeprägte Überschreitungen für zugelassene Wirkstoffe

Die gemessenen Konzentrationen zugelassener PSM-Wirkstoffe überschritten in 60 % aller ereignisgesteuerten Proben die zum Zeitpunkt des Monitorings gültige RAK von mindestens einem PSM-Wirkstoff (Tabelle 1). 30 % aller Proben wiesen zwei oder mehr RAK-Überschreitungen (Abbildung 9 A) auf. Dieses Ergebnis ist weit von dem spezifischen Ziel im deutschen NAP für 2023 entfernt, wonach die Wirkstoffnachweise in 99 % der ereignisgesteuerten Proben eines Jahres unter ihren jeweiligen RAKs liegen sollen (NAP, BMEL 2013).

Während für alle untersuchten Wirkstoffe RAK-Werte aus der Zulassung vorliegen, waren nur für elf zugelassene und in Deutschland als flussgebietspezifische Schadstoffe gelistete PSM-Wirkstoffe auch Umweltqualitätsnormen für die maximal zulässige Konzentration (ZHK-UQN, WRRL, Details Kapitel 3.1.1) in Gewässern definiert. Bezogen auf diese ZHK-UQN zeigen nur etwa 10 % der ereignisgesteuerten Proben Überschreitungen (Tabelle 1) und nur in einzelnen Proben werden zwei oder mehr ZHK-UQN überschritten (Abbildung 9 B).

Umweltqualitätsnormen für Jahresdurchschnittskonzentrationen (JD-UQN) sind für 24 zugelassene Wirkstoffe definiert. Der Abgleich mit den im PSM-Anwendungszeitraum zwischen April und Juli im Durchschnitt gemessenen Konzentrationen der Schöpfproben (Details Kapitel 3.1.1) ergab, dass in mehr als 30 % aller beprobten Fließgewässerabschnitte eine oder mehrere der jeweiligen JD-UQN überschritten wurden (Tabelle 1, Abbildung 9 C). Auch wenn im behördlichen Monitoring andere Zeiträume gemittelt werden, ist dies ein Hinweis darauf, dass eine Einstufung dieser Gewässer in den guten Zustand gemäß WRRL auch auf Grund der nachgewiesenen PSM-Belastungen nicht erreichbar wäre.

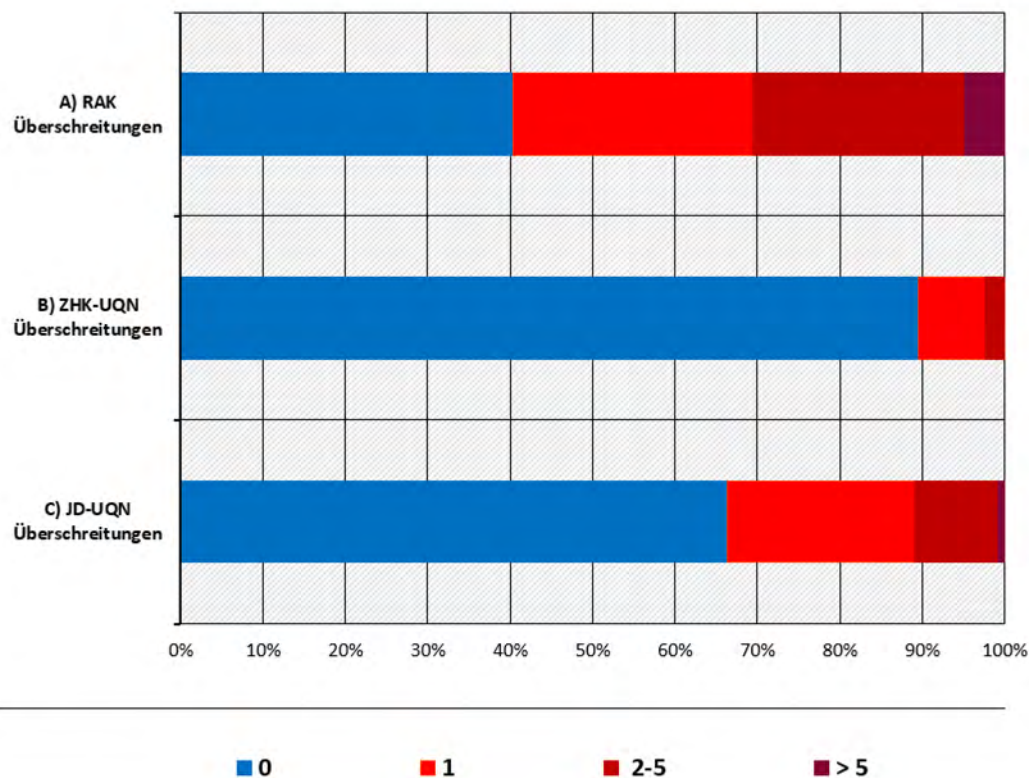
Im Vergleich zur ereignisgesteuerten Probenahme stellt die weniger aufwendige Schöpfprobe die derzeitige Standardmethode des behördlichen Monitorings dar. Gleichzeitig ist die Anzahl der mit dieser Methode nachgewiesenen RAK- oder UQN-Überschreitungen deutlich geringer (Tabelle 1). Das Kleingewässermonitoring zeigt, dass Belastungsspitzen infolge von Regenereignissen und nach Abfluss von Feldern nur mit einer aufwendigeren ereignisgesteuerten Probenahme erfasst werden können. Ein vorläufiger Vergleich mit den Überwachungsergebnissen aus zwei Bundesländern (Details Kapitel 3.1.1.2.6 und 3.1.1.3.3) bestätigt darüber hinaus die mit der Bestandserhebung (Brinke et al. 2017) erlangte Erkenntnis, dass die Routineüberwachung nach WRRL die Belastung kleiner Gewässer in der Agrarlandschaft mit Rückständen von PSM nicht umfassend beschreiben kann.

Tabelle 1: Überblick über die unterschiedlichen Kriterien der Bewertung von Überschreitungen der Belastung kleiner Gewässer im Kleingewässermonitoring. (# Verordnung (EC) 1107/2009; *WRRL 2000/60/EC)

Kriterium	Anteil der Überschreitungen der Messtellen (MST) oder Proben	Herkunft des Grenzwertes	Anzahl der verfügbaren/überprüften Grenzwerte	Details siehe Kapitel
RAK - Ereignisproben	60 % aller Proben 73 % aller MST	PSM Zulassung [#]	86 Wirkstoffe 44 Metaboliten	3.1.1.2
RAK – Schöpfproben	25 % aller Proben 58 % aller MST	PSM Zulassung [#]	86 Wirkstoffe 44 Metaboliten	3.1.1.2

Kriterium	Anteil der Überschreitungen der Messtellen (MST) oder Proben	Herkunft des Grenzwertes	Anzahl der verfügbaren/überprüften Grenzwerte	Details siehe Kapitel
ZHK-UQN	10 % aller Proben	WRRL* (OGewV)	11 Wirkstoffe	3.1.1.3
JD-UQN	30 % aller MST	WRRL* (OGewV)	24 Wirkstoffe	3.1.1.4
Ökologischer Zustand (mäßig-schlecht)	83 % aller MST 88 % aller MST	SPEAR WRRL*		3.2.1

Abbildung 9: Überschreitungen der regulatorisch akzeptablen Konzentration (RAK, A), der maximal zulässigen Konzentration nach WRRL (ZHK-UQN, B) und des Jahresdurchschnitts nach WRRL (JD-UQN, C). Anteil der ereignisbezogenen Proben (A, B) und für den Jahresdurchschnitt der Messtellen (C) (s. Kapitel 3.1.1).



Quelle: eigene Darstellung, Umweltbundesamt.

Ökologischer Zustand: mehr als 80 % der untersuchten Gewässerabschnitte in mäßig bis schlechtem Zustand

Hinsichtlich des ökologischen Zustandes der kleinen Fließgewässer in der Agrarlandschaft zeigen die Ergebnisse des KgM, dass mehr als 80 % der untersuchten Gewässerabschnitte als mäßig bis schlecht eingestuft werden müssen (Tabelle 1). Dies bedeutet, dass das Ökosystem in diesen kleinen Gewässern in der Agrarlandschaft verändert ist und das nach WRRL angestrebte Ziel des guten Zustandes nicht erfüllt wird.

Während sich beim Routinemonitoring der Bundesländer nach WRRL die jeweiligen Standorte für das chemische und biologische Monitoring unter Umständen unterscheiden (verschiedene Messnetze), wurden im KgM chemische und biologische Untersuchungen am gleichen Standort durchgeführt. Diese synchronisierte chemische und biologische Überwachung ermöglichte es, die Überschreitungen der Grenzwerte direkt mit biologischen Indikatoren und Effekten für einen bestimmten Gewässerabschnitt zu korrelieren. Die Ergebnisse zeigen, dass die Veränderung der aquatischen Wirbelosengemeinschaft hin zu weniger empfindlichen Arten (angezeigt durch den Bioindikator $\text{SPEAR}_{\text{pesticides}}$) mit der PSM-Belastung (Kapitel 3.2.1.1) und dem Ausmaß der RAK-Überschreitungen übereinzustimmen scheint (Liess et al. 2021). Allerdings zeigten 11 Fließgewässerabschnitten auch ohne RAK-Überschreitungen deutliche Effekte auf die aquatischen Wirbellosen gemäß $\text{SPEAR}_{\text{pesticides}}$ (Zustand < gut). Bei Einhaltung der aktuellen RAK-Werte könnten 86 % der aquatischen Invertebratengemeinschaften in kleinen Fließgewässern geschützt werden, wie von Liess et al. 2021 geschlussfolgert wurde. Um das Restrisiko noch bestehender Effekte weiter zu reduzieren sind aus regulatorischer Sicht weitere Untersuchungen notwendig, inwieweit die Ableitung einzelner RAKs ausreichend protektiv ist und zusätzliche Stressfaktoren im Feld (z.B. Umweltstress, wiederholte Schadstoffexposition) in ausreichendem Umfang abdecken kann.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse der Pilotstudie, dass das angestrebte Schutzniveau in der Umweltrisikobewertung von PSM in Bezug auf RAK-Überschreitungen deutlich verfehlt wird und sich diese Überschreitungen auch in der hohen Anzahl von Fließgewässerabschnitten mit mäßigem bis schlechten ökologischen Zustand widerspiegeln.

Rückschlüsse für das Monitoring

Basierend auf den bisherigen Ergebnissen des Kleingewässermonitorings leiten wir die folgenden Rückschlüsse für das Monitoring von PSM-Rückständen ab:

- ▶ **Ereignisbezogene Probenahme:** Für die Überwachung von Pestiziden in kleinen Fließgewässern in der Agrarlandschaft unterstreicht das Kleingewässermonitoring die Bedeutung von Oberflächenabfluss in Folge von Regenereignissen als Eintragspfad für Wirkstoffe aus PSM. Das ereignisbezogene Monitoring ist zwar zeit- und kostenintensiver als die derzeit etablierte Stichprobenahme, für eine realistische Bewertung der landwirtschaftlichen Belastung in kleinen Fließgewässern jedoch wesentlich.
- ▶ **Synchronisierte chemische und biologische Beprobung:** Die Ergebnisse der Pilotstudie zeigen, dass die Betrachtung von chemischer Belastung und biologischer Wirkung gemeinsam wichtig ist, um Auswirkungen von PSM im Vergleich zu anderen Stressoren zu verstehen. Der untersuchte Bioindikator $\text{SPEAR}_{\text{pesticides}}$ allein kann zwar Fließgewässerabschnitte anzeigen, die potenziell von PSM beeinflusst sind, lässt aber keine Rückschlüsse auf die genaue Höhe der Belastungen und die kritischen Wirkstoffe zu. Der $\text{SPEAR}_{\text{pesticides}}$ stellt somit eine geeignete Ergänzung der im Rahmen der WRRL verwendeten Standardindikatoren dar.
- ▶ **Umweltqualitätsstandards / Wirkstoffauswahl:** Das Ausmaß der im Kleingewässermonitoring gezeigten Wirkstoffnachweise und RAK-Überschreitungen unterstreicht die Notwendigkeit, die Liste der überwachten Stoffe regelmäßig und

umfassend an das aktuelle Spektrum der zugelassenen PSM anzupassen. Insbesondere der Vergleich mit bestehenden Umweltqualitätsnormen (UQN) im Rahmen des WRRL-Monitorings (siehe Kapitel 3.1.1) hat gezeigt, dass nur die chemischen Analysen der aktuell auch in PSM verwendeten Wirkstoffe Rückschlüsse auf den tatsächlichen Belastungszustand der Oberflächengewässer durch PSM zulassen. Auch vor dem Hintergrund erforderlicher Konsequenzen im Rahmen der PSM-Zulassung gemäß Zulassungsverordnung ((EG) 1107/2009) im Sinne einer Zielerreichung gemäß WRRL, ist die Festlegung verbindlicher Umweltqualitätsnormen für PSM-Wirkstoffe insbesondere auf europäischer Ebene unerlässlich, wenn Aussagen zur Belastung durch PSM-Rückstände getroffen werden sollen.

- **Kontinuierliche Überwachung und Anpassung an die PSM-Dynamik:** Im Rahmen des Monitorings 2018/2019 wurden auch kritische Wirkstoffe ermittelt, die ab 2020 nicht mehr für die Anwendung im Freiland zugelassen sind, darunter Neonicotinoide (Thiacloprid, Clothianidin, Imidacloprid, Thiamethoxam) oder Methiocarb (keine Erneuerung der Zulassung). Hinzu kommt, dass mit dem Ausscheiden dieser PSM neue Produkte mit anderen Wirkstoffen an deren Stelle eingesetzt werden. Diese Dynamik erfordert ein regelmäßig wiederkehrendes Monitoring, um entsprechende Veränderungen in der Umweltexposition oder -wirkung zu bewerten und das oft verzögerte Ausschleichen der nicht mehr zugelassenen Stoffe zu verfolgen. Darüber hinaus entwickelt sich auch das Wissen und die Technik in Bezug auf Risikomanagement- oder Risikominderungsmaßnahmen im Laufe der Zeit weiter, so dass eine regelmäßige Überwachung kleiner Gewässer in der Agrarlandschaft die Umsetzung der Minderungsmaßnahmen validieren und zu deren Verbesserung beitragen kann.

c) Mögliche Ursachen für die Überschreitungen der vorhergesagten Konzentrationen

Im Rahmen des Zulassungsverfahrens wird für jede Anwendung eines PSM die zu erwartende Umweltexposition und das Risiko bewertet. In der Risikobewertung werden die jeweiligen regulatorisch akzeptablen Konzentrationen (RAK) des jeweiligen Wirkstoffs in den Fließgewässern abgeleitet, die mit sachgerechter Anwendung des PSM einzuhalten sind. Angesichts der großen Anzahl von RAK-Überschreitungen, die im KgM gefunden wurden, stellen sich Fragen nach den zugrunde liegenden Ursachen für die Überschreitungen.

Generelle Ursachen

Unter der Annahme, dass PSM sachgerecht und nach guter landwirtschaftlicher Praxis angewendet werden, sind die Gründe für Überschreitungen im Zulassungsverfahren, auch in den Modellen und Annahmen der prospektiven Risikobewertung für PSM zu suchen. Bei der prospektiven Risikobewertung wird der Einsatz eines einzelnen PSM bewertet. Im Gegensatz dazu werden PSM in der landwirtschaftlichen Praxis häufig gemeinsam in Tankmischungen und/oder nacheinander ausgebracht, wobei die spezifischen Behandlungsmuster den Bewertungsbehörden weitgehend unbekannt sind. Hinzu kommt, dass im Einzugsgebiet eines Gewässers in der Regel mehr als eine Kulturart auf verschiedenen Feldern angebaut wird. Folglich können die im Gewässer gemessenen Umweltkonzentrationen nicht direkt einer vorhergesagten Konzentration für eine einzelne Anwendung zugeordnet werden, sondern sind die Folge mehrere PSM-Anwendungen mit demselben Wirkstoff innerhalb des Einzugsgebiets.

Substanzspezifische Gründe

Von den 86 untersuchten Substanzen wurde eine Gruppe von 20 Substanzen identifiziert, die 93 % aller Überschreitungen verursachten. An dieser Stelle soll eine erste Bewertung dieser Substanzen aus regulatorischer Sicht erfolgen. Zu den Substanzen mit den meisten RAK-Überschreitungen, wie in Abbildung 4 dargestellt, gehören 6 Insektizide (hauptsächlich Neonicotinoide) und 6 Herbizide. Die häufigsten RAK-Überschreitungen (mehr als 100) wurden für das Insektizid Thiacloprid festgestellt.

Für eine erste Analyse möglicher Ursachen wurden alle in Deutschland im Zeitraum der Probenahmen zugelassenen PSM, die die am häufigsten gefundenen Substanzen beinhalten, untersucht. Ziel war es, die maximale im Rahmen der Risikobewertung vorhergesagte Umweltkonzentration (PEC_{max}) für den Vergleich mit der tatsächlich gemessenen Umweltkonzentration (MEC) zu identifizieren. Dabei wurden zugelassene Verwendungen in Kulturen, die nicht in den untersuchten Einzugsgebieten erfasst wurden, nicht berücksichtigt. Weiterhin wurde die PEC_{max} des Produktes gewählt, das mit dem höchsten zu erwartenden Eintrag die im Gewässer gefundenen Konzentrationen am umfassendsten erklären kann, da für die Einzugsgebiete der untersuchten Kleingewässer keine tatsächlichen Anwendungsdaten verfügbar waren. Unter der Annahme, dass in der Realität nicht immer das Produkt mit der höchsten vorhergesagten Konzentration zum Einsatz gekommen ist, ist eine noch höhere Anzahl an PEC-Überschreitungen als in der Analyse ermittelt, zu erwarten.

Trägheit des Zulassungsverfahrens

Die im Zulassungsverfahren abgeleiteten stoffspezifischen RAKs und abgeschätzten prospektiven PECs sind dem jeweiligen aktuellen Stand von Wissenschaft und Technik verpflichtet. Änderungen können sich z. B. durch die Verfügbarkeit neuer ökotoxikologischer Effektdaten, neuer Vorschriften, aktualisierter Leitfäden, Expositionsmodelle oder Entscheidungsschemata ergeben und gelten für das jeweils aktuell in Bewertung befindliche Produkt. Auf bereits bestehende Zulassungen wirkt sich ein neuer Stand von Wissenschaft und Technik jedoch nicht aus. Die für die Bewertung der Befunde aus der Pilotstudie KgM verwendeten RAKs repräsentieren den Kenntnisstand und das angestrebte Schutzniveau zum Zeitpunkt der ersten Monitoringkampagne im Jahr 2018 (kleinere Revisionen in 11/2019 für einzelne Stoffe, Liste in Anhang A.2). Im Gegensatz dazu steht die Tatsache, dass die Zulassung einiger in 2018 und 2019 auf dem Markt befindlicher Produkte vor zum Teil bis zu 15 Jahren erfolgt ist und seitdem nicht mehr aktualisiert wurde. Die Verwendung der Produkte ist jedoch auf Basis der damaligen – inzwischen oft überholten - Anforderungen und Annahmen immer noch erlaubt.

Zum Zeitpunkt der Zulassung des jeweiligen PSM stimmt der PEC_{max} mit dem jeweiligen RAC überein, d. h. der ursprüngliche RAK ist höher oder gleich dem PEC_{max} einschließlich erforderlicher Risikominderungsmaßnahmen. Sobald ein PSM zugelassen ist, kann es bis zur Überprüfung der Produktzulassung verwendet werden; diese findet in der Regel aber erst nach erneuter Genehmigung des Wirkstoffs auf EU-Ebene (theoretisch alle 10 Jahre) statt. Dieser Prozess der europäischen Wirkstoffüberprüfung verzögert sich in der Realität oft aufgrund von Expertendiskussionen oder ermittelter Datenlücken. Beispielsweise fällt Flufenacet aus diesem Grund nur mit UQN-Überschreitungen (Kapitel 3.1.1.3.2), jedoch nicht mit RAK-Überschreitungen auf, da der neue RAK-Wert zum Zeitpunkt des Monitorings 2018/2019 noch nicht abgestimmt war. Es ist somit unüblich, dass in der Zwischenzeit Änderungen in der Risikobewertung oder neue Daten aus anderen PSM-Zulassungen mit demselben Wirkstoff verfügbar sind. Diese neuen Erkenntnisse oder Methoden können zu deutlich niedrigeren RAKs

für den Wirkstoff führen. In einigen Fällen kann das sogar bedeuten, dass Produkte, die eine Überprüfung der Zulassung nach aktuellem Stand des Wissens nicht bestehen würden, zum Zeitpunkt des KgM noch zugelassen und auf dem Markt waren. Diese fehlende Berücksichtigung neuer Informationen und nicht erfolgte Überprüfung der PSM Zulassungen könnten der Grund für RAK-Überschreitungen insbesondere bei den folgenden Wirkstoffen sein: Thiacloprid*, Clothianidin*, Imidacloprid*, Thiamethoxam*, Acetamiprid*, Dimoxystrobin und Bromoxynil. Die Gefährlichkeit der Neonicotinoide (mit * gekennzeichnet) mit extrem niedrigen Wirkkonzentrationen erregte bereits 2008 (Massensterben von Bienen) die Aufmerksamkeit von Wissenschaft und Öffentlichkeit. Dennoch dauerte es bis 2019, bis die regulatorische Konsequenz eines endgültigen Verbots dieser Substanzen für den Einsatz im Freiland gezogen wurde. Dennoch erfolgen bis heute Notfallzulassungen, die weiterhin zur Belastung der Gewässer mit diesen Wirkstoffen beitragen.

Gleichzeitig können neue Erkenntnisse im Zulassungsverfahren nicht nur die RAKs im Laufe der Zeit verändern, sondern auch die Abschätzung der erwarteten Umweltexposition kann sich aufgrund aktualisierter Methoden und Annahmen ändern. Speziell für die Risikobewertung von behandeltem Saatgut ist bekannt, dass vor mehr als zehn Jahren davon ausgegangen wurde, dass aufgrund der Einarbeitung des Saatguts in den Boden keine Exposition von Gewässern infolge von Regenereignissen erwartet wurde. Während sich diese Annahme inzwischen widerlegt ist, hatte die neue Bewertungspraxis keinen Einfluss auf bereits bestehende Zulassung von PSM. Die fehlende Anpassung der Expositionsbewertung könnte ein Grund für Überschreitungen der Wirkstoffe Methiocarb, Imidacloprid und Dimethenamid-P sein.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass wir es mit einer Trägheit des Zulassungsprozesses zu tun haben, die derzeit die zügige Einarbeitung neuer Erkenntnisse (d. h. Aktualisierungen der RAKs oder der Expositionsbewertung) vor der geplanten Überprüfung der Zulassung eines bedenklichen PSM im Nachgang der Wirkstoff-Überprüfung (1107/2009 Artikel 43) verhindert. Es ist zu erwarten, dass diese Trägheit die Ursache für einen erheblichen Anteil der im KgM ermittelten RAK-Überschreitungen ist. Genauere Analysen müssen folgen, um die Diskrepanz zwischen dem aktuellen und dem Wissensstand zum Zeitpunkt der Zulassung zu quantifizieren.

Nichteinhaltung oder überschätzte Wirksamkeit von Minderungsmaßnahmen

Insgesamt lagen die im Feld gemessenen Konzentrationen in der Größenordnung der im Rahmen der prospektiven Risikobewertung vorhergesagten Konzentrationen. Dabei kann der Abgleich der Befunde mit den Konzentrationsvorhersagen mit oder ohne Berücksichtigung der Eintragsminderung durch Risikominderungsmaßnahmen erfolgen. In einigen Fällen lagen die gemessenen Wirkstoffkonzentrationen zwischen der PEC mit und ohne Risikominderungsmaßnahme. Die Ergebnisse zeigen, dass die im Feld gemessenen Konzentrationen durch die Modelle und Berechnungen für die PEC-Ableitung grundsätzlich recht gut abgeschätzt werden können. Lässt man die Unsicherheiten zwischen vorhergesagten und gemessenen Wirkstoffkonzentrationen im Feld außer Acht, könnte das zudem bedeuten, dass Maßnahmen zur Risikominderung bei der Verwendung von PSM entweder nicht umgesetzt werden oder Maßnahmen nicht so wirksam sind wie in der Risikobewertung angenommen. Beispiele dafür könnten die ermittelten RAK-Überschreitungen folgender Wirkstoffe sein: Nicosulfuron, Lenacil, Diflufenican, S-Metolachlor, Foramsulfuron, Dimethenamid-P und Mesotrion.

Rückschlüsse für die Regulierung von PSM

Die Pilotstudie hat gezeigt, dass kleine Fließgewässer in der Agrarlandschaft häufig nicht akzeptable Konzentrationen an PSM-Rückständen aufweisen und damit das angestrebte Schutzniveau zum Zeitpunkt der ersten Monitoringkampagne im Jahr 2018 nicht erreicht wird. Damit einhergehende negative Effekte auf aquatische Nicht-Zielorganismen werden durch das biologische Monitoring bestätigt. Auf Basis der ermittelten Belastungen ergeben sich die folgenden Empfehlungen für die Zulassung und das Management von PSM:

- ▶ **Ein ereignisgesteuertes Monitoring ist zur Erfassung der tatsächlichen Exposition nötig:** Die Ergebnisse der KgM-Pilotstudie zeigen die Bedeutung ereignisgesteuerter Probenahmen für eine umfassende Beschreibung der tatsächlichen Belastungen kleiner Gewässer in der Agrarlandschaft und für die Evaluierung von Risikobewertung und Risikomanagement.
- ▶ **Kontinuierliches Feedback von Monitoringdaten in das Zulassungsverfahren von PSM:** Die hier vorgestellten Analysen weisen bereits auf Schwächen der Risikobewertung und des Zulassungsverfahrens hin. Die identifizierte Trägheit des Zulassungsverfahrens bei der Berücksichtigung neuer Erkenntnisse muss mit hoher Priorität von den beteiligten Behörden beseitigt werden, damit Erkenntnisse aus dem Umweltmonitoring zur Überprüfung der aktuellen Risikobewertungs- und Risikomanagementpraxis herangezogen werden können.
- ▶ **Verfügbarkeit von Anwendungsdaten:** Die hier vorgestellten Analysen basieren auf der Worst-Case-Annahme, dass jeweils das auf dem Markt verfügbare PSM mit der höchsten bodenrelevanten Aufwandmenge verwendet wurde (PEC_{max}). Die generelle Verfügbarkeit typischer Anwendungsmuster würde es ermöglichen, Toxizitätstreiber nach Kulturen (d. h. PSM-Anwendungen, die das Risiko eines kulturspezifischen Behandlungsregimes in einer Saison dominieren) zu identifizieren. Die toxizitätstreibenden Wirkstoffe könnten dann mit den gemessenen Konzentrationen in den Gewässern verglichen werden. Ein Abgleich zwischen den tatsächlichen Anwendungsdaten und den gemessenen Umweltkonzentrationen könnte außerdem Rückschlüsse ermöglichen dazu, welche Maßnahmen zur Risikominderung effektiv sind und welche Produkte weniger Auswirkungen auf kleine Fließgewässer haben. Obwohl die Anwendungsdaten in Deutschland erhoben werden, stehen diese aktuell den zuständigen Umweltbehörden leider nicht zur Verfügung.
- ▶ **Nutzung von Monitoringdaten in der Risikobewertung:** Tiefergehende Auswertungen sind derzeit in Arbeit, um noch konkreter standort- und stoffspezifische Gründe zu den Pestizid-Überschreitungen im Feld abzuleiten. Dabei geht es nicht darum, betriebsspezifische Einträge zuzuordnen. Vielmehr sollen die Detailanalysen dazu beitragen, dass die Gewässerexposition in der Risikobewertung für die PSM-Zulassung nicht systematisch unterschätzt wird. Ziel ist es die gewonnenen Erkenntnisse effektiv in der PSM-Risikobewertung einzusetzen und mögliche Anpassungen zur Risikominderung mit Stakeholdern im europäischen und nationalen Kontext auf Basis von Felddaten diskutieren zu können.

Summary

1. Situation and Objectives

Plant protection products (PPPs) are applied to large areas of agricultural land to control harmful organisms such as insects, fungi and weeds in order to keep crop yields profitable. In this context, PPPs are introduced into adjacent water bodies, in particular by surface runoff as a result of rain events, but also via drainage and yard runoff as well as via drift during application. Accordingly, damage to aquatic communities has been documented several times (Liess and Schulz 1999; Liess and Von der Ohe 2005; Schäfer et al. 2012; Beketov et al. 2013; Hunt et al. 2017; Münze et al. 2017; Knillmann et al. 2018; Reiber et al. 2020). PPP residues are a key contributor to the failure to achieve good ecological status under the Water Framework Directive (WFD).

PPPs and their active ingredients undergo an approval process prior to use in order to minimize damage to non-target organisms, populations and communities. The environmental risk assessment of PPPs, carried out by the German Environment Agency (UBA), is always carried out for each application against a specific harmful organism. The application rate determined in a crop, the time of application and the developmental stage of the crop are included. In order to carry out a risk assessment, on the one hand the expected concentrations in water bodies and on the other hand possible effects on aquatic organisms are estimated.

The concentrations of active ingredients to be expected in water bodies via entry pathways of surface runoff, drift or drainage are estimated by simulation models for each application scenario. The aim of these exposure scenarios is to predict the expected environmental concentration (PEC). The ecological effect of exposure is determined from laboratory studies as well as higher level test systems and models. EU-wide safety factors are then used to determine the maximum regulatory concentration (RAC) for each PPP active ingredient (EFSA 2013). If the exposure prediction is above the regulatory acceptable concentration ($PEC > RAC$), appropriate risk reduction measures (RRM) must be taken to reduce the expected exposure. For approval reduction measures are added to the exposure modeling until the PEC is below the RAC ($PEC + RMM < RAC$). If the exposure reduction by reduction measures is exhausted, the use of the PPP cannot be authorized (EFSA 2013).

Despite an extensive approval process, uncertainties in risk assessment remain (e.g. no consideration of the presence of PPP mixtures in the environment, insufficient exposure modeling, or an inadequate assumption of ecological effects; e.g., Brühl and Zaller 2019; Topping et al. 2020). To reduce the impact of pesticide use across Europe, the Sustainable Use Directive (Directive 2009/128/EC) requires Member States of the EU Union to take additional risk mitigation measures in addition to the regulatory approval process for PPPs. These measures are to be underpinned by quantitative targets and specific timetables in National Action Plans. Progress achieved in risk reduction is to be measured and reported using appropriate indicators. The German National Action Plan for the Sustainable Use of Plant Protection Products (NAP) was adopted in 2013 (BMEL 2013). For small water bodies in the agricultural landscape, the NAP formulates the quality target for the year 2023 that "*[...] 99 % of the samples in one year from event-related monitoring (peak concentration) should not exceed the regulatory acceptable concentration (RAC)*" (NAP indicator 4). Furthermore, the NAP specified that the pollution status of small water bodies in the agricultural landscape should be recorded by 2018 with a nationwide representative monitoring. The federal state governments were instructed to develop and implement a suitable monitoring concept (NAP measure 6.8.2).

For this purpose, an initial research project (TV 1: FKZ 3714674041, Brinke et al. 2017) examined the extent to which the pollution status of small water bodies in the agricultural landscape can be described representatively on the basis of the monitoring data collected by the federal states in accordance with the WFD. The inventory based on the monitoring data collected by the federal states in the years 2005-2015 in water bodies with catchment sizes up to 100 km² identified that monitoring sites at small water bodies in the direct influence area of agricultural land are underrepresented. In addition, there are almost no event-related measured PPP measured values after precipitation which would allow a review of the assumptions within the framework of the prospective risk assessment. Based on the findings of the inventory, a concept for a representative monitoring of small water bodies in the agricultural landscape was developed in exchange with the federal states (TV 2: FKZ 3714674042, Wick et al. 2019). It was not possible to implement the monitoring concept by the federal states in accordance with the deadlines in the NAP, with reference to the high personnel costs for nationwide event-related sampling, the effort required for uniform chemical analyses, and for merging chemical and biological monitoring. Therefore, in the present third research project (FKZ 3717634030), an exemplary implementation of the monitoring concept was carried out with the participation of the federal states. Due to limited capacities of the federal states, minor deviations from the concept according to TV 2 were necessary during the implementation.

The objectives of the present pilot study are:

- ▶ To assess the pollution status of small water bodies with PPPs and quantify the relevance of PPP pollution to ecological status.
- ▶ To verify to what extent the level of protection envisaged in the authorization is achieved.
- ▶ Create a database that allows verification of the assumptions and quality of risk assessment and risk management.
- ▶ To test the feasibility/practicality of the monitoring concept.

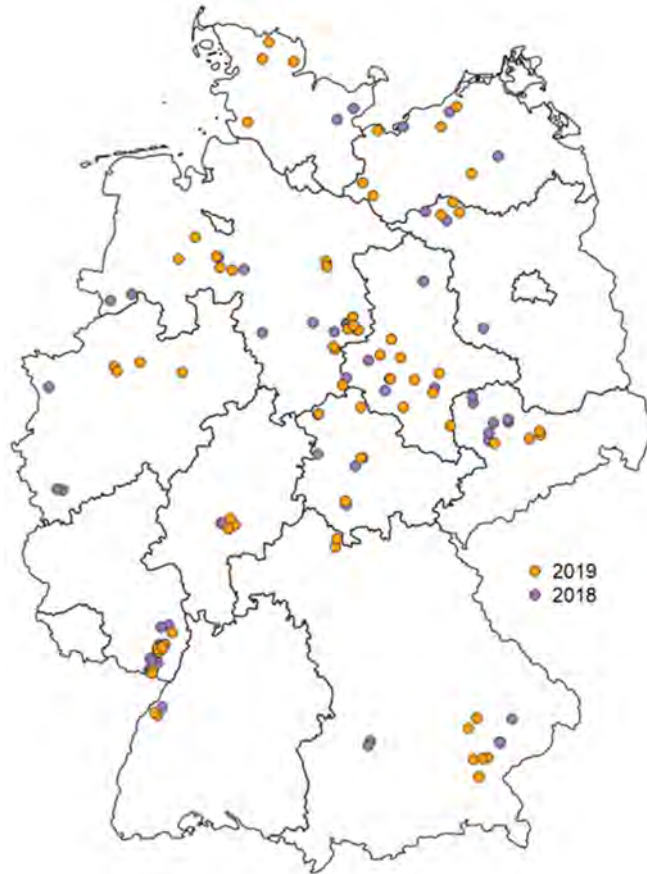
2. Implementation of the monitoring

The pilot study Small Water Monitoring (Kleingewässermonitoring, KgM) commissioned by the German Environment Agency was carried out under the leadership of the Department of System-Ecotoxicology of the Helmholtz Centre for Environmental Research - UFZ and financed by the Helmholtz Centre and the German Environment Agency. There was further cooperation with research groups at the University of Koblenz-Landau, other UFZ departments (Analytical Chemistry, Effect-Directed Analysis, Bioanalytical Ecotoxicology and Ecological Chemistry) and the federal states (see Tabelle 2 in Chapter 1.2). The implementation of the monitoring was largely guided by the concept recommendations in TV 2 (Wick et al. 2019) and the extensive experience of the Department of System-Ecotoxicology with such studies. In the pilot study, a total of 124 different stream sections in the agricultural region of Germany were investigated (Figure 1). The two field campaigns carried out, in which 70 stream sections were investigated in each case, took place in 2018 and 2019 from the beginning of April to the beginning of July. 16 of the stream sections were sampled in both years. The sampling periods relevant to PPPs were developed in the TV 2 monitoring concept (Wick et al. 2019). Sampling in autumn, as proposed in the concept, could not be implemented during the pilot study due to limited resources.

Therefore, an assessment specifically for herbicides and fungicides in the autumn application period cannot be made.

The selection of sampling sites was based on a pre-selection of federal state representatives of the responsible federal state authorities. The criteria for selection largely correspond to the monitoring concept (Wick et al. 2019). They included the size of the catchment area, which for the majority of water bodies should not be larger than 30 km², a minimum proportion of agricultural land in the catchment area (> 40 %), the lowest possible proportion of urban land in the catchment area (< 5 %) and, as far as can be researched in advance, an exclusion of upstream wastewater treatment plants, as well as a telecommunication link for the automatic samplers. The total of 140 investigated sampling sites (16 in both years) were classified according to their agricultural proportion in the catchment into so-called agricultural sites and non-agricultural sites. The classification of the sampling sites differs slightly between the chemical and biological evaluation. For the chemical analysis, the original classification according to the concept (Wick et al. 2019) of 40 % agricultural proportion in the catchment was followed, which is why 105 sampling sites (85 %) count as agricultural sites here (19 non-agricultural sites, 15 %). After lowering the classification criteria of percentage of agricultural land use in the catchment area to 20%, 103 monitoring sites (83%) belong to agricultural monitoring sites and 21 (17%) to non-agricultural monitoring sites in the invertebrate-based biological analyses (explanation in Chapter 2.1).

Figure 1: Distribution of the 124 different sampling sites during the two-year investigations in the pilot phase small water monitoring 2018 and 2019. Color coding corresponds to the two years of sampling. 16 monitoring sites were sampled in both years (including agricultural as well as non-agricultural sites).



Source: own figure, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

In addition to biological endpoints (invertebrate-community, phyto-community, ecosystem service), many abiotic environmental parameters were recorded at all stream sections studied (PPP load during low flows and rain events, physico-chemical parameters, urban load parameters, water structure parameters, and landscape parameters). This scope of investigations at a large number of Germany-wide monitoring sites during the same period enabled a representative and consistent data set to be generated for describing the pollution status (chapter 2.1.2).

3. Methods

a) Sampling for PPP-investigation

To record the chemical load status of the water bodies, grab samples were taken at all stream sections regularly distributed over the sampling period (three-week cycle). Furthermore, an event-driven, automatic sampler was used at the agricultural sites to collect water samples over a defined time interval after precipitation (Figure 2; see Chapter 2.4). Published studies already showed that similar samplers are suitable to indicate the short-term maximum load of precipitation-induced inputs (Liess et al. 1999). For the samplers used, a water level rise of 5 cm

on average (adapted to the watercourse profile) was set as the trigger threshold for rainfall event sampling. With the start of automatic sampling, an SMS was sent to the collector and the sample was cooled to 5°C until collection.

Figure 2: Automatic sampler installed at sampling site.



Source: own photograph, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

The grab and event samples were analyzed in a target analysis by the UFZ Department of Analytical Chemistry for a spectrum of substances defined in the concept (Wick et al. 2019) for PPP active ingredients and metabolites. For the determination of these 86 PPP active ingredients as well as 44 metabolites, the filtered, directly injected water samples were analyzed for polar PPP active ingredients by liquid chromatography with mass spectrometry (LC-MS/MS) (see Chapter 2.5.1). In addition, a screening analysis was carried out by the UFZ Department of Effect-Directed Analysis, within which PPP active ingredients, organic pollutants, pharmaceuticals, wastewater markers and other typical chemicals of anthropogenic origin were also analyzed. The water samples were analyzed for a total of 385 substances of primarily urban origin, using high-resolution liquid chromatography with mass spectrometry (LC-HRMS) to quantify the substances (see Section 2.5.5). The analysis of the suspended matter samples was also carried out by the UFZ Department Effect-Directed Analysis (Chapter 2.5.4).

The chemical investigations were extended by the use of passive samplers in the water phase (chapter 2.4.3). The passive samplers were exchanged at each sampling site in a three-week rhythm and enabled the recording of the time-averaged concentration of PPP active ingredients over this period. Two different types of passive samplers were used. First, the Chemcatcher® (CC) was used, which accumulates polar PPP active ingredients and their metabolites. The substances contained in the CC were extracted by the UFZ Department of Analytical Chemistry and quantified by HPLC-MS/MS. The occurrence of non-polar PPP active ingredients was

detected using Sorb-Stars® (SS), which were analyzed by GC-MS/MS after thermodesorption (UFZ Department Ecological Chemistry and Analytical Environmental Chemistry).

b) Effect analysis by biological parameters

In June of the respective sampling year, the invertebrate community (macrozoobentos, MZB) of all sampling sites was sampled according to standardized methods according to Meier et al. (2006) and thus analogous to the procedure according to the WFD. After determining the species composition in the laboratory, different indicator systems were used to assess the biological status of the water bodies (chapter 2.7). The indicator systems implemented in the WFD reflect the effects of PPP impacts (SPEAR_{pesticides} Index), general morphological degradation of streams (Fauna-Index), oxygen deficits (Saprobia Index), as well as general, additional stressors (%EPT, proportion of Ephemeroptera, Plecoptera, Trichoptera), so that a broad spectrum of the effect of abiotic stressors is reflected. The classification into the ecological status classes according to the WFD was carried out using the ASTERICS software.

To investigate further ecological effects, biofilm samples of stones naturally present in the water body were collected at some sampling sites. By analyzing the diatom community and algal community, biocenotic changes caused by pollutants could be diagnosed (chapter 2.9).

Another biological endpoint was formed by adapted bioassays from wastewater monitoring to investigate the toxic effect potential of the water samples (Chapter 2.8). The laboratory tests performed with algae (*Scenedesmus vacuolatus*), water fleas (*Daphnia magna*), and fish embryos (*Danio rerio*) were used to determine toxic effects at different trophic levels. In addition, algal tests and microphytobenthos analysis were able to map the toxicity of herbicides and thus identify polluted small water bodies.

Leaf bags were deployed once a year from end of May to mid of June at the sampling sites to investigate the ecosystem function of microbial leaf decomposition (chapter 2.10). For this purpose, dried alder leaves were placed in bags with a mesh size of 0.5 mm in the streams for about three weeks. Quantification of the weight loss of the leaf pockets was intended to provide information on the influence of chemical and abiotic stressors on the ecosystem service of leaf decomposition.

The toxicity of the PPP residues and other pollutants found in the small water bodies was estimated using Toxic Units (TU). The TU indicates the toxicity of a substance in relation to the acute LC₅₀ (concentration at which 50 % of the test animals die) of a standard test organism. For this purpose, a measured concentration of a substance is compared with the known effect concentration of the most sensitive test organisms (e.g. *Daphnia magna* or *Chironomus spec.*) (Sprague 1970, extended to the TU_{max} by Liess and Von der Ohe 2005; chapter 2.6).

The quantification of the ecological effects of PPP active ingredients on the condition of small water bodies was carried out using simple and multiple linear regressions as well as other statistical evaluation methods, such as a bootstrap analysis. Through this, the investigated biological endpoints (e.g. MZB indices, diatom community, leaf decomposition) could be related to the PPP loads as well as the abiotic environmental parameters listed below.

c) Abiotic environmental parameters

A variety of abiotic water parameters as well as landscape parameters were recorded at the stream sections (Chapters 2.1 and 2.11). Nutrient concentrations were determined at regular intervals and during rain events. Flow velocity, stream width and depth, and pH were recorded at three-week intervals. Multiparameter probes were deployed in the small streams to

continuously record water level, water temperature, conductivity, and oxygen concentration. Once a year, land use was recorded and crops were determined in a 3-km buffer area above the sampling sites, which extended 500 m to the left and right of the water body.

4. Results

a) Chemical Status

Plant Protection Products

Using target analysis, an average of 31 different PPP active ingredients (minimum=1 and maximum=58) and 11 metabolites (minimum=0 and maximum=23) were identified above the detection limit in event samples. An average of 17 PPP active ingredients (minimum=0 and maximum=52) and 10 metabolites (minimum=0 and maximum=24) were detected in grab samples. The higher load of PPP active ingredients in the event samples was also evident when comparing the median concentrations, the median being 0.7 µg/L in event-related sampling as opposed to 0.08 µg/L in the grab samples, and thus higher by about a factor of 10.

At the agricultural sites (for definition see chapter 2.1), a comparison of the individual substances between the event and grab samples (chapter 3.1.1) showed that the 75 % percentiles of the event samples of the substances azoxystrobin, 2,4-D, flufenacet, MCPA, nicosulfuron, S-metolachlor, terbuthylazine, dimethenamid, metazachlor and thiacloprid during a rain event are also above those of the grab samples by a factor of 10. For these substances, it can be assumed that concentration peaks are particularly strongly underestimated by grab samples. For metabolites, there is no comparable pattern with respect to sampling method. The metabolites desethyl-2-hydroxy-terbuthylazine, deaminometamitron, and azoxystrobinic acid showed greatly elevated concentrations in event samples, while other transformation products appeared at lower concentrations in streams at the time of a rain event. Desethyl-2-hydroxy-terbuthylazine occurs in 90 % of all samples and also showed very high concentrations compared to other metabolites (75 % percentile in the high ng/L range).

At the 19 non-agricultural sites (for definition see chapter 2.1), PPP active ingredients were also detected in both years. The median of the summed total concentration of PPP active ingredients per sample in the event samples was lower by a factor of 39 than at the agricultural sites. The difference in concentration between event and grab samples was also much less pronounced at the non-agricultural sites. Of the 10 substances with the highest concentrations (95 % percentile in the upper ng/L range) at non-agricultural sites, 6 to 8 are metabolites. Such metabolites are relatively long-lived and mobile and thus can be transported over long distances. This change in the substance spectrum leads to the conclusion that at the non-agricultural sites, which are partly located in the agricultural landscape but have no direct arable farming in the catchment area, pollution with PPP active ingredients or their metabolites can nevertheless be assumed (chapter 3.1.1).

The three-week exposure of each Chemcatcher passive collector (CC) in 2018 resulted in positive findings, i.e., values above the detection limit, for 53 of the 91 polar active ingredients (and their metabolites) analyzed in more than 50 % of all samples. 25 active ingredients and metabolites were detected in 75 % of all samples. These include the insecticide imidacloprid, the herbicides flufenacet, metazachlor, terbuthylazine, s-metolachlor, the fungicides azoxystrobinic acid, boscalid, epoxiconazole, fluxapyroxad, tebuconazole, and the metabolites thiacloprid-amide, metazachlor-ESA, metolachlor-ESA, terbuthylazine-desethyl-2-hydroxy, and

prothioconazole-desthio. The pilot phase confirmed the increased detection strength of CC passive samplers known from the literature, especially compared to conventional periodic grab sampling, and demonstrated the broad baseline contamination of small streams, in addition to short-term peaks in PPP application. Since the effluent marker caffeine was also detected in all samples in 2018, as well as the pharmaceutical ingredients diclofenac and carbamazepine in 58 % and 81 %, respectively, and benzotriazole even in 96 % of all CC samples, a very widespread diffuse urban impact on small streams can also be stated on the basis of CC.

The detection of non-polar PPP active ingredients from the water phase was carried out with the silicone passive samplers Sorb-Stars (SS), which were also deployed over three weeks at every sampling site. The active ingredient etofenprox from the pyrethroid group could be quantified in this way of sampling in 2018 in 17 % of these samples, permethrin in 12 % and bifenthrin in 7 %. Other hydrophobic PPP active ingredients could also be quantified in 18 to 67 % of the samples. The highest percentage concerns pendimethalin, but diflufenican, trifloxystrobin, and prosulfocarb were also quantified in about 50 % of SS samples. From conventional grab samples and event-related samples, these non-polar substances can only be detected with very high effort due to their low concentration, which was not done in the pilot phase for capacity reasons.

Exceedances of the regulatory acceptable concentrations (RAC values)

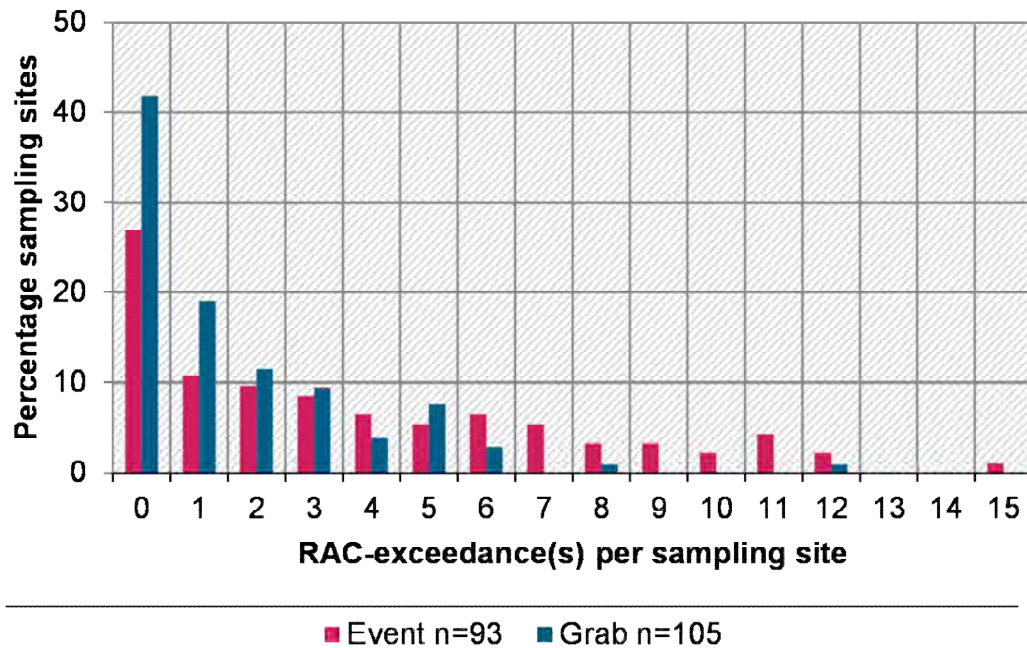
If the active ingredient concentrations in the water samples measured by target analysis (chapter 3.1.1) are compared with the regulatory acceptable concentrations specified for each PPP active ingredient within the framework of the authorization, those exposure situations (samples, input events or sampling sites) can be identified for which harmful effects on aquatic organisms cannot be ruled out on the basis of exposure to individual substances alone.

In the 335 event-related samples at agricultural sites, a total of 448 RAC exceedances occurred (on average 1.34 exceedances per sample) (chapter 3.1.1.2 ff). In 60 % (205 samples) of the event-related samples, the RAC value of at least one substance was exceeded; in about 30 % of the samples (102 samples), the respective RAC values were exceeded for two to 17 active ingredients. Only 27 % of the agricultural sites (25 sampling sites) remained without RAC exceedance in the event-related samples, while at 73 % (58 sampling sites) one or more RAC exceedances occurred in the time period (Figure 3).

In the 551 grab samples at agricultural sites, a total of 204 RAC exceedances occurred (on average 0.37 exceedances per sample). In 75 % of the samples (n=412) no exceedances were determined, in the remaining 25 % of the samples (n=139) at least one and up to 18 substances each were found that exceeded the corresponding RAC values. In relation to the sampling site, the frequency of exceedance was also lower in the case of grab sampling than in the case of event sampling. At 42 % of the agricultural sites (44 sampling sites), no RAC exceedance was determined with grab samples.

Also at non-agricultural sites, RAC exceedances could be determined at 6 of 19 sampling sites. The most frequent RAC exceedances occurred with the active ingredient fipronil (6 % of all grab samples) and the substances of the neonicotinoid group, in particular imidacloprid (3 %) and clothianidin (1 %). In addition to these, other substances with frequent RAC value exceedances were also identified at the agricultural sites. Here, in addition to fipronil, imidacloprid and clothianidin, the active ingredient thiacloprid, methiocarb, lenacil, terbuthylazine, nicosulfuron, thiamethoxam, foramsulfuron and s-metolachlor also exceeded their RAC values at more than 10 % of the agricultural sites in the event-related sampling (chapter 3.1.1.2).

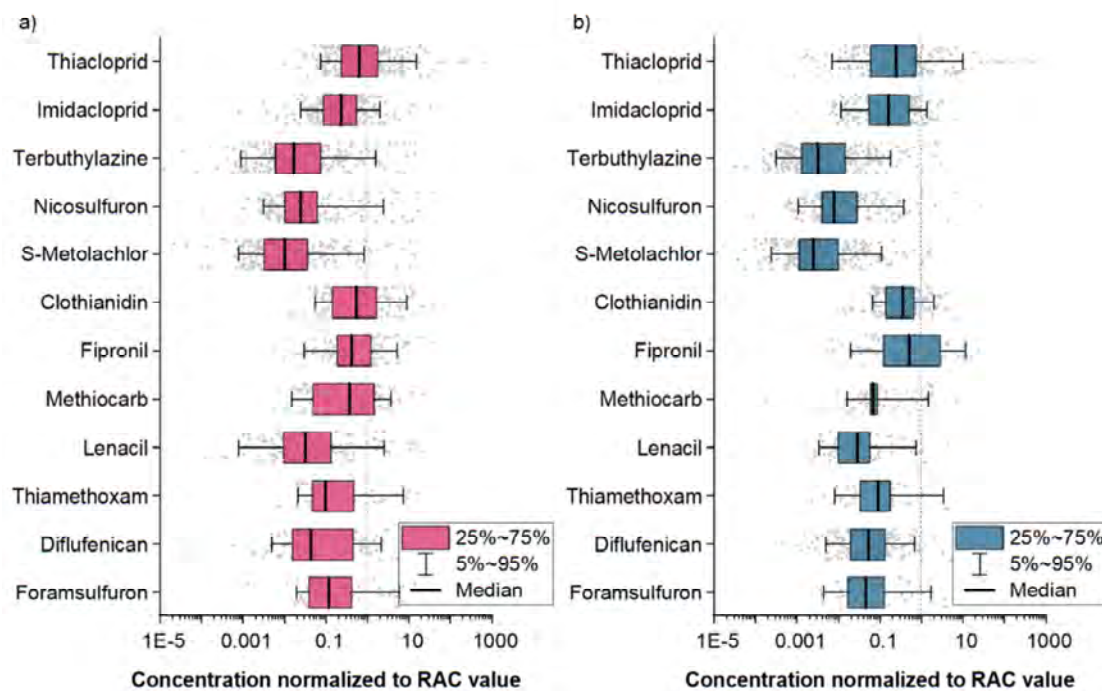
Figure 3: Frequencies of RAC exceedances at agricultural sites (agricultural proportion > 40 %) with event-based sampling ('Event', n=93) and with grab sampling ('Grab', n=105).



For individual sampling sites that were sampled in 2018 and repeatedly in 2019, the findings were summarized. Sampling site with 20, 25, 32 and 45 ('Event') and 16 and 20 ('grab') RAC exceedances are not shown in the scale due to better readability (chapter 3.1.1.2.2). Source: own figure, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

Especially the insecticides thiacloprid, imidacloprid, clothianidin and fipronil, but also the herbicides terbuthylazine, nicosulfuron and lenacil showed increased exceedances of their RAC value, which is often exceeded by a factor of 10, and in some cases by a factor of 100 (Figure 4).

Figure 4: RAC-normalized concentrations for a) event-related samples (n=335) and b) grab samples (n=551). Only agricultural sites (agricultural proportion > 40 %) are included.



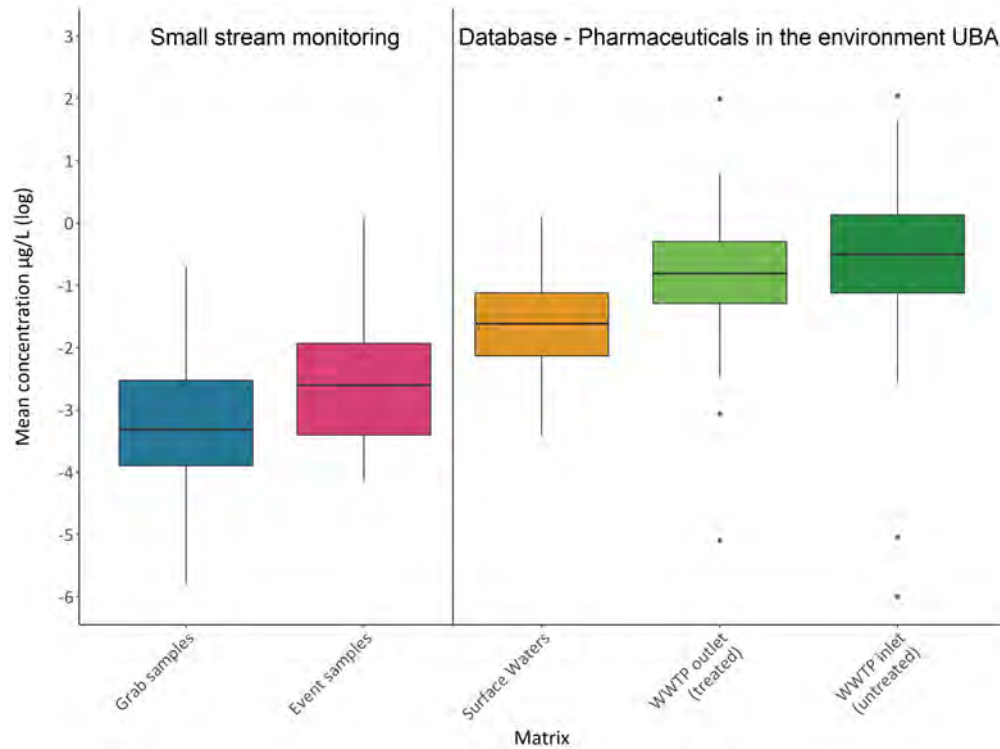
Source: own figure, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

Results of the Screening-Analysis

In a screening analysis, the water samples were additionally analyzed for another 18 substance groups of pollutants of anthropogenic origin. These include, for example, pharmaceuticals, industrial substances, biocides, rubber additives, corrosion protection agents, repellents, bitter substances, fragrances and solvents (for analysis see chapter 2.5.5, for group classification see chapter 3.1.4). Based on the available findings from 2018, concentrations for these substance groups were found to be elevated by a factor of 4 on average in the event samples compared to the grab samples. In addition, on average, three times more substances were detected in the event samples. The most frequently measured substance groups in the event samples were pharmaceuticals with an average of 21 substances per sample and industrial substances with an average of 10 substances per sample (grab sample: pharmaceuticals 7, industrial substances 3). An average concentration of 0.23 µg/L for pharmaceuticals (0.14 µg/L in the grab samples) and 0.61 µg/L for industrial substances (0.34 µg/L in the grab samples) was measured in the event samples.

A comparison of the mean concentration of the 61 pharmaceuticals investigated with the database "Pharmaceuticals in the environment" of the German Environment Agency (UBA 2019; see Appendix A.6 for a list of selected pharmaceuticals) showed that the mean concentration of these pharmaceuticals in the event samples is lower by a factor of about 200 (Figure 5). From the UBA literature database, only data collected in Eastern and Western Europe were used. However, the water bodies included also include much larger rivers, where several wastewater treatment plants of a higher size class (> 2) discharge in the upper reaches.

Figure 5: Comparison of the measured mean concentration of 61 pharmaceuticals (divided into grab and event samples) of the small water monitoring and the UBA database (UBA 2019). Only values from the UBA database that were sampled in the surface water and wastewater treatment plant inlet and outlet matrices are presented. Soil, groundwater, lake and sediment samples were not included.



Source: own figure, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

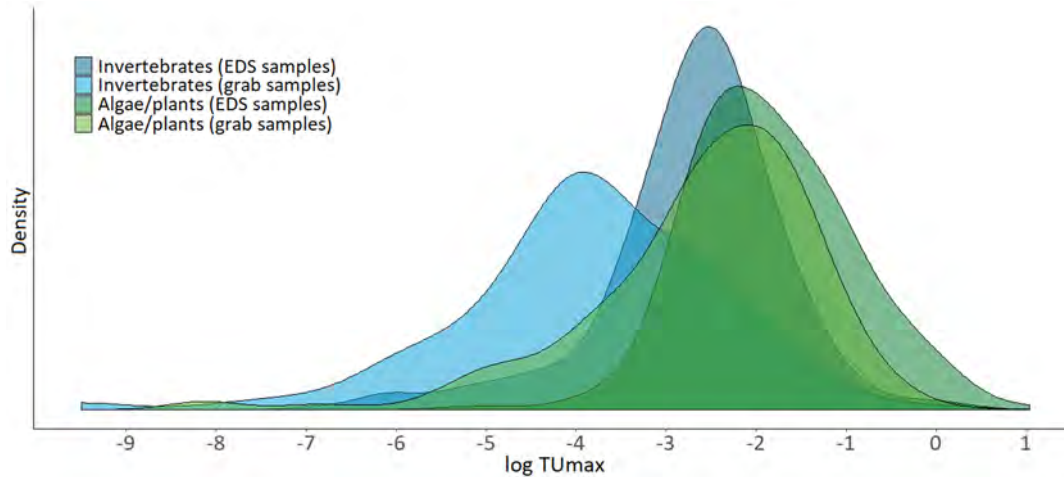
The 14 investigated wastewater markers were detected at 74 % of the investigated sampling sites (for details see chapter 3.1.4). The wastewater markers come from the groups of sugars, pharmaceuticals and corrosion inhibitors and indicate specific sources of domestic wastewater based on their use. On average, 8.7 effluent markers were measured in the event samples and 4.5 in the grab samples. The increased occurrence of effluent markers and the increased mean concentration of effluent markers in the event samples by a factor of 2.4 suggests an increased input of domestic wastewater during rain events. The ratio of the concentration of degradable to persistent wastewater markers showed that the relative proportion of untreated wastewater in the event samples is higher by a factor of 2 (see chapter 3.1.4.1).

Estimation of PPP toxicity towards specific groups of organisms

Since a pure concentration indication is not meaningful with regard to the effect of a substance on certain organisms, a corresponding toxic effect of the analyzed substances was calculated based on the respective LC_{50} value (see chapter 2.6). Loads determined using Toxic Units (TU) ranged from low to very high ($\log TU < -6$ to $\log TU 1$; Figure 6) for both invertebrates and photoautotrophs (algae and aquatic macrophytes) at the sampling sites. In the event samples, several PPP active ingredients occurred in a strongly elevated toxicity range ($\log TU_{max}$ greater than -2, corresponding to a factor of 100 less than the LC_{50} value). This toxicity threshold for invertebrates of a $\log TU -2$ was exceeded by about 20 % of the event samples and 9 % of the grab samples. With respect to photoautotrophs, 55 % of the event samples and 36 % of the grab

samples exceeded this threshold. Toxicity to invertebrates from PPP active ingredients was much better captured by event-driven sampling (see chapter 3.1.5).

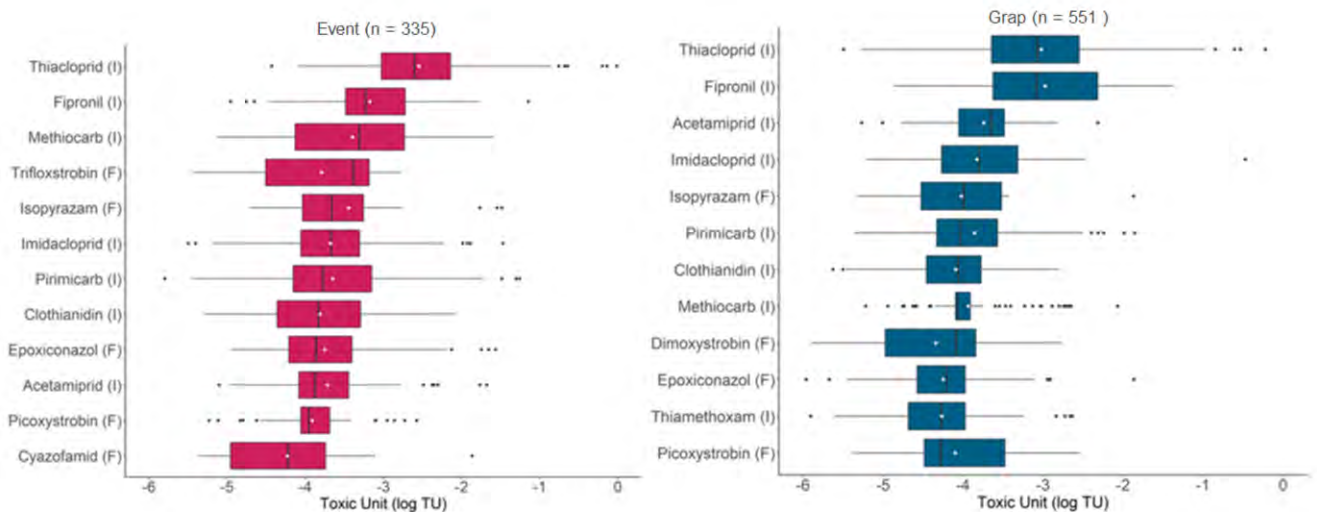
Figure 6: Toxicity in terms of TU calculated from target analysis data of the grab and event samples from all sampling sites for invertebrates and photoautotrophic organisms.



Source: own figure, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

The 12 most toxic active ingredients to invertebrates at the agricultural sites are insecticides and fungicides (Figure 7). The mean toxicity to invertebrates, represented by the TU of the most toxic active ingredient thiacloprid, is a median of 2.6 for the event-related samples and about -3.05 for the grab samples. Thiacloprid and fipronil were found to have the highest toxicity regardless of sampling method. The five neonicotinoids acetamiprid, clothianidin, imidacloprid, thiacloprid, and thiamethoxam dominated toxicities to invertebrates in the vast majority of stream sections sampled. It is shown that in addition to the measured elevated PPP concentrations, the estimated toxicity in the event samples is also higher than in the grab samples.

Figure 7: Toxicity distribution for the 12 substances with the highest median toxicities for invertebrates of event-based sampling ("Event", n=335) and for grab sampling ("Grab", n=551) at the agricultural sites (agricultural proportion > 20 %). The mean is indicated by the white dot and the median by the black vertical bar in the boxplots.



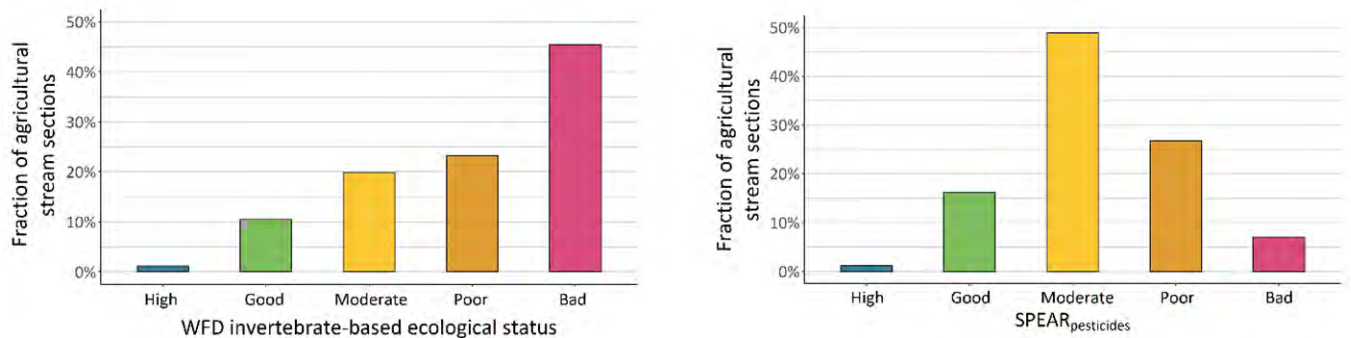
The PPP category belonging to the respective active ingredient is given in brackets after the active ingredient name: I: insecticide, F: fungicide. Source: own figure, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

With regard to urban pollution or urban toxicity to invertebrates, which was calculated for substances from urban sources, statements can only be made for 2018 due to the ongoing evaluation of the screening results. It was clearly shown that PPP active ingredients significantly determine the toxicity in the investigated sampling sites and anthropogenic substances from urban sources play a subordinate role (see chapter 3.1.5.1).

b) Ecological Status

The ecological status of the sampling sites suitable for this purpose (n=101) was determined on the basis of the composition of the invertebrate community according to the WFD (chapter 3.2.1.5). For this purpose, the stream sections were classified into five ecological status classes ranging from "high" (I) to "poor" (V). Overall, 88 % (n=76) of the agricultural sites (for definition see chapter 2.1) achieved only "moderate" to "poor" ecological status. 45 % (n=39) of the agricultural sites are in the ecological status class "poor" (Figure 8). If the ecological status of the water bodies is determined on the basis of the indicator SPEAR_{pesticides} for the estimation of the PSM influence (NAP indicator 23), 83 % (n=71) of the examined agricultural sites are in the "moderate" to "poor" range (chapter 3.2.1.1), whereby, in contrast to the classification according to the WFD, the largest proportion has a "moderate" status.

Figure 8: Distribution of the five ecological status classes "high" to "poor" of the agricultural sites (agricultural proportion > 20 %) according to WFD (left) and SPEAR_{pesticides} (right).



Source: own figure, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

The load situation of the investigated water bodies is classified differently on the basis of the two indicator systems ASTERICS (according to WFD) and SPEAR. In order to be able to classify these different classifications for the time being, the results of the ecological assessments of the SPEAR_{pesticides}, %EPT, German Saprobia Index and Fauna-Index were correlated with the ecological status class according to the WFD. This comparison showed the strongest correlation between Fauna-Index and ecological status class in a linear regression (negative correlation, adjusted $R^2=0.64$, $p < 0.001$; chapter 3.2.1.5). This correlation can be attributed to the fact that the multimetric module "general degradation" is included in the assessment of ecological status with a weighting of 50 % (Meier et al. 2006) and the Fauna-Index is supposed to indicate structural deficits. Although the module "general degradation" is only one of three modules that determine the ecological status class, the Fauna-Index seems to have a dominant influence on the overall result of the ecological status class. In the present study, it was shown that the Fauna-Index is not strongly correlated with any abiotic factor (see chapter 3.2.1.3). Thus, a strong consideration of the Fauna-Index on a general water body assessment does not seem reasonable.

Multiple linear regression was used to examine the influence of the environmental parameters, including PPP exposure, on the derived indicators (SPEAR_{pesticides}, %EPT, Saprobia Index, Fauna-Index, Ecological Condition Class) of the invertebrate community (see chapter 2.7) and to determine the variance explained in each case as a measure of the relationship. The relative explanatory contribution of each abiotic parameter on the specific endpoint indicator was determined using a bootstrap analysis and also indicated by the coefficient of determination R^2 . Depending on the endpoint indicator, different strength of relationships and different stressor combinations could be identified. It was shown that PPP exposure (in the form of TU) was the main stressor based on the largest explanatory variance for three out of five indicators (SPEAR_{pesticides}: $R^2=0.34$; saprobic Index: $R^2=0.19$ and %EPT: $R^2=0.21$; see chapter 3.2.1). Other stressors relevant to the bioindicators represented oxygen concentration, water structure quality, flow velocity, total phosphorus content, and the proportion of holding substrate in the small water bodies with varying influence. The relative explanatory proportion of each parameter was significant and ranged from an R^2 of 0.03 to 0.15 (chapter 3.2.1).

For the diatom community, there is evidence of a relationship between community structure and herbicide exposure (chapter 3.2.3). However, a bioindicator for PPP exposure has yet to be developed for this group of organisms. Furthermore, genetic analysis (metabarcoding) was

shown to be suitable to characterize the biocenotic structure of diatoms. However, further evaluation still needs to be done. Furthermore, it is possible to quantify the biological effect potential of aquatic extracts using effect-based tools (here exemplified by the algae test). The clear correlation of the algal toxicity of the extracts with the calculated phyto-toxicity (TU based on LC₅₀ values for algae and macrophytes, see chapter 2.6) points to the possibility of organism-based, bio-analytical methods for the assessment of pollution with PPPs (see chapter 3.2.3). Furthermore, it was possible to identify heavily polluted sampling sites with the help of adapted bioassays (chapter 3.2.2).

Ecosystem function leaf decomposition was not significantly affected by PPP toxicity, although fungal communities at agricultural and non-agricultural sites differed clearly (chapter 3.2.4).

A variety of biological endpoints were investigated as part of the small water monitoring, with a focus on the analysis of macroinvertebrate communities. Various indicator systems were used to determine the ecological status of the small water bodies, including the ecological status class implemented in the WFD. The indicators SPEAR_{pesticides} and %EPT most clearly reflected the pollution by PPP active ingredients and the general state of pollution by all stressors investigated, whereas the ecological status according to the WFD calculation in the watercourses investigated here showed only a slight correlation to the environmental stressors measured.

5. Adequacy of regulatory threshold levels

The ecological status of a watercourse section in connection with the measured factor of RAC under- or exceedance enables a validation of these effect thresholds derived in the PPP approval (chapter 4). Here, the invertebrate-based SPEAR_{pesticides} Index can serve as a specific indicator of PPP effects. Sampling sites where at least one RAC exceedance was measured (n=75, biennially sampled sampling sites combined) had an average SPEAR_{pesticides} value of 0.44 ("moderate"). At those stream sections where the measured concentrations were only slightly below the RAC value (concentrations > RAC/10, n=21), nevertheless, only an average SPEAR_{pesticides} value of 0.6 was observed (good"- "moderate"). In contrast, when concentrations were even lower (concentrations ≤ RAC/10, n=5), a SPEAR_{pesticides} value of 0.85 ("high") and thus a significantly improved ecological status was detected. This suggests that even concentrations below the existing limits can lead to measurable ecological effects. However, a concrete validation of individual RAC values is only possible to a very limited extent due to the active ingredients always occurring in parallel in the field. The extent to which these data can nevertheless provide an indication of the protectiveness of the thresholds is still awaiting investigation.

6. Further data analysis

The results of the small water monitoring pilot study presented above showed a clear discrepancy between the intended protection goal in the authorization of PPPs and the actual pollution status of small water bodies in the agricultural landscape with PPP residues. However, by means of a detailed analysis of the data set collected in the pilot study of the small water monitoring, it should be possible to close knowledge gaps and to draw conclusions for regulatory consequences. Therefore, a follow-up project (FKZ 3720674011) has been started in October 2020, which should shed light on questions concerning the following aspects until the end of 2022:

- Exposure drivers: what factors related to catchment area and PPP application influence PPP exposure in small streams in the agricultural landscape and to what extent?

- ▶ Efficiency of risk reduction measures: Which measures at the level of PPP application and at the landscape level are how effective for risk reduction of PPP inputs and ecological effects?
- ▶ PPP-specific analyses: What insights can be gained from a substance-specific analysis of the data and detailed processing for selected substances? To what extent do the different analyses lead to comparable results or differ for what reasons?
- ▶ Exposure prediction and real exposure: Which conclusions on exposure prediction and effectiveness of risk management measures can be drawn from the comparison of predicted and measured environmental concentration?
- ▶ Mixture toxicity: Are quantitative statements on the additional ecological risk of the PPP mixtures in the water samples possible?

In addition, it will enable the processing of data-related inquiries from stakeholders from various committees and processes at the federal and state levels. Questions to the pilot study data set can be formulated and answers obtained from the project. Stakeholders can come, for example, from the NAP working groups, LAWA committees and working groups, and the scientific advisory board or the participating state authorities of the small water monitoring.

A regulatory perspective on the monitoring of small streams in the agricultural landscape – contribution of the German Environment Agency (UBA)

By Kristina L. Hitzfeld, Alexandra Müller and Saskia Knillmann

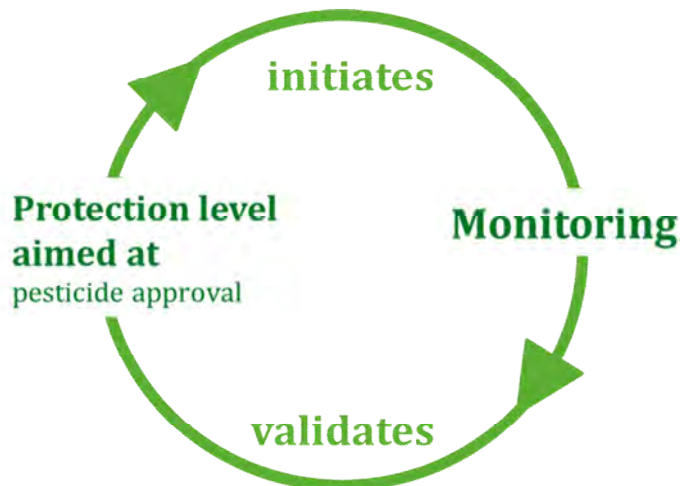
First of all, we would like to thank the scientists of the Helmholtz-Centre for Environmental Research (UFZ) and the cooperating state authorities for their enormous effort in conducting the first two sampling campaigns 2018/2019 in small flowing surface waters in the agricultural landscape.

In the following chapter, we will share our view on the findings of the pilot study “Kleingewässermonitoring” (KgM) from the perspective of the German Environment Agency (UBA).

a) Aim of the “Kleingewässermonitoring”

Within the national authorisation of plant protection product (PPP) the German Environment Agency (Umweltbundesamt, UBA) is responsible for the environmental risk assessment of products. Furthermore, the UBA contributes to the European processes of active substance approval. According to the EU regulation 1107/2009, authorities must ensure that approved PPPs do not cause an unacceptable impact on the environment. In order to achieve this goal and at the same time provide a range PPPs, the procedure of the exposure and effect assessment at the European and at the national level has become more and more complex. Despite this, over the last years several field studies repeatedly reported high pesticide concentrations especially in surface water bodies (Liess and Von der Ohe 2005; Stehle and Schulz 2015a; Szöcs et al. 2017) that are expected to cause harmful effects on non-target organisms. These findings indicate that there is an apparent mismatch between the regulatory risk assessment and detected concentrations of pesticide substances in aquatic ecosystems.

Due to the large number of monitoring sites, the extensive analyses of chemical and biological parameters, and the comprehensive recording of environmental parameters, the present study contains valuable data to identify potential mismatches at a large scale. Also, the question is addressed to what extent such a monitoring of pesticide concentrations can be used to validate or improve the current processes of risk assessment including prediction of exposure and effects as well as risk management.



Source: own figure, Umweltbundesamt.

Introducing 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 with the aim to reduce the risk and effects due to the use of pesticides in agriculture. In Germany, the National Action Plan for the Sustainable Use of Plant Protection Products (NAP, BMEL 2013) was, hence, developed and targets at i) reducing the surface water pollution to the intended level of protection envisaged in the authorisation of PPPs is actually achieved, ii) compliance with available environmental quality standards (e.g. after the water framework directive), and iii) prevent change for the worse with respect to the status of the streams according to the water framework directive. The specific NAP objectives for example include a representative sampling of small water bodies and that 99 % of the event-driven monitoring samples of one year should comply with the regulatory acceptable concentration (RAC) by 2023. The RACs are derived within the risk assessment of PPPs by the UBA.

The concept for the representative monitoring of pesticides in small streams in the agricultural landscape of Germany was developed in two research projects (Brinke et al. 2017 and Wick et al. 2019) prior to the presented pilot study. The focus was specifically on small water bodies, which are currently underrepresented within the Water Framework Directive (2000/60/EG) but may be strongly influenced by surrounding agricultural land use. Against this background, catchments with an area of < 30 km², agricultural proportion of > 40 %² and a minimal influence of non-agricultural pesticide sources were assumed to be suitable for the representative monitoring of pesticide residues from agricultural use in small water bodies.

² During the monitoring study, the limit of 40% was reduced to 20%, as relevant pesticide concentrations and effects were detected at sites with 20-40% of agricultural land use in the catchment (see chapter 2.1).

b) Results with respect to the representative status of small streams in the agricultural landscape of Germany

Measured pesticide concentrations – high threshold exceedances of approved pesticides

The monitoring showed that measured pesticides concentrations exceeded the RAC of at least one active substance (a.s.) in 60% of all event-driven samples (Table 1). In 30% of all samples even two or more a.s. showed exceedances (

Figure 9 A) considering authorised PPP at the time of monitoring. This result is very far from the specific goal in the German NAP for 2023 that pesticide concentrations in 99 % of event-triggered samples per year should be below respective RACs (NAP, BMEL 2013).

While RAC-values are available for all pesticide active substances studied, environmental quality standards for the maximum allowed concentration (MAC-EQS, WRRL, details chapter 3.1.) were defined for only eleven approved pesticide substances that are listed as river basin specific pollutant in Germany. Based on these available MAC-EQS only about 10% of the event-driven samples show exceedances (Table 1) and only individual samples two or more exceedances (

Figure 9 B). With respect to average annual environmental quality standards (AA-EQS), the evaluation could be performed for 24 a.s. (details chapter 3.1.1) and revealed that more than 30% of all stream sections sampled in the PPP application period between April and July and results averaged would exceed one or more respective AA-EQS (Table 1,

Figure 9 C). Even though usually other time periods are averaged, the results indicate that the respective stream sections would conflict with a good classification and the aim for improvement of status according to the water framework directive.

In comparison to event-triggered sampling, grab samples represent the current standard method used by the authorities and, thus, their number of RAC or EQS exceedances found in the monitoring are lower (Table 1). Hence, pollution peaks during rain events and after run-off from fields can only be studied if the more laborious event triggered sampling is applied.

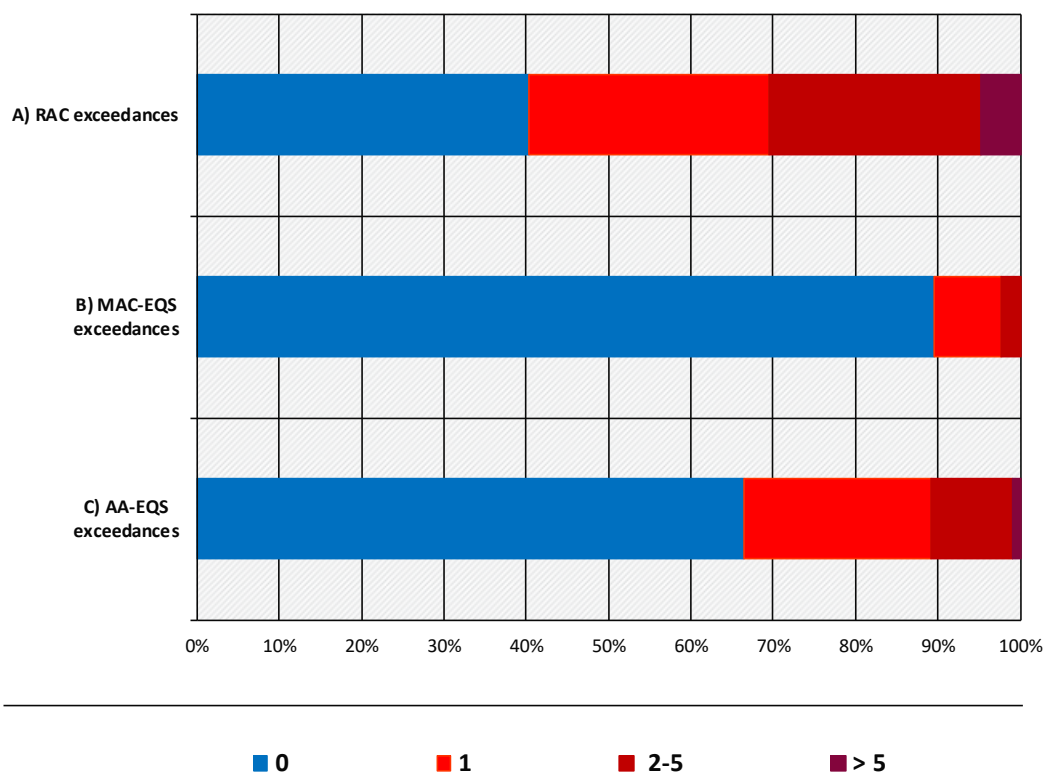
Furthermore, a preliminary comparison with monitoring results from two federal states (details chapter 3.1.1.2.6 and 3.1.1.3.3) of Germany emphasise the findings, that routine monitoring after the water framework directive is not able to describe the pollution of small water bodies close to agricultural fields sufficiently enough to draw regulatory consequences for PPPs (Brinke et al. 2017).

Table 1: Overview on the different criteria for evaluation and exceedances (# Regulation (EC) 1107/2009; *WFD- Water Framework Directive 2000/60/EC).

Evaluation criteria	Proportion of exceedances/ proportion of sites or samples with exceedances	Framework or Basis	number of available criteria/ thresholds	Chapter in this report
RAC - event triggered	60% of all samples 73% of all sites	PPP authorisation [#]	86 active substances 44 metabolites	3.1.1.2
RAC – grab sampling	25% of all samples 58% of all sites	PPP authorisation [#]	86 active substances 44 metabolites	3.1.1.2
MAC-EQS	10% of all samples	WFD* (OGewV)	11 active substances	3.1.13
AA-EQS	30% of all sites	WFD* (OGewV)	24 active substances	3.1.1.4

Evaluation criteria	Proportion of exceedances/ proportion of sites or samples with exceedances	Framework or Basis	number of available criteria/ thresholds	Chapter in this report
Ecological status (moderate -bad)	83% of all sites 88% of all sites	SPEAR classification WFD*		3.2.1

Figure 9: Exceedances of regulatory acceptable concentration (RAC, A), maximal acceptable concentration (MAC-EQS, B) and annual average (AA-EQS, C) environmental quality standards. Fraction of event triggered samples (A, B) and for the annual average of stream sections (C) (see chapter 3.1.1).



Source: own figure, Umweltbundesamt.

Ecological status of small stream sections: more than 80% reveal a moderate to bad status

With respect to the ecological status of the small streams, the results from the KgM reveal that more than 80 % of all stream sections status need to be classified as moderate to bad only (Table 1). This means that the ecosystem in those small streams in the agricultural landscape is altered and does not fulfill the aim of a good status targeted according to the Water Framework Directive (WFD).

While for routine monitoring under the WFD the respective sites for chemical and biological monitoring may differ, the KgM combined both kinds of sampling at the same site. This synchronized chemical and biological monitoring allowed to correlate RAC exceedances directly with biological indicators and effects for a specific stream section. The findings show that aquatic invertebrate community shifts to less sensitive species (indicated by the bioindicator $SPEAR_{pesticides}$) correlate with increasing pesticide contamination (chapter 3.2.1.1) and the exceedance of RACs (Liess et al. 2021). 11 stream sections without RAC exceedances, however, also showed apparent pesticide effects for aquatic invertebrates according to $SPEAR_{pesticides}$ (status < good). Along with this, only 86 % of the aquatic invertebrate communities in small streams can be protected in general if the current RAK values are met, as concluded by Liess et al. 2021. To reduce remaining risks, additional investigations are necessary to evaluate if some single substance RACs are sufficiently protective and can cover additional stress factors in the field (e.g. environmental stress, repeated toxicant exposure).

In conclusion, the results from the pilot study show very clearly that the aspired protection level in the environmental risk assessment of PPP in terms of RAC exceedances is far from being met. These exceedances are also reflected by the high number of stream sections with a moderate to bad ecological status.

Implications for monitoring

Based on the outcomes of the study on small streams in agricultural landscapes, we conclude the following implications for regulatory monitoring of pesticide substances:

- ▶ **Event-triggered sampling:** For monitoring of pesticides in small streams in the agricultural landscape the Kleingewässermonitoring underlines the importance of run-off events as entry pathway for active substances from PPPs. Event-triggered monitoring is more time and cost intensive than the currently established grab sampling. Nevertheless, it has been shown that the exposure following run-off events are essential for a realistic evaluation of agricultural impact in small streams.
- ▶ **Synchronized chemical and biological monitoring:** The results of the pilot study show that the combination of chemical pollution and biological effects monitoring is important to validate, understand and also predict the impact of PPPs compared to other stressors. The investigated bioindicator $SPEAR_{pesticides}$ alone may indicate stream sections that are potentially affected by pesticides, but does not allow conclusions on the precise level of pesticide pressure and critical pesticide substances. Hence, $SPEAR_{pesticides}$ presents a suitable indicator to supplement the standard indicators that are already in use under the WFD.
- ▶ **Environmental quality standards / substance selection:** The extent of RAC exceedances in the Kleingewässermonitoring emphasizes the need to adapt the list of monitored substances to the current spectrum of approved PPPs. Especially the comparison with existing environmental quality standards (EQS) within the WFD monitoring (see chapter 3.1.1) identified that only chemical analyses of currently applied substances enable conclusions on the exposure condition of surface waters by currently used PPPs. Furthermore, for regulatory consequences following Regulation (EG) 1107/2009, availability of legally binding European environmental quality standards within the WFD, is essential.

► **Continuous monitoring / adjustment to PPP dynamics:** Results of the monitoring in 2018/2019 detected critical active substances, which are no longer approved for field spray applications since 2020 including neonicotinoids (thiacloprid, clothianidin, imidacloprid, thiamethoxam) or methiocarb (no renewal of approval). Furthermore, as older substances leave the market, new active substances and products substitute their use. Such dynamics require a regularly recurring monitoring to assess corresponding changes in the environmental exposure or effects and follow the phasing-out of the substances concerned. Furthermore, also knowledge and techniques regarding risk management or risk mitigation measures advance over time and, thus, a regular small stream monitoring validate and improve the implementation of efficient measures.

c) Possible reasons for exceeding the anticipated levels of PPP residues in small streams

In the authorisation process for each use of a PPP the expected environmental exposure and risk are assessed. Hence, residue levels of the respective active substance in the streams above the regulatory acceptable concentration (RAC) which was the threshold for approval of the PPP. In view of the large number of RAC exceedances found in small streams the urgent question arises about underlying reasons.

General reasons

Assuming that PPPs have not been subject to misuse and were applied according to good agricultural practice, the main reasons must be linked to procedures, models and assumptions of the prospective risk assessment for PPPs. In the prospective risk assessment, mostly the use of single PPPs is evaluated during authorisation. In contrast, PPPs are commonly applied together in tank mixtures and/or in sequence in the agricultural practice, but the specific treatment patterns are largely unknown to the competent authorities. In addition, in one stream catchment generally more than one crop type is cultivated on different fields. As a result, measured environmental concentrations in the small streams cannot be directly assigned to a predicted concentration for a single use, but potentially reflect several PPP applications with the same active substance within the catchment.

Substance specific reasons

Out of the 86 investigated substances, a set of 20 substances has been identified that caused 93 % of all exceedances. Here, we present a first evaluation of those substances from a regulatory point of view. The substances with the most RAC exceedances as shown in Figure 4 include 6 insecticides (i.e. mainly neonicotinoids) and 6 herbicides. The maximum factor of exceedance was observed to be larger than 100 for the insecticide thiacloprid.

For the first analysis on underlying reasons, all approved PPPs in Germany with the substances in question during the time period of the sampling campaign were investigated. The aim was to identify the maximum predicted environmental concentration (PEC_{max}) as the worst-case prediction for the comparison with measured environmental concentration (MECs). For this aim, approved uses in cultures that were generally not covered in all investigated catchment areas were not included. The PEC_{max} were further selected as the product on the market with the highest expected run-off, because actual treatment regimes were not available for the catchments of the investigated streams sections. As a consequence, an even higher rate of

exceedance is expected, if applied products were known and product specific PECs could be considered.

Inertia of authorisation of PPPs

The authorisation of PPPs and, hence, substance specific RACs and prospective PECs are not fixed over time but are constantly subject to change. Changes can be induced for example by the availability of new effect data, new regulations, updated guidance documents, exposure models or decision schemes. The RACs used for the present monitoring study represent the status of knowledge and protection goals of the time period of the first monitoring campaign in 2018 (2018, minor revisions in 11/2019 for single substances, list in Appendix A.2). This is in contrast to the fact that PPPs available on the market in 2018 and 2019 were approved during the last 15 years with requirements and assumptions from the respective time.

At the time of approval of the respective PPP, the PEC_{max} matched the respective RAC, i.e. the original RAC is higher or equal than PEC_{max} including risk mitigation measures, if needed. Once a PPP is approved, it can be applied until product authorisation revision that is usually scheduled only after the active substance renewal. These renewals take place theoretically every 10 years, but the process is often delayed due to expert discussions or identified data gaps. Flufenacet as an example, showed EQS exceedances only (Chapter 3.1.1.3.2) while a new RAC was not yet agreed on a European level in 2018/2019, due to delays. Hence, it is quite likely that changes in the risk assessment or new data from different PPP authorisations with the same active substance appear. New knowledge, thus, can result in lower RACs for a specific substance or metabolite. In some cases, this can lead to the fact that products that would not pass the authorisation process are still authorised and available on the market at the date of monitoring. This mismatch of information could be the reason for RAC exceedances of the following active substances: thiacloprid*, clothianidin*, imidacloprid*, thiamethoxam*, acetamiprid*, dimoxystrobin, and bromoxynil. The hazardous nature of neonicotinoids (marked with *) with extremely low effect concentrations attracted scientific and public attention already in 2008 (mass death of bees). Nevertheless, the final regulatory consequence of banning those compounds for use in the field took until 2019 and remaining emergency authorisations still contribute to the pollution of small streams.

On the other hand, new knowledge may not only alter RACs over time but also the derivation of PEC may change due to updated underlying methods and assumptions. Especially for the assessment of seed treatments it is known, that more than ten years ago, authorisations assumed that the use of treated seeds would prevent exposure of streams via run off in the case of rain events. While again this assumption turned out wrong in the meantime, the new assessment practice in place did not have an impact on the existing authorisation of PPPs. As a consequence, the status of approved PPPs with a formally extended authorisation remained unchanged until active substance renewal was finalized. The missing adjustment of the exposure assessment could be a reason for exceedances of the active substances methiocarb, imidacloprid, and dimethenamid-p.

In summary, we are dealing with an inertia of the authorisation process that currently impedes the incorporation of new knowledge (i.e. updates RACs or exposure assessment) before the approval of a PPP of concern expires or the official process of renewal (1107/2009 article 43) starts. This inertia is expected to contribute to the RAC exceedances for half of the substances with a high number of exceedances. More detailed analyses on this impact need to follow in order to quantify and tackle the mismatch between time point of approval and the current state of knowledge.

Non-compliance or overestimated efficacy of mitigation measures

Overall the findings in the field revealed concentrations within the range of PECs estimated during prospective risk assessment. Measured concentrations of active substances of available PPPs can be compared with PECs with risk mitigation measures (PEC_{max}) as shown above, but also to PECs without risk mitigation measures. In some cases, measured concentration levels were between the PEC with and without respective risk management measures, e.g. compliance with constraints of distances or buffer stripes to adjacent small streams. Thus, it seems that models and calculations used to derive PECs reflect quite well the concentrations observed in the field. Disregarding uncertainties between predicted and measured pesticide concentrations in the field this finding may indicate (i) a non-compliance with risk management assigned to the use of PPPs or (ii) that some PPPs risk mitigation measures are not as efficient as expected.

The non-compliance or overestimation of mitigation measures might be reason for exceedances of the following active substances: nicosulfuron, lenacil, diflufenican, s-metolachlor, foramsulfuron, dimethenamid-p, and mesotrione.

Implications for regulation of PPPs

As shown in this pilot study small streams in the agricultural landscape reveal frequently levels of current unacceptable pesticide concentrations and biological monitoring confirms the expected effects on non-target aquatic organisms. To reduce the impact of authorised PPP we suggest the following implications for the regulation of PPPs:

- ▶ **Event-triggered monitoring needed to identify real exposure:** Results from the KgM pilot study with event-based samplings prove that such data are very valuable to validate the prospective risk assessment including risk management and are able to highlight shortcomings of the authorisation process.
- ▶ **Continuous feedback of monitoring data into authorisation processes:** The here presented first regulatory analyses already point to weaknesses in risk assessment, such as to include new knowledge and also revise approvals of PPPs currently on the market. The current inertia of the authorisation process needs to be urgently addressed by institutions involved in active substance renewal and PPP authorisation processes. Only if this systematic inertia is overcome, a monitoring can cross-check the assumptions of prospective environmental risk assessment and efficacy of applied risk mitigation measures.
- ▶ **Availability of application data:** The analyses presented here are based on the worst-case assumption that the product with the highest soil relevant application rate available on the market was used (PEC_{max}). The availability of typical treatment would allow to identify crop specific toxicity drivers (i.e. PPP applications that dominate the risk of a crop specific treatment regime in one season) that can be related to their occurrence in aquatic ecosystems. A comparison between actual application data and measured environmental concentrations might also contribute to evaluate which risk mitigation measures are effective and which products might have less impact on the ecosystem of small streams. Unfortunately, in Germany even though this information is generated, it is still not available to the competent authority UBA.

- ▶ **Use of monitoring data for risk assessment:** Further evaluations are planned to derive detailed information about site and substance specific reasons for exceedances in the field. This is not about detecting farm specific pollution but aims for preventing systematic underestimations of field exposure in the risk assessment in the course of PPP authorisation. How obtained knowledge can be used specifically in the risk assessment for PPPs has to be investigated and possible adaptations for risk mitigation have to be discussed with stakeholders and authorities in the European and national context.

1 Einführung

1.1 Ausgangssituation

Aufgebracht auf Ackerflächen schützen Pflanzenschutzmittel (PSM) Nutzpflanzen vor Schadorganismen, wie Insekten, Pilzen und Unkräutern. Durch den unvermeidbaren Eintrag von PSM in angrenzende Ökosysteme beschränkt sich die Wirkung von PSM jedoch nicht nur auf die vorgesehenen Zielflächen. Beispielsweise wurden PSM-Wirkstoffe und ihre Metabolite in zahlreichen Studien in Oberflächengewässern nachgewiesen. Neben Drainagen- und Hofabläufen sowie einer Drift während der Applikation findet ein Eintrag in Gewässer vor allem bei Regenereignissen statt (Liess und Schulz 1999; Huber et al. 2000; Münze et al. 2017). Dabei werden die auf die Kulturen aufgebrauchte PSM über Oberflächenabfluss (run-off) in die angrenzenden Gewässer eingetragen. PSM-Rückstände sind unter anderem ein Grund dafür, dass die Fließgewässer in Deutschland ihren nach Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) angestrebten guten oder sehr guten ökologischen Zustand nicht erreichen (UBA 2017). In durchgeführten Studien konnte mehrfach nachgewiesen werden, dass PSM mit Konzentrationen oberhalb des jeweiligen Grenzwertes in Fließgewässer eingetragen werden. Kleine Fließgewässer sind davon betroffen, wenn ihr Einzugsgebiet landwirtschaftlich genutzt wird (Liess und Von der Ohe 2005; Stehle und Schulz 2015a).

Die ökologischen Folgen von PSM in Nicht-Ziel-Ökosysteme sind erheblich. Der Verlust der Biodiversität sowie das Bienensterben sind unter anderem auf diese Einträge zurückzuführen (Goulson 2013; UBA 2018). Ebenso sind Auswirkungen in angrenzende aquatische Ökosysteme nachgewiesen. Neben Effekten auf die Photoautotrophen- und Pilzgemeinschaften (z. B. Fernández et al. 2015; Mostafa et al. 2002) sind Auswirkungen auf aquatische Invertebraten, das Makrozoobenthos (MZB), bekannt (Beketov et al. 2013; Liess und Von der Ohe 2005; Schäfer et al. 2012). Ein aktueller Review der Wirkungen von PSM auf Nicht-Ziel Organismen ist in Niggli et al. (2020) zu finden.

Um das Risiko und eine Schädigung von Nicht-Ziel-Organismen, Populationen und Gemeinschaften zu minimieren, durchlaufen PSM und ihre Wirkstoffe ein Zulassungsverfahren. Das Umweltbundesamt (UBA) führt die Umweltrisikobewertung für jede einzelne beantragte Verwendung eines PSM gegen einen bestimmten Schaderreger in einer Kultur mit bestimmter Aufwandmenge, Zeitpunkt der Anwendung und Entwicklungsstadium der Kulturpflanzen durch. Um eine Risikobewertung vorzunehmen, werden zum einen die erwartbaren Konzentrationen in Gewässern und zum anderen mögliche Auswirkungen auf Gewässerorganismen abgeschätzt.

Bei ersterem werden mithilfe von Simulationsmodellen die Wirkstoff-Konzentrationen abgeschätzt, welche über die Eintrittspfade Oberflächenabfluss, Abdrift oder Drainage in angrenzende Gewässer gelangen könnten. Durch ungünstige, aber dennoch realistische Expositionsszenarien soll dadurch die erwartbare Umweltexposition (predicted environmental concentration, PEC) vorhergesagt werden. Zur Abschätzung möglicher schädlicher Auswirkungen auf die Gesamtheit der Organismen werden aus Laborstudien bekannte Effektkonzentrationen von Stellvertreterorganismen mit EU-weiten Sicherheitsfaktoren verrechnet. Man erhält die maximale regulatorisch akzeptable Konzentration (RAK), von welcher angenommen wird, dass bei Einhaltung dieser Konzentration keine unvermeidbaren Schäden im aquatischen Ökosystem auftreten (EFSA 2013). Um das PSM für die Verwendung zulassen zu können, muss die im Gewässer erwartbare Konzentration unter der regulatorisch akzeptablen Konzentration liegen ($PEC < RAK$). Ist dies nicht der Fall können geeignete Risikominderungsmaßnahmen (RMM) getroffen werden, die die Konzentration im Gewässer

reduzieren sollen ($PEC + RMM < RAK$). Ist eine Expositionsminderung auf diese Weise nicht möglich und die erwartbare Umweltkonzentration liegt weiterhin über der regulatorisch akzeptablen Konzentration ($PEC > RAK$), kann die Verwendung des PSM nicht zugelassen werden (EFSA 2013).

Trotz des umfangreichen Zulassungsverfahrens werden, wie anfangs beschrieben, viele Gewässer und ihre Lebensgemeinschaften nicht ausreichend geschützt. So konnten auch Überschreitung von den abgeleiteten Grenzwerten in Oberflächengewässern bereits in vorangegangenen Untersuchungen stichprobenartig belegt werden (Liess et al. 2005; Liess und Von der Ohe 2005; Stehle und Schulz 2015b; Szöcs et al. 2017). Es bleiben neben generellen Unsicherheiten in der tatsächlichen praktischen Verwendung auch bekannte Unsicherheiten in der Risikobewertung. Beispielsweise werden neben einer unzureichenden Expositionsmodellierung auch vorkommende PSM-Mischungen und die möglichen ökologischen Effekte nicht oder nur unzureichend berücksichtigt (z. B. Brühl und Zaller 2019; Topping et al. 2020).

Um die Auswirkungen des Pflanzenschutzmitteleinsatzes europaweit zu verringern, verpflichtet die Pflanzenschutz-Rahmenrichtlinie (Richtlinie 2009/128/EG) die Mitgliedsstaaten zusätzliche Maßnahmen zur Risikominderung zu ergreifen. In nationalen Aktionsplänen sollen diese Maßnahmen mit quantitativen Zielvorgaben und konkreten Zeitplänen unterlegt werden. Fortschritte, die bei der Risikoreduzierung erzielt werden, sind anhand geeigneter Indikatoren zu messen und zu berichten. Seit 2013 beschreibt der deutsche Nationale Aktionsplan zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) die Maßnahmen und Ziele, die Risiken und Auswirkungen von PSM auf die menschliche Gesundheit und den Naturhaushalt in Deutschland verringern sollen (BMEL 2013). Neben formulierten Qualitätszielen, wie keine Überschreitung der regulatorisch akzeptablen Konzentrationen (RAK) in 99 % der ereignisbezogenen Proben eines Jahres bis zum Jahr 2023 (NAP Indikator 4), wird im NAP explizit ein repräsentatives Monitoring für kleine Gewässer gefordert. Hierdurch soll der tatsächliche Belastungszustand von Kleingewässern in der deutschen Agrarlandschaft erfasst werden (NAP Maßnahme 6.8.2).

Die Umsetzung dieser Maßnahme besteht aus drei Teilvorhaben. Im ersten Teilvorhaben des FuE-Vorhabens „Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln - Bestandsaufnahme zur Erhebung von Daten zur Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft“ (TV 1: FKZ 3714674041; Brinke et al. 2017) wurden die gemäß WRRL erhobenen Monitoringdaten in Deutschland zusammengeführt und überprüft, inwiefern diese repräsentativ den Belastungszustand von kleinen Gewässern beschreiben können. Dabei zeigte sich, dass die Gewässer in den Monitoringdaten von den Jahren 2005 bis 2015 mit einem Einzugsgebiet kleiner als 100 km² und einem direkten Einfluss von landwirtschaftlichen Flächen unterrepräsentiert waren. Weiterhin zeigte sich, dass nahezu keine Daten aus der ereignisbezogenen Beprobung nach Niederschlägen vorlagen. Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde im zweiten Teilvorhaben „Konzeption eines repräsentativen Monitorings zur Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft“ (TV 2: FKZ 3714674042; Wick et al. 2019) ein Konzept mit Rahmenbedingungen für ein repräsentatives Monitoring geschaffen, welches im Austausch mit den Bundesländern verfasst wurde. In diesem wurden konkrete Eckpunkte wie die Messzeiträume, die Art der Probenahme und die Messstellenauswahl erarbeitet. Das Monitoringkonzept diente dem vorliegenden dritten Teilvorhaben „Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen“ (FKZ 3717634030) als Grundlage, um

ein repräsentatives Monitoring zur Belastung von kleinen Fließgewässern im agrargeprägten Raum deutschlandweit zu untersuchen.

Die Pilotstudie wurde, wie auch die beiden vorherigen Teilvorhaben, durch einen wissenschaftlich-fachlichen Beirat begleitet, dem Vertreter*innen der zuständigen Bundes- und Landesbehörden sowie Universitäten und Forschungsinstituten angehören.

1.2 Ziele des Vorhabens

Zustandekommen der Pilotphase

Es war vorgesehen, dass die Durchführung des Monitorings durch die Bundesländer selbst erfolgt. Auf Grund des benötigten personellen und finanziellen Umfangs hätte das konzipierte Monitoring jedoch nicht nach den Terminvorgaben des NAP umgesetzt werden können. Das deutschlandweite Monitoring wurde somit vom Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung (UFZ) und dem Umweltbundesamt (UBA) finanziert und durchgeführt. Die Beteiligung der Bundesländer erfolgte dabei freiwillig. Aufgrund der langjährigen Erfahrung im Gewässermonitoring wurde das Kleingewässermonitoring (KgM) federführend vom UFZ-Department System-Ökotoxikologie unter Leitung von Prof. Dr. Matthias Liess sowie weiteren Departments des UFZ und der Universität Koblenz-Landau durchgeführt (siehe Tabelle 2).

Ziele der Pilotphase

Das Ziel der „Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) - Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen“ war die Durchführung eines Monitorings von Fließgewässern mit einem agrargeprägten Einzugsgebiet unter 30 km², um den Belastungszustand der Gewässer in Deutschland festzustellen. Gerade diese kleinen Fließgewässer sind von großer ökologischer Bedeutung für den Naturhaushalt und machen zudem einen Großteil der Fließgewässerstrecke in Deutschland aus (Brinke et al. 2015; Wick et al. 2019, BfN 2021).

Die Untersuchungen der kleinen Fließgewässer in zwei aufeinander folgenden Jahren sollte die Bewertung ermöglichen, in welchem Maß die Belastung durch PSM-Rückstände zum ökologischen Zustand der Kleingewässer beiträgt. Im Monitoring nach WRRL werden oftmals unterschiedliche Messstellen für die biologische und chemische Probenahme verwendet. So ist ein direkter Bezug zwischen Belastung und Ökologie selten möglich. Im KgM wurden daher die biologischen Untersuchungen im parallelen Zeitraum des chemischen Belastungszustandes an demselben Fließgewässerabschnitt durchgeführt. Für eine umfassende PSM-Untersuchung wurden die Fließgewässerabschnitte auf eine große Bandbreite an relevanten und aktuellen PSM-Wirkstoffen hin untersucht (siehe u. A. Anhang A.3). Zusätzlich zu den analysierten PSM-Wirkstoffen wurden Nährstoff- und Schwermetallkonzentrationen und eine Vielzahl an weiteren Substanzen anthropogenen Ursprungs identifiziert. Somit können neben landwirtschaftlichen Einträgen auch weitere Quellen einer Belastung, wie z. B. aus häuslichen Abwässern, aufgezeigt werden. Im Vergleich zum behördlichen Monitoring nach WRRL wurden in der Pilotphase KgM nicht nur Schöpfproben nach einem zeitlich festgelegten Plan genommen, sondern auch ereignisbezogene Gewässerproben während Regenereignissen. Mit diesen Ereignisproben ist es möglich, die höheren Belastungen eines Gewässers durch Auswaschung von landwirtschaftlichen Flächen während Niederschlägen zu erfassen.

Weiterhin wird mit dem Vorhaben das Ziel verfolgt, eine belastbare Datengrundlage für die Erfolgskontrolle von Risikobewertung und -management zum Schutz von

Oberflächengewässern im Rahmen des Zulassungsverfahrens für Pflanzenschutzmitteln zu schaffen. Die chemische Untersuchung in der Pilotphase KgM erlaubt dafür die Überprüfung der Einhaltung von Grenzwerten, wie den Regulatorisch Akzeptablen Konzentrationen (RAK) oder den Umweltqualitätsnormen (UQN) nach WRRL (OGewV). Die UQN markieren die Substanz-Konzentration, ab welcher Maßnahmen zur Eintragsminderung getroffen werden müssen.

Neben der chemischen Analyse der Wasserproben wurde im Rahmen biologischer Untersuchungen der ökologische Zustand festgestellt. Eine Verknüpfung der biologischen Befunde mit aufgenommenen abiotischen Parametern und Belastungen sollte die Relevanz verschiedener Umweltstressoren aufzeigen. Im Fall der PSM-Belastung sollte dies unter anderem mithilfe des NAP-Indikators SPEAR_{pesticides} geschehen (Kapitel 3.2.1). Dieser Index zeigt den Anteil an PSM-sensiblen Arten an und ist somit geeignet, die Belastung mit PSM über einen längeren Zeitraum abzubilden (Liess und Von der Ohe 2005). Auch weitere biologische Indikatoren, wie der Anteil von EPT-Arten, der Saprobienindex und der Fauna-Index, wurden zur Feststellung des ökologischen Zustands und dessen Ursachen herangezogen (Kapitel 3.2.1). Die darüber hinausgehenden Untersuchung von Ökosystemfunktionen (Kapitel 3.2.4) und weiteren ökotoxikologischen Effekten (Kapitel 3.2.2 und 3.2.3) sollte das Untersuchungsspektrum der Pilotphase Kleingewässermonitorings abrunden.

Wissenschaftliche Fragen im Überblick

Das gemeinsame Projekt „Pilotphase Kleingewässermonitoring“ wurden federführend vom UFZ-Department System-Ökotoxikologie mit weiteren beteiligten Forschungsgruppen durchgeführt. In der folgenden Tabelle 2 ist dargestellt, wie die Beteiligten im Rahmen des KgM-Vorhabens integriert waren und inwieweit diese zusätzlich an das Vorhaben angedockt waren und vom UFZ kofinanziert wurden.

Tabelle 2: Darstellung der an der Pilotphase KgM beteiligten Forschungsgruppen mit ihrer Einordnung, ob sie im KgM-Vorhaben eingebettet waren oder zusätzlich erfolgten.

Forschungsgruppe	Forschungsbereich	Kernfrage des KgM oder zusätzliche Forschungsfrage
System-Ökotoxikologie (UFZ)	Probenahme & Organisation Biologische Effekte Urbaner Einfluss	Kernfrage Kapitel 2.7, 2.11, 3.1.4 & 3.2.1 Kapitel 4, 5 & 6
Analytik (UFZ)	Target-Monitoring der PSM- Wirkstoffe	Kernfrage Kapitel 2.3.1 & 3.1.1
Ökologische Chemie (UFZ)	Passivsammler	Kernfrage Kapitel 2.4.3, 2.5.2, 2.5.3, 3.1.1.5, 3.1.1.6 & 3.1.2
Wirkungsorientierte Analytik (UFZ)	Schwebstoffanalyse Screening-Analyse (Non-Target-Analyse)	Zusätzliche Forschungsfrage Kapitel 2.5.4 Kapitel 2.5.5
Bioanalytische Ökotoxikologie (UFZ)	Phytotoxizität	zusätzliche Forschungsfrage Kapitel 2.9 & 3.2.3
Bioanalytische Ökotoxikologie (UFZ)	Ökotoxikologische Effektscreening mittels Biotests	zusätzliche Forschungsfrage Kapitel 2.8 & 3.2.2
Quantitative Landschaftsökologie (Universität Koblenz-Landau)	Probenahme in Rheinland-Pfalz Ökosystemfunktion	Zusätzliche Forschungsfrage Kapitel 2.10 & 3.2.4

Grundlage für die hier vorliegende Untersuchung sind die angestrebten Ziele des NAP. Eine ausführliche Beschreibung des NAP und deren Ziele befinden sich im zweiten Kapitel des vorangegangenen Vorhabens „Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln - Bestandsaufnahme zur Erhebung von Daten zur Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft“ (Brinke et al 2017). Gerade im Hinblick auf die Regulatorik von PSM sollen Fragen durch das Pilotprojekt KgM beantwortet werden (siehe dazu Müller und Hitzfeld 2020).

In der Pilotphase KgM sollten unter anderem folgende Kernfragen bearbeitet werden:

- ▶ Ist die Umsetzung eines nationalen Monitorings möglich, das bundesweit die chemische Belastung und die relevanten ökologischen Auswirkungen aufnehmen kann?
- ▶ Unterscheiden sich die regelmäßig genommenen Schöpfproben von den Ereignisproben während Regenereignissen? Liegen die beobachteten ereignisbasierten, kurzfristigen Spitzenkonzentrationen deutlich über den Konzentrationen, die im bisherigen behördlichen Monitoring erfasst wurden?
- ▶ Wird das gesetzlich angestrebte Schutzniveau erreicht? Wie häufig werden die RAK-Werte überschritten? Lassen sich aus dem Vergleich mit Grenzwerten Rückschlüsse für die Protektivität von Zulassung und Management von PSM ziehen?
- ▶ Lässt sich eine Beziehung zwischen Belastung durch PSM-Rückstände und der Schädigung aquatischer Gemeinschaften herstellen?
- ▶ Welchen Einfluss haben urbane/häusliche Belastungen auf die aquatischen Invertebraten in kleinen, landwirtschaftlich geprägten Fließgewässerabschnitten?

2 Stellenauswahl & Untersuchungsmethoden

2.1 Messstellencharakterisierung

2.1.1 Übersicht der Messstellen

Im Jahr 2018 und 2019 wurden für jeweils vier Monate Fließgewässerabschnitte umfangreich untersucht. Die untersuchten Fließgewässerabschnitte für die Pilotphase des Kleingewässermonitorings wurden dabei in Kooperation mit den beteiligten Bundesländern ausgewählt. Hierfür wurde eine Vorauswahl an Messstellen durch die Bundesländer erstellt, welche bestimmte, im Folgenden beschriebene, Kriterien erfüllen sollten (siehe Seite 80 ff). Die Vorauswahl wurde am UFZ zunächst mithilfe von Luftbildern auf ein Vorkommen von einleitenden Kläranlagen überprüft. Anschließend wurde mithilfe einer Stellenbegehung überprüft, ob sich die Messstellen für die durchzuführende Pilotphase eignen.

Unter Berücksichtigung der festgelegten Bedingungen wurden insgesamt 140 Messstellen in beiden Beprobungsjahre untersucht. Die Messstellenanzahl von 140 unterteilt sich auf 70 Stellen im Beprobungsjahr 2018 und 70 Stellen im Beprobungsjahr 2019. 16 der 70 Messstellen aus der ersten Messkampagne 2018 wurden erneut im Jahr 2019 beprobt. An diesen Fließgewässerabschnitten gab es entweder Besonderheiten hinsichtlich von Grenzwertüberschreitungen oder an diesen Messstellen konnte aufgrund von anhaltender Dürre kein Regenereignis im Jahr 2018 erfasst werden. Durch die zweijährige Beprobung wurden somit 124 unterschiedliche Messstellen untersucht.

Zur Untersuchung des Belastungszustands von Kleingewässern wurden von den insgesamt 140 Messstellen 121 bzw. 119 Stellen gewählt, die sich in einer agrargeprägten Umgebung befanden (Erläuterung siehe unten im Abschnitt „Intensiv-landwirtschaftlich genutzte Flächen im Einzugsgebiet“). Diese im Einzugsgebiet intensiv landwirtschaftlich geprägten Messstellen (im Folgenden als landwirtschaftliche Messstellen bezeichnet) wurden so gewählt, dass sie repräsentativ Kleingewässer in der deutschen Agrarlandschaft darstellen (siehe Kapitel 2.1.2). Weiterhin wurden 19 bzw. 21 Messstellen so ausgewählt, dass sie durch eine möglichst naturnahe Umgebung, ohne eine intensiv-landwirtschaftliche Nutzung, geprägt waren. Diese im Folgenden als nicht-landwirtschaftliche Messstellen genannten Fließgewässerabschnitte ermöglichten eine Einordnung der Belastung sowie eine Bewertung von biologischen Effekten. In der folgenden Abbildung 10 sind beispielhaft zwei Fließgewässerabschnitte dargestellt, die eine landwirtschaftliche Messstelle und eine nicht-landwirtschaftliche Messstelle zeigen. Weitere beispielhafte Bilder von repräsentativen Messstellen sowie die Charakteristika befinden sich in Anhang A.1.

Abbildung 10: Beispielhafte Bilder von charakteristischen Messstellen der Pilotphase Kleingewässermonitoring. Im linken Bild A ist eine typisch landwirtschaftliche (ackerbaulich geprägte) Messstelle dargestellt, im rechten Bild B ist eine nicht-landwirtschaftliche Messstelle zu sehen.



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

Zur Auswahl der landwirtschaftlichen Messstellen wurden Kriterien herangezogen, welche im Vorgängervorhaben des Projekts „Konzeption eines repräsentativen Monitorings“ (TV 2, Wick et al. 2019) festgelegt wurden. Aufgrund der geänderten Durchführung der Pilotphase durch das UFZ konnten teilweise nicht alle Empfehlungen des Monitoringkonzeptes erfüllt werden. Eine Übersicht zu den Abweichungen vom Konzept nach Wick et al. 2019 befindet sich in Kapitel 2.12.

Die Bedingungen für die Messstellenauswahl setzen sich aus den folgenden Kriterien zusammen:

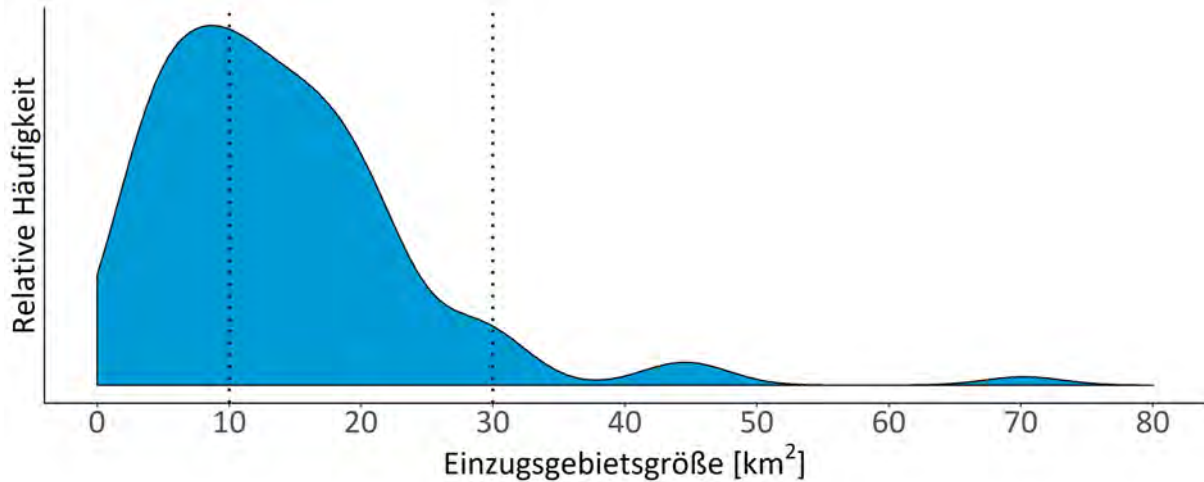
- **Einzugsgebiet kleiner als 30 km²**

Die Berechnung der Einzugsgebietsgröße und der entsprechenden Flächenanteile sind dem Vorgängervorhaben „Bestandsaufnahme zur Erhebung von Daten von Kleingewässern“ unter Punkt 3.3.3 zu entnehmen (TV 1, Brinke et al. 2017). Die Ableitung der Grenze für die maximale Einzugsgebietsgröße geht ebenfalls aus Erkenntnissen des Teilvorhabens hervor und soll, wie im Monitoringkonzept zusammengefasst (Wick et al. 2019), kleiner als 30 km² sein. In Abbildung 11 sind die Einzugsgebietsgrößen der Messstellen aus den beiden Beprobungsjahren der Pilotphase dargestellt. Der Großteil der Einzugsgebiete der Messstellen liegt im Bereich zwischen 10 km² und 30 km² (54 % der Messstellen, n=67).

Weiterhin gibt es sieben Messstellen, die eine Einzugsgebietsgröße über 30 km² aufweisen. Dieser Umstand ist verschiedenen Faktoren geschuldet. Nicht alle Messstellen der Bundesländer konnten die notwendigen Kriterien erfüllen. Daher wurden alternative oder eigene (aus vorangegangenen Studien bekannte) Messstellen herangezogen, welche jedoch ein

Einzugsgebiet von größer als 30 km² aufwiesen. Auch diese Messstellen wurden in die Untersuchungen einbezogen.

Abbildung 11: Geglättete Häufigkeitsverteilung der Einzugsgebietsgrößen der untersuchten Messstellen.



Eine Messstelle ist in der Graphik nicht enthalten, da sie eine Einzugsgebietsgröße von 267 km² aufweist. Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

- **Intensiv-landwirtschaftlich genutzte Flächen im Einzugsgebiet**

Für die Pilotphase KgM wurden Messstellen gewählt, welche einen deutlichen Anteil an intensiv bewirtschafteten Agrarflächen im Umfeld aufwiesen. Hierzu wurde als Indiz der landwirtschaftliche Anteil im Einzugsgebiet einer Messstelle herangezogen, welcher nach dem Konzept (Wick et al. 2019) mindestens 40 % betragen sollte. Für den Großteil der Analysen wurde dieses Kriterium der Messstelleneinteilung angewendet. Messstellen mit einem landwirtschaftlich genutzten Flächenanteil von über 40 % im Einzugsgebiet wurden als landwirtschaftliche Messstelle betrachtet. Dies waren 105 Fließgewässerabschnitte, was 85 % entspricht. Messstellen mit einem geringeren landwirtschaftlich genutzten Flächenanteil von 40 % wurden als nicht-landwirtschaftliche Messstellen festgelegt. Darunter fallen 19 Messstellen (15 %).

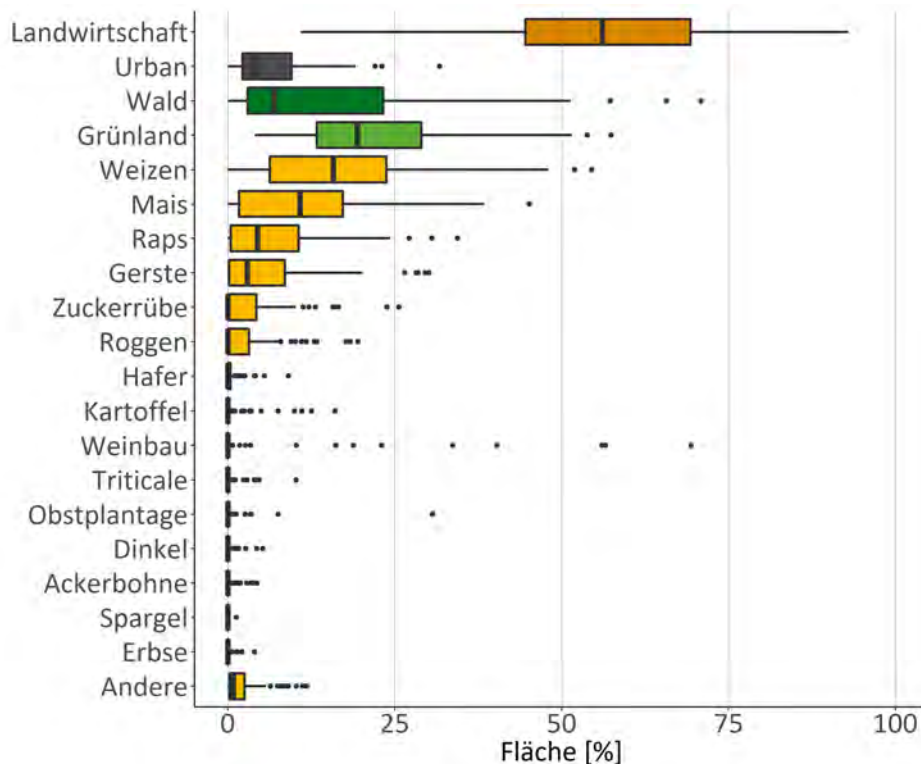
Mehrere Studien zeigten eine deutliche Zunahme der Wirkung von PSM auf aquatische Organismen ab einem landwirtschaftlichen Flächenanteil von 20 % bis 40 % im Einzugsgebiet (Feld 2013; Mondy und Usseglio-Polatera 2013; Waite 2014). Nach eigenen Berechnungen wurde im Nachhinein für die biologischen, invertebraten-basierten Analysen (Kapitel 3.2.1) ein geringerer Grenzwert des intensiv-landwirtschaftlichen Flächenanteils im Einzugsgebiet festgelegt. Die Messstellen, die in der Fläche des Einzugsgebiets weniger als 20 % landwirtschaftlich genutzt wurden, wurden als nicht-landwirtschaftliche Messstellen betrachtet (21 Messstellen, 17 %). 103 Messstellen und somit 83 % wiesen einen Flächenanteil von über 20 % Landwirtschaft auf und wurden für die invertebraten-bezogenen Analysen der vorliegenden Arbeit als landwirtschaftliche Messstellen eingeordnet.

Die Messstellen-Einteilung unterscheidet sich somit zwischen den chemischen und den invertebraten-bezogenen Auswertungen. Nicht nur die Anzahl unterscheidet sich, sondern auch die Messstellen an sich. Drei landwirtschaftliche Messstellen werden für die invertebraten-

basierte Analyse aufgrund der geringen PSM-Belastung zu nicht-landwirtschaftlichen Messstellen. Dies beinhaltet Messstellen, die in der vorherigen Einteilung trotz eines landwirtschaftlichen Anteils von unter 20 % als landwirtschaftlich eingeteilt wurden. Hier wiesen die Messstellen im entfernten Oberlauf zwar große Waldgebiete auf, die Messstelle selbst befand sich jedoch unterhalb intensiv landwirtschaftlich genutzten Flächen. Eine Einordnung als landwirtschaftliche Messstelle war somit angebracht. Für die invertierten-basierte Auswertung wurde jedoch konsequenterweise eine Umklassifizierung vorgenommen. Eine Messstelle wechselt von der Einordnung der nicht-landwirtschaftlichen zu landwirtschaftlichen Messstelle (ehemals durch deutliche Grundwasserspeisung trotz landwirtschaftlich geprägtem Einzugsgebiet als nicht-landwirtschaftlich klassifiziert). Der landwirtschaftliche Anteil im Einzugsgebiet der Messstellen ist in Abbildung 14 dargestellt.

Um den konkreten Einfluss der angebauten Kulturen für die Messstellen zu untersuchen, wurden definierte Pufferbereiche am Fließgewässer kartiert. Dieser Pufferbereich wurde so gewählt, dass Erkenntnisse aus veröffentlichten Studien einfließen (Schäfer et al. 2007), jedoch auch in dem großen Umfang der KgM-Pilotphase machbar waren. Der betrachtete Pufferbereich erstreckte sich 500 m links und 500 m rechts vom Fließgewässer und das bis 3 km oberhalb der Messstelle. In diesem Bereich wurden einmal im Jahr die Vegetation und Siedlungsflächen händisch kartiert. Abbildung 12 zeigt die Verteilung der Landnutzung in den Pufferbereichen der landwirtschaftlichen Messstellen. Es wurden vier Hauptkategorien unterschieden: intensiv-landwirtschaftlich genutzte Flächen, bebaute/urbane Flächen, Wälder und Grünlandflächen, wie z. B. Weiden. Es zeigt sich deutlich, dass die Mehrheit der landwirtschaftlichen Messstellen einen großen landwirtschaftlichen Flächenanteil aufweist. Die Messstellen haben einen geringen urbanen Anteil, der die gesetzten Kriterien größtenteils erfüllt (siehe nächstes Kriterium). Weiterhin wurden in Abbildung 12 die landwirtschaftlich genutzten Flächen in ihren Anbaukulturen unterschieden. Hierbei ist zu erkennen, dass sechs Kulturen die Mehrheit der Anbauungsart bestimmten. Weizen ($14,69 \pm 13,83$ %) und Mais ($10,22 \pm 10,91$ %) treten in den Pufferbereichen der untersuchten landwirtschaftlichen Messstellen am häufigsten auf, gefolgt von Raps ($5,42 \pm 7,19$ %) und Gerste ($5,31 \pm 7,67$ %). Zuckerrübe ($2,49 \pm 5,18$ %) und Roggen ($2,33 \pm 4,40$ %) zeigten geringere Anteile an der Flächennutzung im Pufferbereich der Messstellen. Eine weitere Auswertung bezüglich der Anbaukulturen wird noch erfolgen (siehe Kapitel 6).

Abbildung 12: Landnutzungsart im Pufferbereich der landwirtschaftlichen Messstellen (> 20% landwirtschaftliche Nutzung im Einzugsgebiet) in Prozent (oberen vier Boxen) und Anteile der kultivierten Anbauarten bezogen auf die landwirtschaftlich genutzten Flächen (gelbe Boxen).



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

- Weitgehender Ausschluss von Kläranlageneinleitungen und geringer urbaner Flächenanteil im Einzugsgebiet

Ein weiteres wichtiges Ausschlusskriterium bei der Auswahl der Messstellen ist die Beeinträchtigung der Fließgewässer durch Kläranlageneinleitung. Der Einfluss von Kläranlagen ist maßgeblich von der Größe und Wirksamkeit abhängig und führt unter anderem zu einer höheren Variabilität in den Ergebnissen und somit zu Unsicherheiten bezüglich der Aussagekraft von PSM-Rückständen aus der Landwirtschaft (Punkt 2.1 in Wick et al. 2019). Le et al. (2017) zeigten, dass Fließgewässerabschnitte mit Kläranlageneinleitungen im Oberlauf eine höhere Toxizität aufweisen. Vor der Beprobung der Gewässer konnten große Kläranlagen bereits ausgeschlossen werden. Dezentrale Abwassereinleitungen und kleinere Kläranlagen (kleiner Größenklasse 3) konnten jedoch nicht immer ausgeschlossen werden, da keine verfügbaren Informationen über ihr Vorhandensein vorlagen (siehe dazu Kapitel 2.12). Um den urbanen Einfluss auf die auszuwertenden Messstellen weiter zu reduzieren, wurde wie im Monitoringkonzept (Wick et al. 2019) das Vorkommen von urbanen Flächen im Einzugsgebiet auf unter 5 % festgelegt, was mithilfe des CORINE Landcover Datensatzes überprüft und mehrheitlich bestätigt werden konnte (Copernicus Land Monitoring Service 2019).

- Telekommunikationsempfang für den automatischen Probenehmer

Zur ereignisbasierten Probenahme wurden für die Pilotphase automatische Probenehmer verwendet, welche während eines Regenereignisses selbstständig Wasserproben nahmen

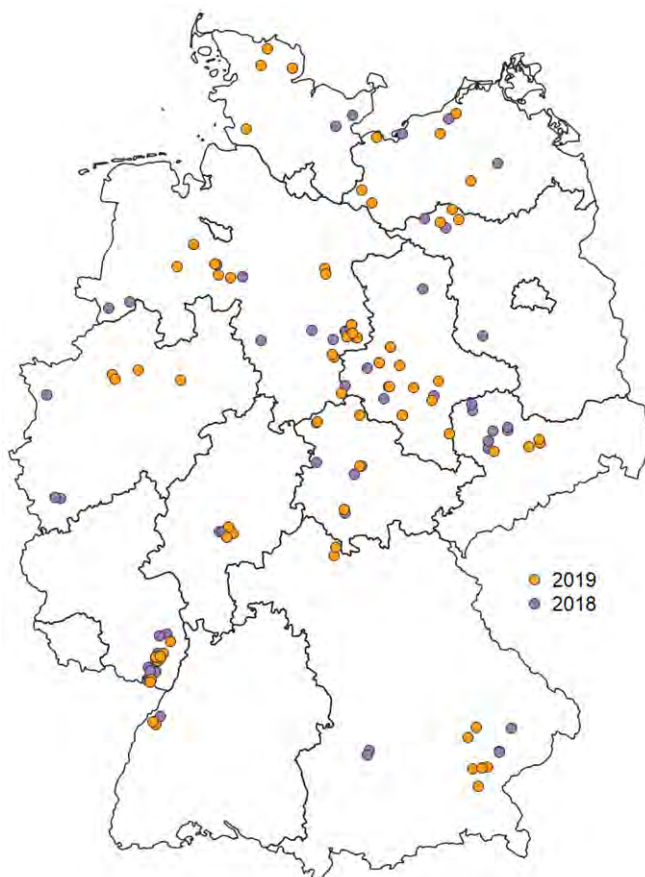
(Kapitel 2.4.1). Das Vorhandensein von Telekommunikationsempfang ist für die Durchführung der automatischen Probenahme notwendig, da bei erfolgter Probenahme die Versendung einer SMS für eine zeitnahe Abholung erfolgt.

2.1.2 Repräsentativität der Messstellen

Die Repräsentativität der Messstellen hinsichtlich der Verteilung in Deutschland und dem Anteil an landwirtschaftlicher Nutzfläche im Einzugsgebiet ist wichtig, um generelle Aussagen zum Belastungszustand von Kleingewässern in der deutschen Agrarlandschaft zu treffen und daraufhin Maßnahmen ableiten zu können. Zum größten Teil wurden Messstellen aus dem Pool der biologischen Probenahmestellen der WRRL-Beprobung ausgewählt, die somit auch vergleichbar mit anderen Messstellen der Bundesländer sind. Es wurden jedoch auch eigens für diese Pilotphase geeignete Messstellen ausgewählt. Teilweise stammen diese aus Sonderprogrammen einiger Bundesländer oder waren dem UFZ durch vorherige Untersuchungsprojekte bekannt.

Ein wichtiger Faktor bei der Repräsentativität ist die räumliche Verteilung der Messstellen. Abbildung 13 zeigt die Verteilung der Messstellen der beiden Feldkampagnen 2018 und 2019 über ganz Deutschland. Eine homogene Verteilung über ganz Deutschland wurde, soweit logistisch möglich, angestrebt und durch die praktische Unterstützung einiger Bundesländer ermöglicht.

Abbildung 13: Verteilung aller untersuchten Messstellen über Deutschland, farblich unterteilt für die Jahre 2018 und 2019. Insgesamt 16 Messstellen wurden in beiden Jahren beprobt (darunter landwirtschaftliche sowie nicht-landwirtschaftliche Messstellen).

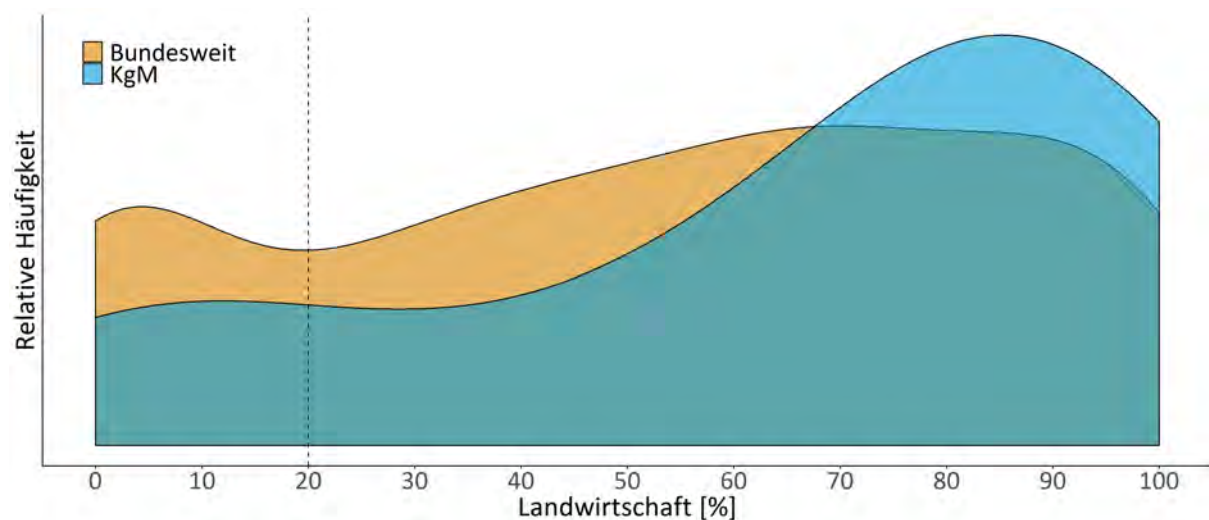


Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

Für eine repräsentative Beprobung ist nicht nur die geographische Verteilung der Messstellen von Bedeutung, sondern auch der Anteil an landwirtschaftlicher Fläche in den jeweiligen Bundesländern. Hierfür wurde im Monitoringkonzept ein Länderschlüssel entwickelt, der die Messstellen entsprechend der Kriterien über Deutschland verteilt (Wick et al. 2019). Aufgrund von logistischen Herausforderungen und der zentralen Übernahme der Feldarbeiten durch das UFZ und der Arbeitsgruppe Quantitative Landschaftsökologie der Universität Koblenz-Landau musste von dieser empfohlenen Anzahl für die einzelnen Bundesländer abgewichen werden (siehe Kapitel 2.13).

Ein weiterer Faktor für die Repräsentativität eines umfassenden Monitorings ist eine repräsentative Verteilung der Landnutzung im Einzugsgebiet der Kleingewässer. Daher wurde getestet, ob die Landnutzung im Einzugsgebiet der untersuchten Messstellen mit dem deutschlandweiten Durchschnitt vergleichbar ist. Hierfür wurde in 2005 verschiedenen deutschen Einzugsgebieten mit einer Größe < 30 km² die Landnutzung berechnet. Als flächendeckende Datengrundlage für die Landnutzung wurden CORINE-Landcover-Daten verwendet (Copernicus Land Monitoring Service 2019). Abbildung 14 zeigt die Verteilung des Anteils der Landwirtschaft für alle bundesweiten Einzugsgebiete im Vergleich zu den in der Pilotphase des KgM beprobten Messstellen. Beide Verteilungen zeigen einen Gradienten zwischen 0 % und 100 %. Die Häufigkeitsverteilung der KgM-Messstellen zeigt eine zwar ungleichmäßige Verteilung der landwirtschaftlichen Anteile, repräsentiert jedoch die bundesweiten Einzugsgebiete dahingehend, dass alle Anteilsgruppen vergleichbar vertreten sind. Während die bundesweiten landwirtschaftlichen Messstellen im Mittel 66 % landwirtschaftliche Flächennutzung im Einzugsgebiet aufweisen, waren es bei den hier untersuchten Messstellen 76 %.

Abbildung 14: Relative Häufigkeit der Anteile der Landwirtschaft [%] für alle bundesweiten Einzugsgebiete kleiner 30 km² im Vergleich zu den Einzugsgebieten der beprobten KgM-Messstellen.



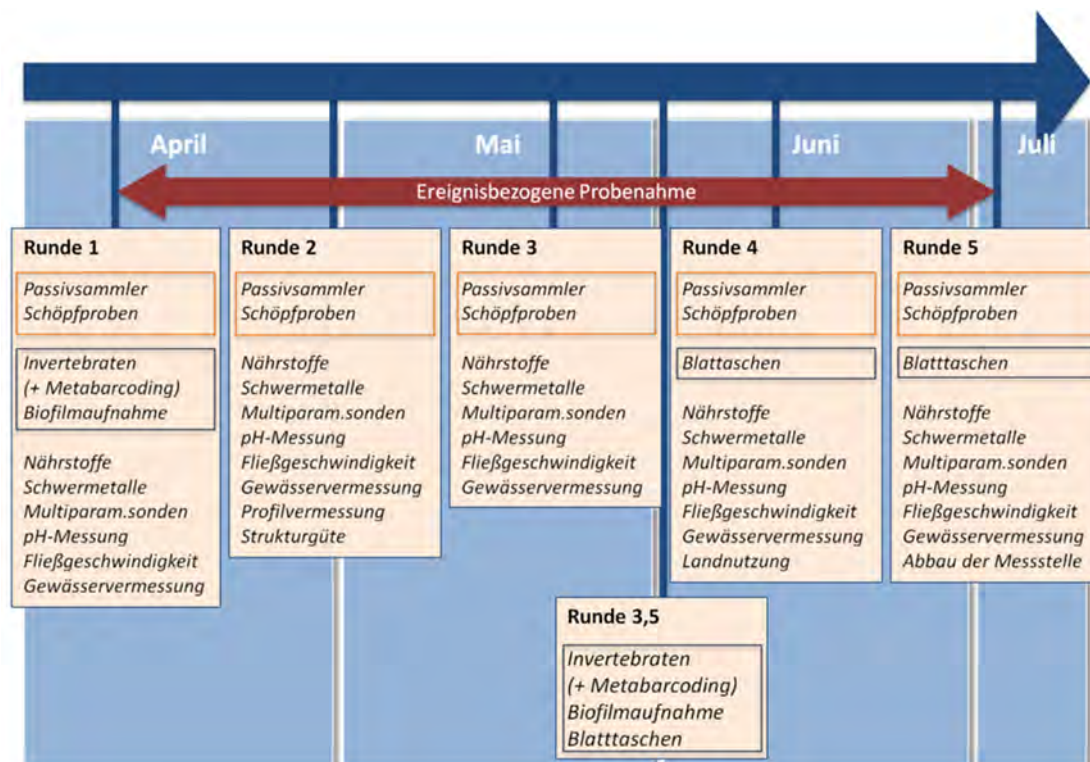
Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

2.2 Probenahmezeiträume

Die Untersuchung der Kleingewässer erfolgte in 2018 und 2019 jeweils von Anfang April bis Anfang Juli. Dieser Messzeitraum deckt sich mit der intensiven Anwendungsphase von PSM (siehe dazu Teilvorhaben 2, Wick et al. 2019). Eine Ausnahme stellt hierbei die Gruppe der Herbizide dar, für die durch eine vorwinterliche Behandlung des Wintergetreides und Winterraps im Herbst erneut hohe Aufwandmengen und Umweltkonzentrationen erwartet werden.

Alle drei Wochen wurden die Messstellen angefahren und die verschiedenen Untersuchungen am Gewässer durchgeführt (Abbildung 15). Somit wurde jede Messstelle sechs Mal im Jahr angefahren. Die Messstellen im Bundesland Rheinland-Pfalz wurden im Jahr 2018 bis in den September beprobt, da der dortige Weinanbau die intensivsten Anwendungsphasen von PSM in den Sommermonaten aufweist. In Abbildung 15 sind alle durchgeführten Untersuchungsmethoden aufgelistet, welche in den folgenden Kapiteln ausführlich beschrieben werden. Die verschiedenen Runden geben dabei den dreiwöchigen Rhythmus wieder, in welchem verschiedene Untersuchungsmethoden wiederholt wurden. Mit einer blauen Umrandung sind die zweifachen Probenahmen des Makrozoobenthos (Kapitel 2.7.1) sowie der Blatttaschen zur Feststellung des Blattabbaus (Kapitel 2.10) versehen. Weiterhin ist in der Abbildung ein roter Pfeil dargestellt, welcher aufzeigt, dass ereignisbezogene Probenahmen während der gesamten Messkampagne genommen wurden, wenn ein Regenereignis stattfand (Kapitel 2.4.1).

Abbildung 15: Kalender einer Messkampagne mit den angewandten Methoden zur Untersuchung der Kleingewässer. Dargestellt sind die sechs regulären Anfahrten der Messstellen, um die Untersuchungsmethode im dreiwöchigen Rhythmus durchzuführen. Weiterhin ist dargestellt, dass im Falle eines Regenereignisses die ereignisbezogene Probenahme über den gesamten Zeitraum genommen wurde.



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

2.3 Untersuchtes Stoffspektrum

2.3.1 Auswahl der PSM-Wirkstoffe im Rahmen des Target-Monitorings von PSM-Wirkstoffen

Die Auswahl eines konsolidierten Stoffspektrums aktuell zugelassener Wirkstoffe orientierte sich an den im Monitoringkonzept (Wick et al. 2019) erarbeiteten Empfehlungen. Vor dem Hintergrund der Machbarkeit in Bezug auf Kosten- und Arbeitsaufwand für die Analytik wurden demnach folgende Aspekte berücksichtigt: (i) Jährliche Anwendungsmenge, (ii) geringer RAK-Wert (hohe Toxizität) und (iii) Häufigkeit der RAK- oder UQN-Überschreitungen in vorangegangenen Untersuchungen. Darüber hinaus wurde eine Auswahl an Metaboliten miteinbezogen, die sich an den Aufwandmengen der Ausgangssubstanz und dem maximalen Bildungsanteil des Metaboliten beim Abbau des Wirkstoffs orientierte. Hieraus ergab sich eine Stoffliste mit insgesamt 86 PSM-Wirkstoffen sowie 44 Metaboliten. Die Liste des untersuchten Stoffspektrums der PSM-Analytik inklusive der Bestimmungsgrenzen und herangezogenen RAK-Werte ist im Anhang A.3 zu finden.

Bezüglich der polaren PSM-Wirkstoffe (Tabelle 3) wurde basierend auf den Befunden im ersten Beprobungsjahr und aufgrund weiterer Überlegungen die Analyt-Auswahl im zweiten Jahr der Pilotphase leicht modifiziert. Es wurden einige Substanzen nicht weiter analysiert (Amino-bifenoxsäure, Sulcotrione und Bifenox freie Säure) und dafür andere Substanzen neu aufgenommen (Chlorantraniliprole und Chlorothalonil MTB R471811). Weiterhin wurde der Metabolit Methiocarb-Sulfoxid aus der weiteren Auswertung wegen analytischer Probleme entfernt.

Das Herbizid Glyphosat wurde, wie im Konzept dargestellt, nicht in die Stoffliste aufgenommen, da es eine relativ niedrige aquatische Ökotoxizität aufweist und aufgrund seiner hohen Polarität eine eigene Analyseverfahren benötigt hätte (Wick et al. 2019).

Tabelle 3: Auswahl der polaren PSM-Wirkstoffe und PSM-Metabolite im Target-Monitoring (Analyse siehe Kapitel 2.5.1). *: nur in 2018 analysiert, **: nur in 2019 analysiert

Wirkstoffe	Wirkstoffe	PSM-Metabolite
2,4-D	Kresoxim-methyl	Azoxystrobin-Säure
Acetamiprid	Lenacil	Bifenox (freie Säure)*
Aclonifen	MCPA	Captan Metabolit THPAM
Amino-bifenoxsäure*	Mecoprop-P	Captan Metabolit THPI
Azoxystrobin	Mesotrione	Chloridazon-desphenyl
Bentazon	Metamitron	Chloridazon-methyl-desphenyl
Bixafen	Metazachlor	Chlorothalonil MTB R471811**
Boscalid	Methiocarb	Desaminometamitron
Bromoxynil	Metrafenone	Desmethylchlortoluron
Chlorantraniliprole**	Metribuzin	Dimethachlor CGA 354742

Wirkstoffe	Wirkstoffe	PSM-Metabolite
Chloridazon	Napropamid	Dimethachlor CGA 369873
Chlortoluron	Nicosulfuron	Dimethenamid-P-M23
Clothianidin	Pethoxamid	Dimethenamid-P-M27
Cyazofamid	Picoxystrobin	Flufenacet ESA
Cyprodinil	Pirimicarb	Flufenacet thiadone (AE 1258593)
Dichlorprop-P	Prochloraz	Flumioxazin MTB APF
Difenoconazol	Propamocarb	Metazachlor BH 479-11
Diflufenican	Propiconazol	Metazachlor BH 479-9
Dimethachlor	Propyzamid	Metazachlor-ESA
Dimethenamid	Prosulfocarb	Metazachlor (BH 479-12)
Dimethoat	Prosulfuron	Methiocarb-Sulfoxid
Dimethomorph	Pyraclostrobin	Metolachlor CGA 357704
Dimoxystrobin	Pyroxulam	Metolachlor CGA 368208
Epoxiconazol	Quinmerac	Metolachlor NOA 413173
Ethofumesat	Quizalofop (freie Säure)	Metolachlor OA
Fenpropidin	S-Metolachlor	Metolachlor-ESA
Fipronil	Spinosad A	Prothioconazole-desthio (AE 1194888)
Florasulam	Spinosad D	Quinmerac BH 518-2
Fluazinam	Spiroxamine	Terbuthylazine-desethyl-2-hydroxy
Fludioxonil	Sulcotrione*	Thiacloprid-amid
Flufenacet	Tebuconazol	Trifloxistrobin CGA321113
Fluroxypyr Säure	Terbuthylazin	Tritosulfuron Metabolit BH 635-2
Flurtamone	Thiacloprid	
Fluxapyroxad	Thiamethoxam	
Foramsulfuron	Topramezone	
Imidacloprid	Triadimenol	
Iodosulfuron-methyl	Trifloxystrobin	

Wirkstoffe	Wirkstoffe	PSM-Metabolite
Isoproturon	Tritosulfuron	
Isopyrazam		

Die ausgewählten polaren PSM und PSM Metabolite (Tabelle 3) wurden ebenfalls in den Extrakten der Chemcatcher-Passivsammler (siehe Kapitel 2.4.3.1) quantifiziert. Die Auswahl der analysierten unpolaren PSM-Wirkstoffe (Tabelle 4) orientierte sich gleichfalls an den im Konzept (Wick et al. 2019) erarbeiteten Empfehlungen. Analysiert wurden sie in Silikon-Passivsammlern nach deren jeweils ca. dreiwöchigen Exposition im Gewässer (siehe Kapitel 2.4.3).

Tabelle 4: Auswahl der unpolaren PSM-Wirkstoffe für die Analyse der Passivsammler. Stoffe mit einem * gekennzeichnet wurden nur in 2018 analysiert (Analyse siehe Kapitel 2.5.3).

Wirkstoffe	Wirkstoffe
Aclonifen	Fenpropimorph
alpha-Cypermethrin 1	Fenvalerat
Bifenox	Pendimethalin
Bifenthrin	Permethrin1+2
Chlorthalonil	Picolinafen
Cyfluthrin 1,2,3,4	Prometryn
Deltamethrin 1+2	Prosulfocarb
Difenconazol 1+2	Pyrethrin I*
Diflufenican	Quinoxyfen
Esfenvalerat	tau-Fluvalinat 1+2
Etofenprox	Tefluthrin
Famoxadon*	Trifloxystrobin

2.3.2 Substanzen der Screening-Analyse

Im Rahmen einer erweiterten Screening-Analytik, welche zusätzlich zum quantitativen Target-Monitoring der PSM-Wirkstoffe (Kapitel 2.3.1) vom UFZ-Department Wirkungsorientierte Analytik durchgeführt wurden, wurden die Messstellen auf insgesamt 385 Substanzen quantifiziert (siehe Kapitel 2.5.5). Die Stoffauswahl basierte auf einem bekannten oder vermuteten Vorkommen in Oberflächengewässern und Abwasser aufgrund von UFZ-Analysen anderer Projekte oder Literaturdaten. Das analysierte Stoffspektrum der Screening-Analyse umfasst Pharmazeutika, Abwasser-Marker, industriell genutzte Chemikalien und andere typische anthropogene Substanzen. Die genaue Stoffliste ist dem Anhang A.6 zu entnehmen.

2.4 Probenahme-Methoden

2.4.1 Ereignisgesteuerte Probenahme

Zur Erfassung der Belastungsspitzen von PSM-Wirkstoffen nach Regenereignissen wurden zwei Probenahme-Methoden eingesetzt. Ersteres ist ein batteriebetriebener, automatischer Probenehmer der Firma MAXX (Typ TP5, Mess- und Probenehmertechnik GmbH; Rangendingen, Deutschland) (Abbildung 16 A), welcher an 119 landwirtschaftlichen Messstellen installiert wurde. Ein im Gewässer befindlicher Siebkorb beinhaltete einen Pegelmesser und einen Ansaugschlauch, mit dessen Hilfe die Wasserprobe in das Gerät gesaugt wurde. Das Gerät befand sich fixiert auf der Böschungskante des Gewässers. Bei Anstieg des Wasserpegels durch ein Regenereignis wurde mittels des Pegelmessers die automatische Probenahme aktiviert. Eine Wasserprobe von 20 Litern, verteilt auf 40 Teilproben über einen Zeitraum von 3 Stunden und 20 Minuten, wurde entnommen. Davon wurden insgesamt etwa 200 ml separiert und in einem isolierten Glasgefäß bis zur Abholung bei 5 bis 10°C gekühlt (Analyse durch Target-Analytik der PSM-Wirkstoffe im Kapitel 2.5.1 und Screening-Analyse im Kapitel 2.5.5). Das restliche Probenvolumen wurde durch ein Teflon-Schlauchsystem durch Filterkartuschen gepumpt und so von Schwebstoffen bereinigt. Die in der gefilterten Probe gelösten PSM-Wirkstoffe wurden mit Hilfe von Festphasenextraktionskartuschen extrahiert (Kapitel 2.5.4). Die Durchführung dieser Probenahme erfolgte nach Einstellung des Probenehmers automatisch.

Die automatischen Probenehmer waren mit einem GPS- und SMS-Modul ausgestattet. Ersteres sollte im Falle eines Diebstahls des Probenehmers eine Alarmmeldung inklusive der Ortungsdaten verschicken. Es fand kein Vandalismus oder Diebstahl während der Beprobungsphasen statt. Die Benachrichtigung per SMS an das Probenahmepersonal bei Initiierung einer Probenahme während eines Regenereignisses ermöglichte in einem Zeitraum von maximal 48 Stunden die Abholung der gekühlten Probe. Nach Abholung wurde das Schlauchsystem gespült, die Kartuschen ausgetauscht und der Probenehmer wieder aktiviert.

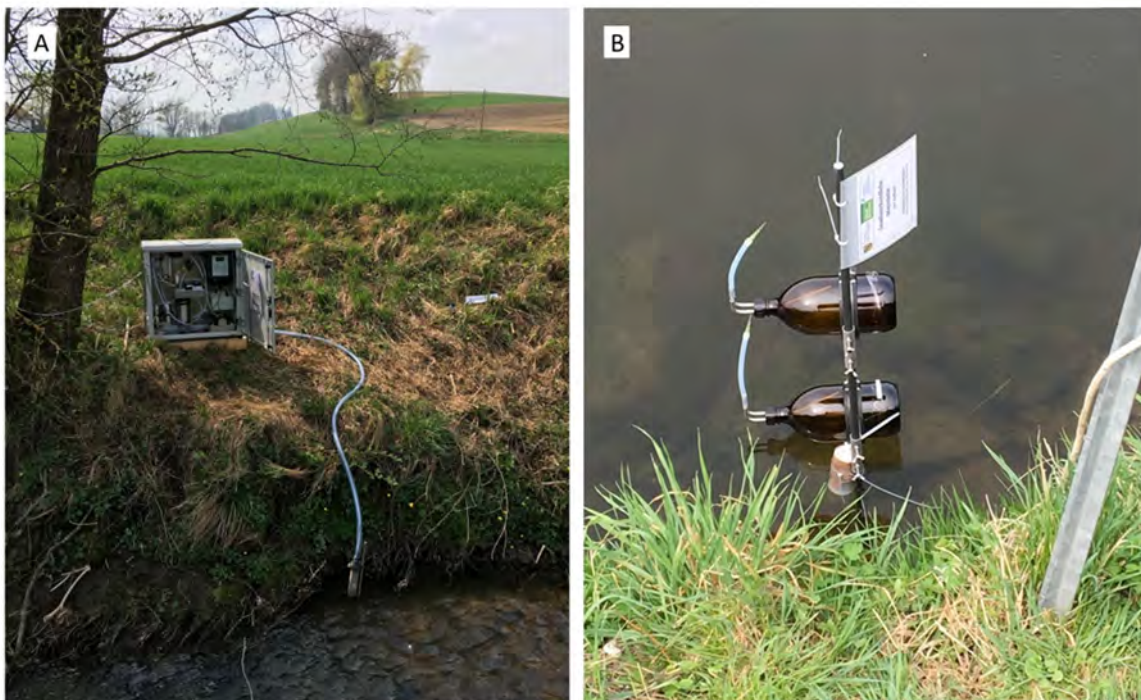
Die zweite Probenahme-Methode stellten die sogenannten Hochwassersammler dar (Abbildung 16 B). Diese horizontal im Gewässer ausgerichteten Flaschen füllten sich bei ansteigendem Wasserpegel während eines Regenereignisses. Diese kostengünstige Alternative erwies sich in früheren Untersuchungen als vergleichbar effektiv, jedoch wird hier keine Benachrichtigung während der Probenahme versendet (Liess und Von der Ohe 2005). Die Einholung der Proben erfolgte daher unter Beobachtung des aktuellen Wetterberichts des jeweiligen Standorts.

Um die Vergleichbarkeit der Flaschensammler und der automatischen Probenehmer zu sichern, wurden an 20 landwirtschaftlichen Messstellen beide Probenahme-Methoden parallel eingesetzt. Es resultierte ein vergleichbares Bild des Belastungszustands während eines Regenereignisses. Geringe Verschiebungen im gemessenen Stoffmuster sind auf die abweichenden Probenahmezeiträume zurückzuführen: Während der automatische Probenehmer kontinuierlich über mehrere Stunden eine Mischprobe liefert, füllt sich der Flaschensammler innerhalb der ersten 10 Minuten nach Erreichen des nötigen Pegels. Abhängig vom stoffspezifischen Mobilisierungsverhalten werden die Belastungsspitzen für manche Substanzen besser durch den automatischen Probenehmer, für andere durch den Flaschensammler erfasst. Ein systematischer Unterschied konnte nicht festgestellt werden. Somit konnten an 10 der 21 nicht-landwirtschaftlichen Messstellen Flaschensammler ausgebracht werden. Es wurde aufgrund der dortigen Abwesenheit von ackerbaulich/weinbaulich genutzten Flächen von keiner erhöhten PSM-Belastung in Folge von

Regenereignissen ausgegangen. Um dennoch die potentielle Belastung erfassen zu können, wurden an den nicht- landwirtschaftlichen Messstellen ebenfalls Passivsammler (siehe Kapitel 2.4.3) installiert.

Aufgrund der unterschiedlichen hydraulischen Dynamik jedes Gewässerabschnitts wurde eine spezifische Auslöseschwelle für die Probenahme während eines Regenereignisses festgelegt. Der Siebkorb mit dem darin enthaltenen Pegelmesser sowie auch der Flaschensammler konnten auf verschiedene Höhen oberhalb des Gewässerpegels montiert werden. Ziel war es, eine Aktivierung des Probenehmers dann hervorzurufen, wenn ein Regenereignis ausreichend stark war, einen Oberflächenabfluss von Feldern zu erzeugen (siehe Textbox unten). Das Gewässerprofil sowie die Struktur und der Bewuchs der Gewässerkante gaben Hinweise über diese stellenspezifische Auslöseschwelle. Im Laufe der Messkampagnen wurden die Auslöseschwellen witterungs- und erfahrungsbedingt angepasst. Generell befand sich diese Auslöseschwelle je nach Fließgewässer bei etwa 5 cm oberhalb des Trockenwetterwasserpegels.

Abbildung 16: Fotos der zwei Methodenarten, welche für die ereignisbezogenen Probenahme verwendet wurde. A) Automatischer Probenehmer, B) Flaschensammler



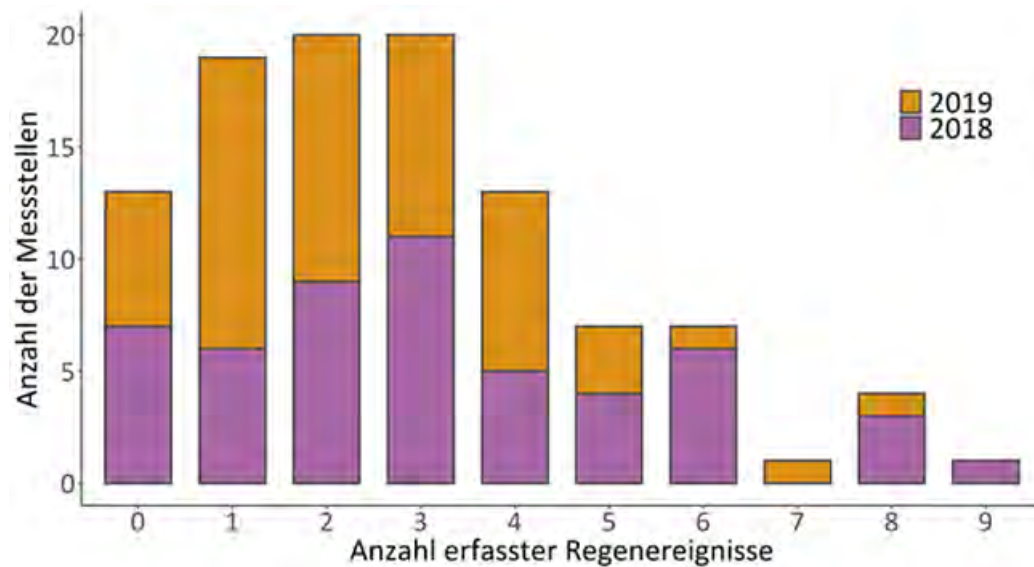
Quelle: eigene Fotos, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

Regenereignisse im Kleingewässermonitoring

Ein zentrales Ziel der Pilotphase war, Belastungsspitzen von PSM-Rückständen in Kleingewässern als Folge von durch Niederschlag herbeigeführtem Oberflächenablauf zu erfassen. Erfahrungen aus vorangegangenen Studien (Liess und Von der Ohe 2005) und der hiesigen Messkampagnen legen nahe, dass entsprechender Oberflächenablauf ab einem Niederschlag von ca. 10 mm/Tag zu beobachten ist. Laut den täglichen Niederschlagsmengen des Deutschen Wetterdienstes (DWD) wurden derartige Regenereignisse im Schnitt 1,2 Mal pro Monat in den Einzugsgebieten der untersuchten Messstellen gemessen (Rauthe et al. 2013 (DWD)). Regenfälle dieser Intensität treten also regelmäßig auf und sind somit bezogen auf ein Jahr keine seltenen Starkregenereignisse.

An den 119 landwirtschaftlichen Messstellen wurden in den Jahren 2018 und 2019 im Durchschnitt 3,3 Regenereignisse erfasst. An 87 % (n=103) der landwirtschaftlich Messstellen konnte mindestens ein Regenereignis im Untersuchungszeitraum erfasst werden (Abbildung 17). In den teils sehr regenarmen Frühjahren 2018 und 2019 traten insbesondere an den nordwestlich gelegenen Messstellen kaum Regenereignisse auf, weshalb sich die analysierten Ereignisproben (n=362) nicht gleichmäßig auf alle Messstellen verteilen.

Abbildung 17: Häufigkeit der erfassten Regenereignisse an den landwirtschaftlichen Messstellen in den Jahren 2018 und 2019.



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

2.4.2 Schöpfprobe - Konventionelle Probenahme nach WRRL

Angelehnt an die regelmäßigen behördlichen Gewässerbeprobungen gemäß WRRL wurden an allen Messstellen im dreiwöchigen Rhythmus Schöpfproben entnommen. Hierfür wurde eine 250 ml Glasflasche mit Bachwasser gefüllt und bis zur Analyse auf 4°C gekühlt. Die Probenahme erfolgte wetterunabhängig zu vorab festgesetzten Zeitpunkten. Die gemessene Belastung entspricht somit in der Regel der fortwährenden Hintergrundbelastung an PSM-Wirkstoffen und Metaboliten. Witterungsbedingt wurden einzelne Schöpfproben auch in zeitlicher Nähe von Regenereignissen genommen und können somit ebenfalls Belastungsspitzen anzeigen (siehe dazu Kapitel 3.1.1.1 „Vergleich Trockenwetter und Niederschlagsereignisse“).

2.4.3 Passivsammler

Basierend auf Erkenntnissen aus eigenen Voruntersuchungen (Gunold et al. 2008; Schäfer et al. 2008a + 2008b; Münze et al. 2015 + 2017; Kraus et al. 2015; Becker et al. 2020) und der internationalen Literatur (Stephens et al. 2005; O'Brien et al. 2011; Moschet et al. 2014 + 2015, Ahrens et al. 2015 + 2018, Van Metre et al. 2017) wurden kommerziell verfügbare Typen von Passivsammlern für die zeitintegrierte Erfassung von polaren und unpolaren PSM-Wirkstoffen ausgewählt. Solche Passivsammler werden für einen bestimmten Zeitraum in die zu untersuchenden Gewässer eingebracht, wo sie in einem spezifischen Polymer oder Sorbens Mikroschadstoffe unterschiedlicher Polarität diffusiv anreichern (DIN EN ISO 5667-23:2011; Schulze et al. 2011; Kraus et al. 2015). Nach Entnahme aus dem Gewässer können die akkumulierten Schadstoffe im Labor aus der Sammelphase extrahiert und anschließend

analytisch bestimmt werden. Passivsammler ermöglichen durch die In-situ-Aufkonzentrierung eine niedrige Nachweis- und Bestimmungsgrenze, bezogen auf die Stoffkonzentration im Gewässer und die Berechnung von zeitlich gemittelten Durchschnittskonzentrationen über den gesamten Expositionszeitraum. Da Passivsammler nur die direkt gelöste Schadstofffraktion erfassen, liefern sie die biologisch und toxikologisch relevante Konzentrationsangabe für das Gewässer³.

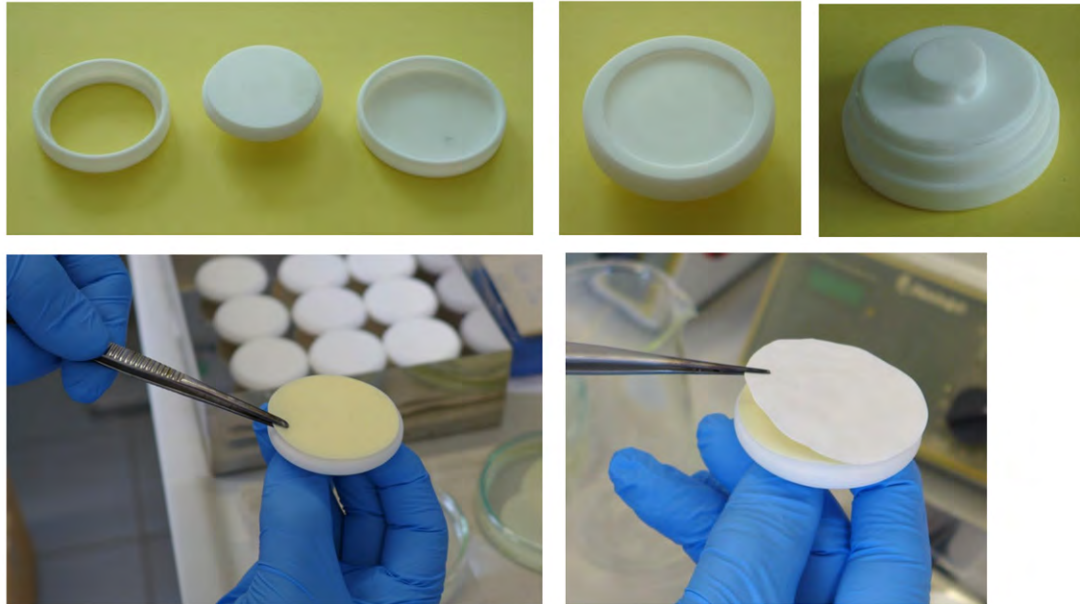
2.4.3.1 Passivsammler für polare Wirkstoffe

Mit dem hier verwendeten praxistauglichen Chemcatcher® (Kingston et al. 2000, Abbildung 18) existiert ein kommerziell verfügbarer Sammler für eine breite Palette von polaren PSM mit Log- K_{ow} kleiner als 4 (Schäfer et al. 2008a; Münze et al. 2015; Moschet et al. 2015). Dieser Passivsammler besteht aus einem dreiteiligen PTFE-Gehäuse (AT Engineering Technology), in dessen innere Auflagefläche eine 47 mm Ø Sammelphase vom Typ SDB-RPS (2018: Empore™ Disk von 3M, 2019: AttractSPE™ Disk von AFFINISEP) und darüber eine 50 mm Ø Polyethersulfon (PES)-Membran von 0,45 µm Porenweite (Supor® von Pall) eingelegt werden.

Vor dem Einsatz wurden die Sammelphase und die Schutzmembran konditioniert durch jeweils ca. halbstündiges Schütteln in 20 ml Methanol und 20 ml destilliertem Wasser. Die zusammengeschaubten, mit einem Deckel versehenen, in Alufolie verpackten und in PE-Beutel verschlossenen Chemcatcher (CC) wurden im Kühlschrank bis zur Ausbringung aufbewahrt (nur wenige Tage) und gekühlt zum Feldeinsatz gebracht. Dort wurden je zwei CC mit der Öffnung nach unten an ein Gitternetz gehängt, das wiederum an einem Stab im Gewässer befestigt war. Es wurde beim Einbau ins Gewässer darauf geachtet, dass die Sammler nicht den Grund berührten aber während der ca. dreiwöchigen Expositionsperiode auch nicht trockenfallen konnten.

³ Die gelöste Schadstoffkonzentration kann derzeit allerdings erst nach Umrechnung (bei Kenntnis des DOC-Gehaltes des Gewässers und des K_{DOC} -Wertes des Analyten) mit einer UQN verglichen werden, da letztere sich auf eine sogenannte „Gesamtwasserprobe“ (i.d.R. eine Schöpfprobe) bezieht, die aufgrund der Probenaufarbeitung auch kolloid- und partikelgebunden Schadstoffanteile enthalten kann.

Abbildung 18: Aufbau eines Chemcatchers. Oben: links in Einzelteilen, mittig zusammengeschaubt mit sicherbarer Öffnung („Sammelfenster“) und rechts mit Deckel für die Lagerung und Transport. Unten: links Auflegen der konditionierten SDB-RPS Disk auf den Träger, rechts das Abdecken der Sorptionsphase mit einer ebenfalls konditionierten PES-Membran.



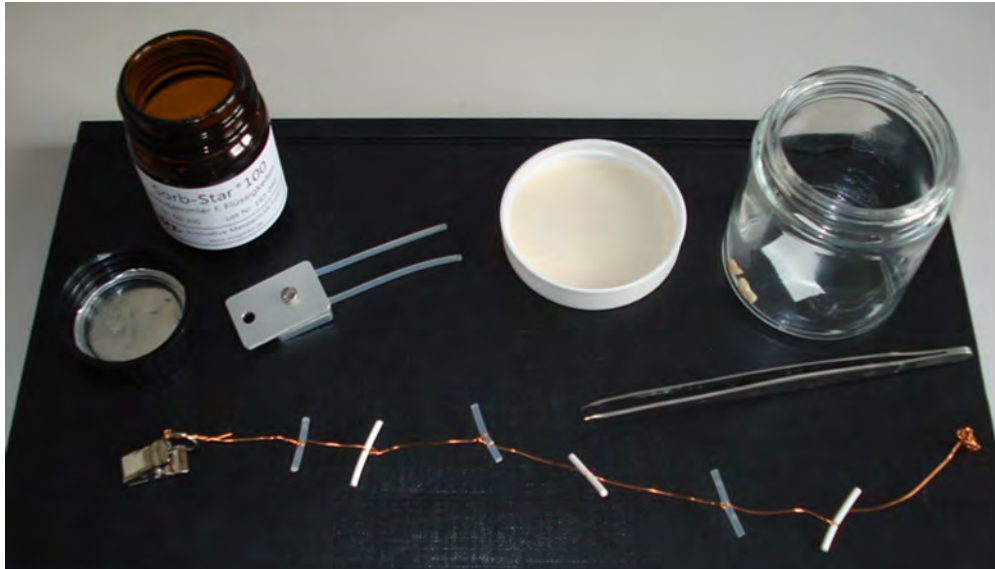
Quelle: eigene Fotos, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

Bei der Rückholung aus dem Freiland wurden die CC mit ihrem jeweiligen Deckeln versehen, in Alufolie gewickelt, in PE-Beutel verschlossen und gekühlt ins Labor gebracht. Bis zur weiteren Aufarbeitung wurden die CC im Kühlschrank bei etwa 4°C gelagert (Lagerung unter eine Woche).

2.4.3.2 Passivsammler für unpolare Wirkstoffe

Für unpolare PSM-Wirkstoffe (Pyrethroide und Organophosphate) kann mit Silikon-Material als Sammelphase gearbeitet werden (Van Pinxteren et al. 2010; Moschet et al. 2014; Ahrens et al. 2015; Kraus et al. 2015; Martin et al. 2016), das ebenfalls kommerziell verfügbar ist (z. B. als Sorb-Star®). Die Sorb-Stars (SS, siehe Abbildung 19) können schon konditioniert gekauft werden und müssen deshalb nur noch verdrahtet werden. Eine solche Kette mit typischerweise 2-3 Sorb-Stars wird bis zur Ausbringung in einem verschlossenen 20 mL-Vial gelagert, das dann nach der SS-Rückholung auch zu deren Transport und tiefgekühlter Lagerung (bei -20°C) diene. Im dreiwöchigen Rhythmus wurden die Sorb-Stars ausgetauscht.

Abbildung 19: Aufbau der Sorbstars. Kupferdraht-Kette mit transparenten Sorb-Stars von Mercury Instruments (20 mm lang, 2 mm Ø) und weißen Silikonstäbchen von Goodfellow (gleiche Maße) sowie ein von Mercury Instruments erhältlicher Halter für zwei 50 mm lange Sorb-Stars. Beide Formate sind als Passivsammler für Gewässerschadstoffe einsetzbar.



Quelle: eigenes Foto, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

2.4.3.3 Passiver Fließgeschwindigkeitsmonitor

Parallel zu den Passivsammlern wurde während deren dreiwöchigen Expositionszeit an jeder Messstelle ein sogenannter passiver Fließgeschwindigkeitsmonitor (PFM) (O'Brien et al. 2011) installiert. Der PFM ist eine im Labor hergestellte Gipskartusche (zu den Details siehe Kraus et al. 2015) und wird in unmittelbarer Nähe der CC (in deren Abstrom) im Gewässer fixiert. Der Masseverlust der Gipskartusche über die Expositionszeit kann durch Differenzwägung bestimmt werden und ist proportional zur mittleren Strömungsgeschwindigkeit im Gewässer, die wiederum eine wichtige Kenngröße für die Auswahl von Sammelraten für die PSM-Wirkstoffe in die Passivsammler ist.

2.5 Analytik der Proben

2.5.1 Analytik von polaren Wirkstoffen in der Wasserphase im Target-Monitoring der PSM-Wirkstoffe

Die filtrierten Wasserproben wurden im Department Analytik des UFZ mittels Flüssigkeitschromatographie mit Massenspektrometrie (LC-MS/MS) auf polare PSM-Wirkstoffe und ausgewählte PSM-Metaboliten untersucht (sogenanntes „Target Monitoring der PSM-Wirkstoffe“). Die Stoffauswahl ist in Kapitel 2.3.1 beschrieben. Die Analysen erfolgten nach Probenfiltration durch Direktinjektion in das LC-MS/MS System ohne Anreicherung, mit multiple-reaction-monitoring (MRM) analog zu Reemtsma et al. (2013). In Einzelfällen musste bei Überschreitung des kalibrierten Bereichs eine zweite Analyse mit verringerten Injektionsvolumen durchgeführt werden. Die Quantifizierung erfolgte über externe Kalibration in Trinkwasser. Die Quantifizierung von Fipronil, Thiachloprid, Imidacloprid, Clothianidin und Methiocarb erfolgte über entsprechende isotope markierte interne Standards. Detailliertere Information zur Analytik sind in Anhang A.3 gegeben.

Die Anzahl der analysierten Proben betrug in 2018 187 Proben aus der ereignisbezogenen Probenahme sowie 302 Schöpfproben, von letzteren wurden 45 Proben von nicht-landwirtschaftlichen Messstellen analysiert (siehe Kapitel 2.1.1). In 2019 wurden 175 Proben in ereignisbezogener Probenahme gewonnen, davon 27 an nicht-landwirtschaftlichen Messstellen. Weiterhin wurden 343 Schöpfproben, davon 49 von nicht-landwirtschaftlichen Messstellen analysiert. Insgesamt wurden somit 1007 Proben auf polare PSM-Wirkstoffe und Metabolite quantitativ untersucht. Weitere Informationen hierzu befinden sich im Anhang A.3.

2.5.2 Analytik polarer Wirkstoffe in den Sorbent-Disks der Passivsammler (Chemcatcher) und Berechnung der zeitgemittelten Konzentrationen

Die ausgewählten PSM-Wirkstoffe und Metabolite sind identisch mit den Analyten, die in den Wasserproben bestimmt wurden.

Im Jahr 2018 wurden an bundesweit 70 Standorten je 2 Passivsammler exponiert. In 4 Kampagnen wurden insgesamt 668 Chemcatcher (inkl. Feldkontroll-Sammler) extrahiert, analysiert und für 111 Analyten ausgewertet. Im Jahr 2019 wurden an 62 Standorten je 2 Passivsammler exponiert und insgesamt 510 Passivsammler über 4 Kampagnen bearbeitet. Die Zahl der Analysen mit Wiederholungsmessungen für verdünnte Proben, 2 Kalibrierungen pro Analysensatz á 9 Konzentrationsstufen und minimal 4 Analysen auf Reagenzien-Blindwerte liegt bei ca. 4800.

Die Probevorbereitung der CC erfolgte wie folgt: Zeitnah nach der Rückholung wurden die CC demontiert, die Schutzmembranen entfernt (und verworfen) und die Sammelphasen-Disk in einem 20 mL-Vial in 15 mL Aceton (LiChroSolv®, Merck) im Kühlschrank gelagert. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Membran komplett vom Lösungsmittel umgeben war. Die weitere Probevorbereitung erfolgte analog zu Moschet et al. (2015), indem die Disk zuerst 30 min lang in Aceton extrahiert wird (automatisch geschüttelt mit 60 Umdrehungen/min), das Aceton anschließend abdekantiert und die Disk noch einmal mit 15 mL Methanol (LiChroSolv®) über 30 min extrahiert wird. Die Extrakte wurden vereinigt und die Lösemittel unter einem Stickstoffstrom auf 1 ml Volumen eingeeengt (XcelVap). Danach erfolgte die Filtration über einen Spritzenfilter (0,2 µm Minisart RC 4, Sartorius). 0,5 mL dieses Extraktes wurden als Rückstellprobe im Gefrierschrank (-20°C) aufbewahrt, die restlichen 0,5 mL Extrakt wurden mit 0,5 mL Methanol aufgefüllt. Vor jeder Analyse wurden 0,5 ng Chloridazon-D5, 0,15 ng Methiocarb-D3, 0,15 ng Clothianidin-D3, 0,05 ng Thiocloprid-D4, 0,15 ng Imidacloprid-D4, 0,1 ng Diflufenican-D3, 2,5 ng MCPA-D3, 0,02 ng Fipronil-13C4 als interne Standards zugefügt.

Das zur Analyse eingesetzte HPLC-MS/MS-System und die diesbezüglichen Methoden waren identisch mit denen zur Untersuchung der Wasserproben in Kapitel 2.5.1 (2018 zwei getrennte Methoden für ESI_{pos} und ESI_{neg}; 2019 eine Methode). Im Unterschied zur LC-MS/MS-Analyse der Wasserproben, die nach Filtration direkt injiziert wurden, lagen die CC-Extrakte in Methanol vor. Um eine optimale Trennung in der Umkehrphasen-Chromatographie zu erreichen, wird oft eine Mischung aus dem methanolischem Extrakt mit Wasser injiziert, was im Falle der CC-Extrakte aber zur Niederschlagsbildung führte. Um eine weitere Filtration der Proben zu vermeiden, wurden somit die reinen Methanol-Extrakte injiziert (8 µl), was jedoch zu einer Peak-Verbreiterung der sehr früh eluierenden, polaren Analyten führt (vorwiegend PSM-Metaboliten).

Die Bestimmung der Analytkonzentrationen erfolgte über externe Standards. Zur Erstellung der Kalibriergeraden wurden PSM/Metabolit-Gemische in Methanol genutzt. Injiziert wurden jeweils 8 µl. Dazu wurden Konzentrationen von 0,005 ng/mL bis 7,5 ng/ml je Analyt in 10

Konzentrationsstufen und 2-3 Wiederholungen pro Analysenbatch gemessen. Nach der höchsten Kalibrierkonzentration wurden jeweils zwei Blank-Analysen durchgeführt, um Analyt-Verschleppungen zu erkennen.

Wegen teilweise sehr hohen Konzentrationen in den Extrakten (aufgrund der hohen Anreicherung der Analyten in den CC) waren Wiederholungsmessungen von verdünnten Proben (1:25 und 1:50 mit Methanol verdünnt) erforderlich bzw. wurde der Kalibrierbereich für folgende Analyten auf Konzentrationsstufen mit 10, 20, 50, 75, 100, 500, 1000 ng/mL erweitert: Dimethachlor CGA 354742, Dimethachlor CGA 369873, Dimethenamid-P-M27, MCPA, Mecoprop-P, Metolachlor CGA 368208, Metolachlor NOA 413173, Metolachlor OA, Metolachlor-ESA, Dichlorprop-P, Fluroxypyr, Tritosulfuron, Diclofenac, Flufenacet ESA, Metazachlor-ESA.

Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der instrumentellen Methode wurden aus der Analyse von Blindproben bzw. den kleinsten messbaren Konzentrationen der PSM-Wirkstoffe und Metaboliten abgeleitet. Hierbei gilt, dass $3 \cdot s$ (s = Standardabweichung des Blindwertes) bzw. das Dreifache des jeweiligen Signal-Rausch-Verhältnisses als die Nachweisgrenze für die Bestimmung eines Analyten bestimmt werden (Luckow et al. 1980; Geiß und Einax 2001). Die Bestimmungsgrenze wird als $6 \cdot s$, das Sechsfache des Signal-Rausch-Verhältnisses eines Substanzsignals, festgelegt. Die Nachweisgrenzen sind in Anhang A.7.1 aufgelistet. Die internen Standards wurden in jedem Extrakt mitgeführt, um die Geräteleistung zu kontrollieren bzw. Matrixeffekte zu erkennen. Die Quantifizierung erfolgte in allen Fällen über die jeweiligen Kalibriergeraden. Blanks wurden regelmäßig gemessen, um Kreuzkontaminationen zu verhindern. Die Analyse der Extrakte der beim Ausbringen der Passivsammler mitgeführten Feldkontroll-CC ergaben keine Hinweise auf Fremdkontamination. Begleitend zu den CC-Analysen wurden die Wiederfindungsraten (WFR) der Zielanalyten aus den Sorbentphasen bestimmt (siehe Anhang A.7.1). Substanzen mit einer Wiederfindungsrate kleiner 75 % bzw. größer 125 % wurden nicht in die weitere Auswertung einbezogen. Für die anderen Substanzen wurde keine Korrektur der analytischen Resultate mit der Wiederfindungsrate vorgenommen.

Aus der Analytmenge im CC-Extrakt (m_{CC} in ng) wurde die über den Ausbringungszeitraum gemittelte Konzentration im Gewässer (c_w^{TWA} in ng/L) dann wie folgt berechnet:

$$c_w^{TWA} = \frac{m_{CC}}{R_s \cdot t}$$

Dabei ist die Ausbringungszeit t (in d) und die Sammelrate R_s (in L/d). Die Sammelrate ist substanzspezifisch und abhängig von der Fließgeschwindigkeit des Gewässers (v in m/s), die aus der PFM-Exposition parallel zu den CC nach folgender Formel (O'Brien et al. 2011) erhalten werden kann:

$$v = \frac{r_{PFM} - 0,0065}{16,4}$$

Dabei ist r_{PFM} der Gewichtsverlust (in g/d) der Gipskartusche über den gesamten Ausbringungszeitraum. Mit den von Münze et al. (2015) entwickelten generischen Modellgleichungen wird dann die strömungsabhängige Sammelrate berechnet:

$$R_s = m \cdot v + n$$

Für Analyten mit höherer Affinität zur SDB-RPS-Sammelphase ist $m=0,0085 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}$ und $n=0,014 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$; für Analyten mit niedrigerer Affinität ist $m=0,0047 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}$ und $n=0,0004 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$. Diese Formeln gelten bis zu einer Fließgeschwindigkeit von 0,2 m/s; für höhere v wird mit dem

sich jeweils bei 0,2 m/s ergebende Plateauwert gerechnet (weitere Details siehe Münze et al. 2015).

2.5.3 Analytik unpolarer Wirkstoffe in den Silikon-Passivsammlern (Sorb-Star) und Berechnung der zeitgemittelten Konzentrationen

In den Jahren 2018 und 2019 wurden pro Messstelle jeweils 3 Sorb-Stars ausgebracht und eine Feldkontrolle mitgeführt. Insgesamt wurden über 2200 Sorb-Stars ausgebracht, von denen allerdings aufgrund der beschränkten Verfügbarkeit des Analysengerätes nur etwa die Hälfte analysiert werden konnte, d.h. pro Messstelle und Beprobungszeitraum lagen nur 1 Sorb-Star und der Feldkontroll-Sammler vor. Die vom UFZ-Department Ökologische Chemie mit Unterstützung des Departments Analytische Umweltchemie, dem Standort des GC-MS/MS-Systems, in den Jahren 2018 und 2019 bewältigte Analysenanzahl betrug (inkl. Kalibrierungen) fast 1500.

Dafür wurden die bei -20°C gelagerten Sorb-Stars aufgetaut, mit fusselfreiem Papier abgewischt, um noch auf der Oberfläche anhaftende Verunreinigungen zu entfernen, und dann individuell in Glasröhrchen gegeben. Anschließend wurden sie über einen Multifunktionsautosampler (Gerstel-MPS 2) in die Thermodesorptionseinheit (Gerstel-TDU 2) überführt, die desorbierten Analyten dann mittels Kaltaufgabesystem (Gerstel KAC-4C) in den GC (Agilent GC 7890) injiziert, auf ein 60m-HP-5MS-Kapillarsäule chromatographisch getrennt und massenspektrometrisch detektiert (Agilent 7010 Quadrupol MS/MS). Das System wurde regelmäßig vor und nach längeren Probenreihen extern durch Direktinjektion von 10-12 Standardlösungen in quarzwollegefüllte Glasröhrchen kalibriert. Die Bestimmungsgrenzen des Verfahrens lagen 2018 substanzabhängig zwischen 0,1 und 25 pg; im Jahre 2019 allerdings mit 50 bis 1500 pg wesentlich höher. Die höheren Bestimmungsgrenzen 2019 ergeben sich durch die geringere Sensitivität des GC-MS/MS-Systems, beeinflussen allerdings nicht die Vergleichbarkeit der (höheren) Konzentrationswerte aus beiden Jahren, da das analytische System jeweils mit und zwischen den Messserien neu kalibriert wurde.

Die Analysenergebnisse wurden entsprechend der o.g. Gleichung für c_w^{TWA} in zeitlich gemittelte Konzentrationen umgerechnet. Dabei wurde gleichfalls auf strömungsabhängige R_S -Werte zurückgegriffen, die begleitend zu diesem Projekt in einer Masterarbeit ermittelt wurden (Somoal et al. 2020). Hier wurde aus den bei drei Fließgeschwindigkeiten ermittelten R_S -Werten jeweils der zur Strömung an der Messstelle nächstliegende für die Umrechnung ausgewählt.

2.5.4 Schwebstoffanalytik

Die Schwebstoffproben wurden durch Filtration des Probenwassers über Glasfaserfilter gewonnen. Die Filter wurden anschließend gefriergetrocknet und durch Wägung die Schwebstoffmasse bestimmt. Von mehreren Stellen des Filters wurde eine kleine Menge (ca. 10-200 mg, abhängig von der Gesamt-Schwebstoffmasse) zur Bestimmung des Gehalts an organischem Kohlestoff abgenommen. Die Filter wurden anschließend in Aluminiumfolie verpackt und bis zur Extraktion bei -20°C im Gefrierschrank gelagert. Der Gehalt an organischem Kohlenstoff in den Schwebstoffproben wurde mit einem Vario EL Cube Elementaranalysator (Elementar) in zwei Replikaten bestimmt.

Die Extraktion der weiteren Probe erfolgte mittels beschleunigter Lösemittelextraktion an einer ASE 200 (Dionex/Thermo). Der Glasfaserfilter mit dem enthaltenden Schwebstoff wurde hierfür in eine Extraktionszelle des Geräts eingebracht und das verbleibende Zellvolumen wurde mit Diatomeenerde aufgefüllt. Die Proben wurden mit einem Gemisch von Ethylacetat und Aceton

(Verhältnis 1:1) extrahiert, wobei eine Aufheizzeit von 5 Minuten und zwei statische Extraktionszyklen von 5 Minuten eingestellt wurden. Anschließend wurde die Zelle mit dem Extraktionsmittel (60 % des Zellvolumens) nachgespült und für 60 Sekunden mit Stickstoff ausgeblasen. Pro Durchlauf wurden 10 bis 15 Proben und jeweils eine Blindprobe extrahiert, welche lediglich aus Hydromatrix besteht.

Im Anschluss an die Extraktion wurden die Extrakte eingengt und das Lösungsmittel gegen 0,5 ml Dichlormethan ausgetauscht. Anschließend erfolgte eine chromatographische Aufreinigung über Chromabond Flash RS 4 SiOH-Säulen (1 g, Macherey-Nagel). Die Flash-Säulen wurden mit 10 ml Dichlormethan konditioniert und der Extrakt aufgebracht. Die Elution erfolgte mit 20 ml Dichlormethan bei einer Flussrate von 10 ml/min.

Die Eluate wurden in nächsten Schritt im Stickstoffstrom eingengt und das Lösungsmittel gegen Ethylacetat ausgetauscht. Anschließend wurden die Extraktvolumina auf einen Milliliter aufgereinigtes Extrakt pro 100 mg organischem Kohlenstoff im Extraktionsgut eingestellt, für eine Stunde bei -20°C gekühlt und über einen 0,2 µm PTFE- Spritzenfilter filtriert. Ein 100 µl-Aliquot des Extrakts wurde in ein Messvial abgefüllt und mit 5 µL einer internen Standardlösung (17 isotopenmarkierten Substanzen, 1 µg/ml) versetzt.

Die elf Kalibrierstandards im Bereich von 0,2 bis 500 ng/ml im Messvial wurden Methodenangepasst hergestellt, um Aufarbeitungsverluste zu kompensieren. Dazu wurden 10 ml eines Gemischs aus Ethylacetat und Aceton (Verhältnis 1:1) mit der jeweiligen Analytmenge dotiert, im Stickstoffstrom eingengt, analog zu den Proben in Dichlormethan überführt und über die Flash-Chromatographie prozessiert.

Die GC-HRMS-Analytik (Gaschromatographie mit hochauflösender Massenspektrometrie gekoppelt) wurde an einem QExactive GC System (Thermo), durchgeführt, welches mit einer Thermodesorptionseinheit und Kaltaufgabesystem von Gerstel ausgerüstet war. Die Injektion der flüssigen Proben erfolgte splitlos in Thermodesorptionsröhrchen, welche mit einem Einmal-Glas-Insert bestückt waren, die als „Einmal-Liner“ diente und eine Verschmutzung des eigentlichen GC-Liners erheblich reduziert. Nach Injektion von 2 µl Probenextrakt wurde die Thermodesorptionseinheit für 6 Minuten auf 280°C hochgeheizt, um die Analyten in das auf 10°C gekühlte Einlasssystem des GC zu überführen. Nach Abschluss des Substanztransfers wurde der GC-Injektor mit 12°C pro Sekunde auf 280°C geheizt. Die chromatographische Trennung erfolgte auf einer DB-5MS-Kapillarsäule (30 m × 250 µm 0,25 µm; Agilent). Als Trägergas wurde Helium mit einer Fließgeschwindigkeit von 1 ml/min eingesetzt.

Die Ionisierung erfolgte über Elektronenionisation bei einer Quellentemperatur von 250°C und einer Elektronenenergie von 70 eV. Die Daten wurden im Full scan Modus in einem Masse- zu Ladungsbereich von m/z 50-650 bei einer Auflösung von 60.000 aufgezeichnet. Die Datenauswertung erfolgte mit der Software TraceFinder 4.1 (Thermo). Für jeden Analyten und die zugehörigen internen Standards wurden Ionenchromatogramme für einen Quantifier extrahiert und ein oder zwei Qualifier, die der Bestätigung der Identität dienen. Die Analyte wurden mit interner Kalibration quantifiziert. Die für einzelne Substanzen auftretende Diastereomere, welche chromatographisch getrennt waren, wurden dabei gemeinsam quantifiziert. Die Methodenbestimmungsgrenzen (method detection limit, MDL) wurden nach US EPA (2011) aus vier Replikatmessungen der Kalibrierstandards bestimmt.

2.5.5 Screening-Analytik

Im Rahmen der Screening-Analysen wurden vom UFZ-Department Wirkungsorientierte Analytik die KgM-Proben auf 385 Substanzen untersucht (Substanzliste befindet sich in Anhang A.6, siehe

weiterhin Kapitel 3.1.4). Für die Analyse wurden in 2 ml Messvials Probenaliquots von 1 ml zusammen mit 25 µl einer internen Standardlösung (40 isotopenmarkierte Substanzen, Nominalkonzentration 40 ng/ml), 25 µl Methanol und 10 µl eines 2 molaren Ammoniumformiat-Puffers (pH 3,5) versetzt. Zu jedem Probenstet wurden Blindwertproben in gleicher Weise mit LC-MS-grade Methanol hergestellt, zudem wurden Messvials für Geräteblindwerte aus 95 % LC-MS-grade Wasser und 5 % LC-MS-grade Methanol hergestellt. Für die matrixbasierte Kalibrierung wurde Wasser des anthropogen unbelasteten Wormsgrabens (Oberharz) verwendet. Dieses wurde hierzu mit in Methanol gelösten Standards der Zielsubstanzen, den isotopenmarkierten internen Standards sowie Puffer analog zu den Proben versetzt. Die zwölf Kalibrierstufen umfassten die Analytkonzentrationen 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000, 2000 und 5000 ng/L.

Die Messung der Probensequenzen (12 Kalibrierstandards, 5-7 Blindwerte, 22-25 Proben) erfolgte mittels LC-HRMS (Flüssigkeitschromatographie mit hochauflösender Massenspektrometrie) an einem Thermo Ultimate 3000 LC, welches über eine Electrospray-Quelle an ein QExactive Plus MS (Thermo) gekoppelt war. Nach Injektion von 100 µL Probenvolumen wurde zur Trennung über eine C18-Säule (Phenomenex Kinetex C18 EVO, 50 x 2,1 mm, 2,6 µm Partikelgröße, mit Vorsäule 5 x 2; 1 mm und 0,2 µm In-line-Filter) ein Wasser-Methanol-Gradient (beide Eluenten mit 0,1 % v/v Ameisensäure) bei einer Temperatur von 40°C verwendet.

Die Messung am QExactive erfolgte in getrennten Läufen im positiven und negativen Modus. In beiden Fällen wurden eine Kombination aus Full Scan (Bereich m/z 100 - 1500) bei einer Massenauflösung von 70.000 und datenunabhängiger MS/MS-Fragmentierung mit Isolationsbreiten von m/z = 50 (m/z-Bereich 100 - 450) bzw. m/z = 280 (m/z-Bereich 450 - 1500) bei einer Massenauflösung von 35.000 verwendet.

Die Quantifizierung der Substanzen in den einzelnen Messsequenzen wurde nach einer Peakdetektion in MZmine 2.0 (Pluskal et al., 2010) und Annotation der Substanzen anhand der genauen Masse und Retentionszeit mit einer semi-automatischen Methode im MZquant R package durchgeführt. Dazu wurden die annotierten Peaklisten (Name, Masse, Retentionszeit, Signalintensität) im CSV-Format aus MZmine exportiert und in R eingelesen. Nach einer Blindwertkorrektur (Elimination aller Werte kleiner des Mittelwerts ± 2 Standardabweichungen der Geräte und Probenblindwerte) wurde jedem Analyten der interne Standard mit der nächstliegenden Retentionszeit zugeordnet. Zur Quantifizierung wurde der Kalibrierbereich automatisch auf den Konzentrationsbereich in den Proben eingegrenzt. Dazu wurde als niedrigster Standard derjenige verwendet, welcher bei einem Drittel der niedrigsten Signalintensität aller Proben einer Sequenz lag. Als höchster Standard derjenige, der dreifach über dem höchsten Probensignal lag. Es wurden quadratische Kalibrierfunktionen angepasst, welche statistisch (Regressionskoeffizienten, Residuen der einzelnen Kalibrierpunkte) und visuell überprüft wurden. Einzelne Kalibrierpunkte wurden daraufhin als Ausreißer klassifiziert und entfernt.

Substanzen, für welche die automatische Peakdetektion oder semi-automatische Quantifizierung problematisch war, wurden konventionell anhand extrahierter Ionenchromatogramme in der TraceFinder 4.1 Software quantifiziert. Es erfolgte eine manuelle Anpassung der Peakintegration und Kalibrierfunktionen. TraceFinder 4.1 wurde ebenfalls für ausgewählte Substanzen zur Bestätigung anhand der Isotopenmuster und die diagnostischen Fragmente verwendet sowie zur Qualitätskontrolle des semiautomatischen Verfahrens.

Die Methodenbestimmungsgrenzen (method detection limit, MDL) wurden nach US EPA (2011) aus zehn Replikatmessungen der Kalibrierstandards bestimmt.

2.6 Berechnung der Toxizität durch PSM

Einführung in die Toxic Unit

Um die Toxizität von Substanzen auf eine Gruppe aquatischer Organismen (z. B. Invertebraten) zu quantifizieren, können die sogenannten Toxic Units (TU) herangezogen werden. Hierbei wird eine gemessene Konzentration einer Substanz mit einer bekannten Effektkonzentration verglichen (Sprague 1970). Dabei wird die TU aus dem Quotienten der Konzentration einer gemessenen Substanz und des dazugehörigen LC₅₀-Werts eines Testorganismus bestimmt. Der LC₅₀-Wert wird in einem Standardtest bestimmt und gibt an, bei welcher Konzentration 50 % der Testorganismen unter Laborbedingungen sterben (OECD 2004). Die TU lässt sich wie folgt berechnen:

$$TU_i = c_i / LC_{50\ i}$$

c_i ist die gemessene Konzentration der Substanz i

$LC_{50\ i}$ ist die letale Konzentration für die Substanz i , bei welcher 50 % der Testorganismen nach 48 Stunden sterben

Schließlich werden TUs in der Regel in logarithmierter Form angegeben, da sich der übliche Wertebereich über mehrere Größenordnungen spannt. Ein TU-Wert von 0 drückt dabei eine Konzentration aus, die dem jeweiligen LC₅₀-Wert entspricht.

In der Pilotphase wurden LC₅₀-Werte von Modellorganismen herangezogen, die für die hier untersuchten Substanzen vorlagen. Sie entsprechen jedoch nicht immer der sensitiven Art im Gewässer und somit können TUs abgebildet werden, die für einige Arten zu hoch liegen. Für Invertebraten wurden 48h-LC₅₀-Werte von *Daphnia magna* (Wasserfloh) als Effektkonzentration angesetzt. Für Substanzen, für die *Daphnia magna* nachgewiesenermaßen nicht der empfindlichste Testorganismus ist (z. B. Neonikotinoide), wurden LC₅₀-Konzentrationen für *Chironomus spec* (Zuckmückenlarve) herangezogen (in Kapitel 3.2.1). Zur Berechnung der Toxic Units für photoautotrophe Organismen wurden chronische EC₅₀-Werte für Algen zusammengetragen, wobei Daten einer Expositionszeit von 72 bis 96 Stunden und der Beobachtungsgröße „Wachstum“ berücksichtigt wurden (in Kapitel 3.2.2 und 3.2.3). Zur Analyse der TU für aquatische Vertebraten wurden die akuten LC₅₀-Werte (96h) für Fische und Fischembryonen verwendet (in Kapitel 3.2.2). Die Effektkonzentrationen der verschiedenen Organismen wurden aus verschiedenen Quellen zusammengetragen (Busch et al. 2016; Lewis et al. 2016; US EPA 2020), wobei experimentellen Daten den Vorrang vor Ergebnissen von Modellierungen gegeben wurde (siehe Anhang A.3).

Zur Berechnung der TU wurden verschiedene Ansätze verfolgt. TU_{max} stellt die TU mit dem höchsten Quotienten aus gemessener Konzentration und Effektkonzentration pro Probe dar. Bei diesem Ansatz wird davon ausgegangen, dass die Gesamtoxizität einer Probe von TU_{max} geprägt und repräsentiert ist. In vergangenen Untersuchungen konnte ein guter Zusammenhang zwischen der PSM-Belastung und dem ökologischen Zustand beobachtet werden (Liess und Von der Ohe 2005):

$$TU_{max} = \max_{i=1}^n \frac{c_i}{LC_{50\ i}}$$

wobei c_i die gemessene Konzentration des Stoffes i , LC_{50i} die Effektkonzentration des Stoffes i und n die Anzahl der analysierten Substanzen darstellt.

In der Umwelt treten normalerweise nicht einzelne PSM-Wirkstoffe auf, sondern Wirkstoffmischungen. Hierfür kann ein zweiter Ansatz der TU-Berechnung, die TU_{sum} , hinzugezogen werden. Hierbei lässt sich über einen zweiten Schritt die Toxizität in einer Gewässerprobe über mehrere Wirkstoffe integrieren:

$$TU_{sum} = \sum_{i=1}^n \frac{c_i}{LC_{50i}}$$

wobei c_i die gemessene Konzentration des Stoffes i , LC_{50i} die Effektkonzentration des Stoffes i und n die Anzahl der analysierten Substanzen darstellt.

Die TU_{sum} bezieht alle gemessenen Konzentrationen im Verhältnis zur jeweiligen Effektkonzentration mit ein, indem die einzelnen Toxizitäten aller Stoffe aufsummiert werden. Die TU_{sum} spiegelt somit die Gesamtoxizität aller chemisch-analytisch quantifizierten Substanzen einer Probe wider und übersteigt stets die jeweilige TU_{max} (sofern mehr als 1 Stoff detektiert wurde).

Um den beobachteten ökologischen Zustand auf Basis der Invertebratengemeinschaft mit der gemessenen PSM-Toxizität in Verbindung zu bringen, wurde für jede Messstelle ein TU aus allen über den Messzeitraum genommenen Proben abgeleitet. Hierfür wurde die für eine Messstelle typische PSM-Spitzenbelastung für Invertebraten durch eine Einzelsubstanz betrachtet (TU_{max} , siehe Anhang A.1.3) (Liess und Von der Ohe 2005). Außergewöhnlich toxische Proben, die im Expositionsprofil des jeweiligen Baches sehr ungewöhnlich waren, spiegelten jedoch nicht den ökologischen Zustand ($SPEAR_{pesticides}$) wider und wurden daher bei der TU_{max} -Berechnung nicht berücksichtigt. Diese außergewöhnlichen Belastungsspitzen, die in 20 % der Bäche ($n=20$) auftraten, waren durch einen TU_{max} definiert, der den mittleren TU_{max} der fünf nächsttoxischen Proben um mehr als den Faktor 100 überstieg. Die Einbeziehung von solch außergewöhnlich hohen Einzelimpulsen führte zu einer schwächeren Korrelation zwischen der toxischen Belastung und der ökologischen Wirkung ($R^2=0,34$ versus $R^2=0,43$, siehe Kapitel 3.2.1).

2.7 Beprobung der Makroinvertebratengemeinschaft

2.7.1 Beprobung

Zur Feststellung des ökologischen Zustands der Kleingewässer wurde die Invertebratengemeinschaft beprobt. Diese Makrozoobenthosgemeinschaft (MZB, Wirbellose) wurde in beiden Beprobungsjahren im April, vor der Probenahme, und im Juni, nach der Probenahme, an den Messstellen der Pilotphase beprobt. Die Beprobung erfolgte nach der standardisierten Methode nach Meier et al. (2006) und somit in Anlehnung an die WRRL. Für das Multi-Habitat-Sampling wurde ein 50 m langer Fließgewässerabschnitt prozentual in seine vorhandenen Substrattypen eingeteilt. Insgesamt wurden 20 Teilproben (100 %) in Häufigkeit der vorkommenden Substrattypen untergliedert (kleinste Einheit 5 %). Mithilfe des Kicksamplings wurde jede Substrateinheit (5 %) unter Verwendung eines Keschers mit einer Kantenlänge von 25x25 cm und einer Maschenweite von 0,5 mm beprobt. Bei insgesamt 20 Kicksamplingproben wurde der Gewässeranschnitt repräsentativ für das Gewässer beprobt. Die Abundanz der beprobten Individuen wurde später von 1,25 m² auf Individuen pro Quadratmeter umgerechnet. Mithilfe eines Kolonnen-Siebturms konnte die Probe nach der Größe des gesammelten Materials und Größe der Arten getrennt werden. Nach manueller

Separation der Taxa wurden diese in 90 %-igen Ethanol konserviert und später im Labor größtenteils bis auf Artniveau (Ausnahme: Diptera auf Familien- oder Subfamilienebene, Tubificidae auf Subfamilienebene, Coleopteralarven auf Gattungsebene) unter dem Binokular (Zeiss, Stereo Discovery V.20, Carl Zeiss Microscopy GmbH; Jena, Deutschland) bestimmt.

2.7.2 SPEAR_{pesticides}

Zur Abschätzung der ökologischen Effekte von PSM-Rückständen kann der Bioindikator SPEAR_{pesticides} (Species At Risk) herangezogen werden. Der „SPEAR_{pesticides}-Index (Pflanzenschutzmittel)“ gehört zu den im NAP offiziell integrierten Indikatorsystemen (NAP Indikator 23). Auf der Basis der biologischen Beprobung des Makrozoobenthos werden die identifizierten Taxa unter Berücksichtigung ihrer Merkmale in sensitiv („at risk“) und nicht sensitiv („not at risk“) klassifiziert (siehe Anhang A.4). Dabei werden neben der physiologischen PSM-Sensitivität einer Art auch die Generationszeit (Produktion an Nachkommen im Jahr) und das Vorhandensein aquatischer Stadien und somit die potentielle PSM-Exposition betrachtet. Ebenfalls berücksichtigt wird, ob es sich um eine Refugiumsart handelt und die Fähigkeit zur Migration und Wiederansiedlung besitzt. Die Abundanzen (Häufigkeiten) der gefundenen Arten werden dann mit dem SPEAR_{pesticides}-Indikatorwert ($y = \text{Taxon „at risk“}$) verrechnet (Liess und Von der Ohe 2005).

$$\text{nicht normierter SPEAR}_{\text{pesticides}} = \frac{\sum_{i=1}^n \log_{10}(x_i + 1) \cdot y_i}{\sum_{i=1}^n \log_{10}(x_i + 1)}$$

wobei n die Gesamtzahl der Taxa und x_i die Abundanz des Taxon i ist. Weiterhin gilt $y=1$ wenn Taxon i als sensitiv („at risk“) klassifiziert ist (Liess und Von der Ohe 2005).

Für die aus der chemischen Belastung durch PSM-Rückstände abgeleitete Toxizität eines Gewässers kann die Angabe der charakteristischen Toxic Unit pro Messstelle (TU_{\max} , siehe Kapitel 2.6) errechnet werden. Die Einordnung der MZB-Auswertung, ausgedrückt durch den SPEAR_{pesticides}-Wert und die Einteilung der SPEAR_{pesticides}-Werte in Klassen von „sehr gut“ (I) bis „schlecht“ (V) (siehe Textbox unten), zeigt eine Häufung der Messstellen im mäßigen bis schlechten Bereich (Abbildung 59).

Festlegung der SPEAR_{pesticides} Zustandsklassen

Zur Übersetzung des abstrakten Indikatorwertes wurde der SPEAR_{pesticides}-Wertebereich in Anlehnung an die ökologischen Zustandsklassen der WRRL in die fünf Qualitätsklassen "Sehr gut", "Gut", "Mäßig", "Unbefriedigend" und "Schlecht" eingeteilt. Die hier untersuchten Messstellen umfassten einen weiten Gradienten anthropogener Belastung und insbesondere der PSM-Belastung, beginnend bei sehr geringen toxischen Belastungen ohne messbare Effekte bis hin zu hoch belasteten Standorten in landwirtschaftlich dominierten Einzugsgebieten. In einem ersten Schritt wurde eine Teilmenge von Referenzstandorten ausgewählt, die "völlig oder nahezu ungestörte Bedingungen" in Bezug auf PSM-Belastung, Hydromorphologie und biologische Qualitätskomponenten widerspiegeln (Stoddard et al. 2006). Dementsprechend mussten diese Referenzstandorte die folgenden Kriterien erfüllen: (i) niedrige PSM-Belastung, unterhalb derer in früheren Studien keine signifikanten Effekte beobachtet wurden ($\log TU_{\max} < -3$) (Liess und Von der Ohe 2005; Schäfer et al. 2012), (ii) unveränderte oder nur geringfügig veränderte hydromorphologische Struktur (Wert für hydromorphologische Struktur nach WRRL $< 2,7$) (LAWA 1999) und (iii) einen EPT%-Wert von mindestens dem Median der nicht-landwirtschaftlich geprägten Messstellen ($EPT\% > 41$). Der EPT%-Wert dient als biologische Qualitätskomponente, die die allgemeine Degradation der Wirbellosengemeinschaft anzeigt. Die resultierenden fünf

Referenzstandorte ergaben einen medianen Gemeinschaftsanteil von 44 % an vulnerablen Taxa nach $SPEAR_{pesticides}$. Die $SPEAR_{pesticides}$ -Werte aller Messstellen wurden daraufhin mit diesem Referenzwert von 44 normiert. Wie bei anderen deutschen Indikatorsystemen unter der WRRL entsprechen die vier Grenzen, die die fünf gleichmäßigen Qualitätsklassen trennen, dann den Werten 0,8 - 0,6 - 0,4 - 0,2 (Europäische Kommission 2008).

2.7.3 Deutscher Saprobienindex

Zur Einordnung des saprobiellen Zustands und der organischen Belastung der Gewässer wurde der Deutsche Saprobienindex (SI) herangezogen. Die Berechnung erfolgte mithilfe der Häufigkeit der gefundenen Arten und ihres Saprobienindex-spezifischen Indikatorwertes (Rolaufts et al 2003):

$$SI_G = \frac{\sum_{i=1}^n s_G s_i \cdot s_G g_i}{\sum_{i=1}^n s_G g_i}$$

wobei s_G der Saprobiewert des Taxon i , s_G der Gewichtungsfaktor des Taxon i und n die Gesamtzahl der Taxa und die im Saprobienindex eingestufte Art ist.

Der Deutsche Saprobienindex kann abhängig vom Gewässertyp Werte von $\leq 1,2$ bis $> 3,5$ annehmen (Meier et al. 2006). Bei einer erhöhten organischen Belastung im Gewässer erfolgt eine erhöhte Sauerstoffzehrung, sodass als potenziell erklärender Parameter die 25 %-Quartile der kontinuierlichen Sauerstoffmessungen als angenähertes Sauerstoff-Minimum jeder Messstelle herangezogen wurden (UDE 2019).

2.7.4 Deutscher Fauna-Index (D05)

Um die Degradation der Gewässermorphologie eines Gewässers anhand der Invertebratengemeinschaft einstufen zu können, wurde der Deutsche Fauna-Index (FI) herangezogen (Lorenz et al 2004). Mithilfe von artspezifischen Bewertungen, die vom Fließgewässertyp abhängig sind, werden die Häufigkeiten und Indikatorwerte der vorkommenden Arten miteinander verrechnet:

$$\text{Gesamtwert} = \frac{\sum_{i=1}^n s c_i \cdot a_i}{\sum_{i=1}^n a_i}$$

wobei i die Nummer des Indikator-taxons, n die Gesamtzahl der Indikator-taxa, $s c_i$ der Wert des Taxon i und a_i die Abundanzklasse des Taxon i ist.

Der Deutsche Fauna-Index kann Werte von -2 bis 2 abhängig von dem Gewässertyp annehmen. Gewässer mit einer schlechten Struktur erhalten laut Definition des Indikators niedrige Werte (-2), während Gewässern mit einer sehr guten Gewässerstruktur hohe Werte (2) zugewiesen werden (Lorenz et al. 2004).

2.7.5 %EPT-Index

Der prozentuale Anteil der aufsummierten Abundanz an Ephemeroptera-, Plecoptera- und Trichoptera-Taxa (%EPT, Larven der Eintagsfliege, Steinfliege und Köcherfliege; Lenat 1988) an allen gefundenen Taxa ist ein unspezifischer Index und reagiert auf gewässerstrukturelle Defizite, organische und toxische Belastung, allgemeine Degradation und Versauerung (Meier et al. 2006).

2.7.6 Ökologische Zustandsklasse nach WRRL

Eine Einschätzung des ökologischen Zustands (ohne Berücksichtigung von Grenzüberschreitungen von flussgebietspezifischen Stoffen) der beprobten Kleingewässer kann durch die Einteilung in fünf ökologische Zustandsklassen nach WRRL erfolgen. Auf Grundlage der biologischen Beprobung des MZB können anhand bestimmter Arten Informationen zu organischer Belastung, Versauerung und allgemeinen Degradation abgeleitet werden (Software-Handbuch ASTERICS). Diese Arten werden in Abhängigkeit des Fließgewässertyps gewertet und gewährleisten eine Vergleichbarkeit zwischen den unterschiedlichen Kleingewässerabschnitten. Aus den Qualitätsklassen („sehr gut“ bis „schlecht“), die als Endergebnis aus den integrierten Einzelmodulen „allgemeiner Degradation“, „Versauerung“ und „organischer Belastung“ hervorgehen, kann abschließend die ökologische Zustandsklasse bestimmt werden. Dabei wird das Prinzip des „worst case“ angewandt, das Modul mit der schlechtesten Einstufung bestimmt das Endergebnis (Methode nachzulesen in: Software-Handbuch ASTERICS).

2.7.7 Statistische Auswertung der Indizes

Bei der statistischen Auswertung der invertierten Indizes wurde die Auswahl der Messstellen eingeschränkt: Es wurden Gewässerabschnitte verworfen, (i) die im Messzeitraum austrockneten, (ii) die keine permanente Fließgeschwindigkeit aufwiesen und (iii) an denen trotz eines Regenereignisses während des Messzeitraums (Niederschlags > 10mm/Tag) aufgrund eines Problems bei der ereignisgesteuerten Probenahme nicht wenigstens eine Ereignisprobe genommen werden konnte (Rauthe et al. 2013 (DWD)). Es wurden insgesamt 23 Messstellen verworfen. Die invertierten Indizes basierte Auswertung beruht somit auf 101 Messstellen, wovon 11 Messstellen in beiden Jahren beprobt wurden. Es wurden nur Daten aus der Invertebratenbeprobung im Juni herangezogen, da die Auswirkungen dann, gegen Ende der PSM-Hauptapplikationsperiode, am deutlichsten zu erwarten sind. Bei Messstellen, die in beiden Jahren beprobt wurden, wurden die Ergebnisse der biologischen Indizes als auch die TU_{max} der Messstelle gemittelt. Die Aggregation der einzelnen Parameter sind dem Anhang A.1.4 zu entnehmen.

Statistische Analyse

Eine multiple lineare Regression wurde für die Umweltparameter mit jedem biologischen Indikator im Statistikprogramm R durchgeführt. Hierfür wurden im Vorfeld die Daten auf Normalverteilung und Varianzhomogenität überprüft. Um für jeden Umweltstressor den aussagekräftigsten Deskriptorwert zu finden, wurden lineare Regressionen zwischen den verschiedenen Deskriptorwerten (Mittel-, Median-, Maximal- und Perzentil-Werte) eines Stressors (Temperatur, Sauerstoffkonzentration, pH-Wert, Nährstoffkonzentrationen, PSM-Toxizität, Fließgeschwindigkeit und Gewässerstrukturparameter, siehe Kapitel 2.11) mit den Indikatoren durchgeführt. Alle Umweltparameter, die einen signifikanten Zusammenhang mit dem entsprechenden Indikator gezeigt haben und deren Interkorrelation $r < 0,5$ (siehe Anhang A.11.1) betrug, wurden in einer multiplen linearen Regression zusammengeführt. Die Auswahl des Gesamtmodells erfolgte über eine automatisierte beidseitige Modell-Selektionsanalyse und dem Akaike Information Kriterium (stepAIC, R-Paket „MASS“). Das Gesamtmodell setzt sich aus signifikanten Parametern zusammen und hat eine erklärte Varianz (adjusted R^2), die sich aus der Zusammensetzung der integrierten Parameter ergibt. Der erklärende Anteil jedes signifikanten Parameters am Gesamtmodell wurde mit dem metrischen Ansatz „lmg“ evaluiert, der zur Bewertung R^2 heranzieht (R-Paket „relaimpo“, Grömping 2006) (Details siehe Anhang A.11).

2.8 Analyse der Ökotoxizität von Wasserextrakten mittels adaptierten Effekt-basierten Biotests

Die ökotoxikologische Analyse der Kleingewässer in der Pilotphase KgM mittels Biotests gehörte zu einem Block von Teilprojekten, die wichtige Nebenfragestellungen bearbeiteten. Die Ergebnisse und Schlussfolgerungen sind deswegen getrennt von den anderen biologischen/ökologischen Ergebnissen zu betrachten und zu bewerten. Allerdings kann die Darstellung dieser Ergebnisse genutzt werden, um Vorschläge für eine Veränderung der derzeitigen Praxis des chemisch-analytisch fokussierten Monitorings von Gewässern zu machen. Dies kann ein Monitoring unter bestimmten Bedingungen effizienter, zielführender und nicht zuletzt kostengünstiger machen und andere Effektqualitäten gegenüber weiteren biologischen Qualitätskomponenten (Alge, Daphnie, Fisch) komplementieren.

In Ergänzung zu einer Bestandsaufnahme der untersuchten Kleingewässer war das Anliegen der ökotoxikologischen Analyse auf die Beantwortung der folgenden Frage gerichtet:

„Führen ereignisgesteuerte Proben aus Kleingewässern zu erhöhten biologischen Effekten?“

Hintergrund dieser Frage war der Ansatz, dass das bisher übliche chemisch-analytisch basierte Monitoring von Gewässern jeder Art durch Vorauswahl der zu analysierenden chemischen Substanzen nur einen Teil der tatsächlich vorhandenen Belastung abbilden kann. Es können daher nur begrenzte Aussagen über die tatsächlichen biologischen Effekte in Gewässerorganismen machen.

Unter Realbedingungen liegt in der Umwelt nicht eine, sondern eine Vielzahl von Stoffen und Wirkweisen vor, die allein oder gemeinsam eine Wirkung auf die Organismen hervorrufen können. Diese Stoffe schließen nicht nur die regulierten PSM, sondern auch alle anderen, durch den Menschen synthetisierten Stoffe (Düngemittel, Veterinär- und Humanpharmaka, Industriechemikalien etc.) und natürlich vorkommende Substanzen (z. B. Huminstoffe) mit ein. Diese komplexen Mischungen können sich in ihren Wirkungen gegenseitig beeinflussen, indem z. B. eine Substanz die Aufnahme der anderen möglicherweise giftigen Substanz verringert oder verzögert. Der Ansatz der Mischungstoxizität (additiv, synergistisch oder antagonistisch) ist in der Wissenschaft etabliert. Diese Art Nebenwirkungen bzw. Mischungseffekte können derzeit noch nicht chemisch-analytisch untersucht bzw. befriedigend vorhergesagt werden. Andere Lösungen, z. B. die Nutzung einer Effekt-basierten Testbatterie, sollten deswegen genutzt werden.

In der Überwachung von Abwasser nach der Abwassereinleiterverordnung werden seit Jahrzehnten sogenannte Biotests angewandt. Dazu gehören unter anderem der chronische Algentest (DIN EN ISO 8692:2012-06) sowie der akute Daphnien- und Fischembryotest (DIN EN ISO 6341:2012, DIN 38415 T6). Diese drei Tests dienen der Bewertung zur Einschätzung des Schädigungspotentials von Abwässern in aquatischen Ökosystemen. Der Ansatz, der in der Pilotphase verfolgt wurde, beruht auf der Annahme, dass die durch Regenereignissen von den Ackerflächen abgeschwemmten Stoffe vergleichbar sind mit einer Art akuter (Regenüberlauf-) Abwassereinleitung. Damit lag der Schluss nahe, die Biotests der Abwasserüberwachung für diese Art von Kleingewässeranalyse bzw. -monitoring zu nutzen.

In der folgenden Gegenüberstellung (Tabelle 5) sind zur Verdeutlichung nochmals die Vor- und Nachteile von biologischen und chemisch-analytischen Ansätzen dargestellt (Tabelle verändert nach D. de Zwart, RIVM, Niederlande, pers. Mitteilung, 2019).

Tabelle 5: Vor- und Nachteile der hier durchgeführten Effektanalyse mittels in-vivo Biotests gegenüber chemischen Analysen.

	Biologische Effektanalysen		Chemische Analysen
+	Geringe Anzahl von Tests kann als kosteneffiziente und nachhaltige Schadens- bzw. Risikobewertung angesehen werden	-	„Suche nach der Nadel im Heuhaufen“: eine Vielzahl von Substanzen müssen quantifiziert werden und vor der Analyse festgelegt werden
-	Evtl. niedrige Substanzspezifität der jeweiligen Biotests	-	Manche Analysen sind noch nicht möglich (z. B. bei Matrixeffekten)
+	Bioverfügbarkeit mit eingeschlossen	-	Keine Information über Bioverfügbarkeit
+	Mischungstoxizität mit eingeschlossen	-	Keine Information über Mischungstoxizität
+	Effekte von Metaboliten bzw. Abbauprodukten mit eingeschlossen	-	Metabolite nur durch ergänzende Analytik erfassbar
+	Unbekannte Substanzen mit eingeschlossen	+	Direkter Vergleich mit substanz-spezifischen regulatorisch festgelegten Grenzwerten möglich
-	Chronische Wirkungsvorhersage bei manchen Tests schwierig und teuer	-	Nachweis niedriger Konzentrationen befreit nicht von Unsicherheit über mögliche Mischungstoxizität oder chronischer Wirkung
-	Keine akzeptierten Klassifikationen für eine Bewertung verfügbar	-	Kein Ersatz für Vorhersagesicherheit und Genauigkeit
-	Biomagnifikation nicht mit eingeschlossen	-	Nicht genügend Toxizitätsdaten für komplette Risikobewertung vorhanden
+	Keine Effekte = hohe Sicherheit		

(+): Vorteil; (-): Nachteil

Um die oben genannte Hauptfrage zu beantworten („Führen ereignisgesteuerte Proben aus Kleingewässern zu erhöhten biologischen Effekten?“), wurden drei Ansätze verfolgt.

a) Sind die Biotests (Alge, Daphnie, Fischei) aus der Abwasserüberwachung für ein Flächenmonitoring wie in der KgM-Pilotphase anpassbar und nutzbar?

b) Gibt es nach Anwendung der drei Biotests ökotoxikologisch auffällige Kleingewässerabschnitte (im Sinne von höherer oder niedrigerer Toxizität im Vergleich zu anderen Kleingewässern)?

c) Besteht ein möglicher Zusammenhang von gemessenen biologischen Effektkonzentrationen und chemisch-analytisch bestimmter PSM-Konzentrationen?

Diese Ansätze werden im Kapitel 3.2.2 weiter ausgeführt.

Im Folgenden werden auszugsweise einige der methodischen Veränderungen und Anpassungen der Biotests dargestellt. Ziel war hier, die vorliegenden DIN/ISO standardisierten Methoden an die besonderen Bedingungen eines möglichst effizienten Monitorings anzupassen. Die Anpassungen schlossen hierbei z. B. Erhöhung der Probenanalysezahl (Durchsatz), die Verringerung der benötigten Probenvolumina (Miniaturisierung) und verschiedene andere Parameter (pH-Stabilität durch Nutzung eines Puffers, mögliche unspezifische Sorption von Stoffen an Testgefäßwänden und möglicher Sauerstoffmangel durch Zehrungsprozesse oder

Veratmung durch die Testorganismen) während des Tests ein. Die letzteren Parameter waren wichtige Anpassungen, da sämtliche Probenanalysen mit angereicherten Extrakten arbeiteten.

Für weitere Details oder Anleitungen können bei Interesse E. Küster und M. Schmitt-Janssen, Department Bioanalytische Ökotoxikologie des Helmholtz-Zentrums für Umweltforschung-UFZ angefragt werden.

Um das Wirkungspotential von Wasserproben mit PSM-Belastungen zu untersuchen, wurden die drei verschiedenen organismischen ereignisbasierten Biotests Algen, Daphnie und Fischeitest eingesetzt.

Die Algentests dienten der Feststellung der Phytotoxizität. Hierfür wurden Synchronkulturen der Grünalge *Scenedesmus vacuolatus* nach Altenburger et al. (2004) kultiviert. Für die Hochdurchsatz-Testung wurden 300 µL je Extrakt in einer 10-stufigen Verdünnungsreihe (Verdünnungsfaktor von 1,8; Anreicherungsfaktor des Extraktes: REF 1,01-200) in einer 96-Well-Platte getestet. Zusätzlich zu zwei Kontrollen pro Probe wurde das Herbizid Diuron als Positivkontrolle mitgeführt, um die Gültigkeit des Tests zu gewährleisten. Nach 24-stündigem Wachstum bei 28°C und Dauerbeleuchtung wurden die Autofluoreszenz sowie die Photosyntheseleistung durch Messung der maximalen Quantenausbeute des Photosystems II unter Verwendung eines MAXI-Imaging-PAM-Fluorometers (Fa. Walz) gemessen. Zusätzlich wurde die Zellzahl je Probe mit einem Durchflusszytometer bestimmt. Konzentrations-Wirkungsbeziehungen und Effektkonzentrationen (EC₅₀) wurden nach log-logistischer Modellierung ermittelt.

Für die akuten Daphnientests mit dem Wasserfloh *Daphnia magna* wurden für ein erstes Screening 300 µL Extrakt und für die akuten Fischeitest mit *Danio rerio* max. 341 µL des Extraktes benötigt. Es wurden jeweils max. 3 Verdünnungen der Extrakte mit einem maximalen Anreicherungsfaktor (REF) von 50 untersucht. Nach der üblichen Expositionszeit von 48 Stunden beim Daphnientest bzw. 96 Stunden beim Fischembryotest wurden die Immobilisierung der Daphnien bzw. die letalen und subletalen Effekte in den Zebraäbrblingsembryonen untersucht. Die Exposition geschah in 24- bzw. 96-Well-Platten mit Pufferung der Testmedien. Insgesamt wurden für ein Screening der ersten Phase mit den 3 Biotests nur ca. 1 mL Extrakt (1000-fach konzentriert) benötigt.

2.9 Mikrophytobenthos: Diatomeen-Probenahme und Analyse

Biozönotische Veränderungen durch PSM-Rückstände wurden mithilfe von Analysen der Diatomeengemeinschaft diagnostiziert. Die Diatomeengemeinschaften des Mikrophytobenthos wurden 2018 und 2019 an 87 Messstellen beprobt. An jeder Messstelle wurde dafür der Biofilmbewuchs von drei bis sechs repräsentativen Substraten (z. B. Steine) abgeschabt und in 90 %-igen Ethanol konserviert. Für die mikroskopische Analyse der Diatomeen wurden 54 Unterproben der Probenahme 2018 nach Krammer und Lange-Bertalot (1986–1997) aufgearbeitet. Aus den aufgearbeiteten Proben wurden jeweils 400 Valven mittels Lichtmikroskopie und taxonomischer Literatur, soweit möglich, auf Artniveau bestimmt (Krammer und Lange-Bertalot 1986-1997).

Für das Metabarcoding (taxonomische Artbestimmung anhand von DNA-Sequenzen) wurde aus allen Proben die DNA nach Herstellerangaben (NucleoSpin Soil Kit, Macherey-Nagel) extrahiert, mittels Polymerase-Kettenreaktion amplifiziert (Vasselon et al. 2017) und sequenziert (Mi-Seq at Plateforme Genome Transcriptome, Bordeaux (Frankreich)), und anschließend nach Vasselon et al. (2017) bioinformatisch aufgearbeitet.

2.10 Analyse der Ökosystemfunktion – Blattabbau

PSM können nachgewiesenermaßen Auswirkungen auf Ökosystemfunktionen in Fließgewässern haben (Beketov et al. 2013; Rasmussen et al. 2012; Schäfer et al. 2012). Eine Funktion, die vor allem in kleinen Fließgewässern die Basis des Nahrungsnetzes darstellt, ist der Laubabbau (Bärlocher 1985). Der erste Schritt des Laubabbaus ist dabei die Kolonisierung des Laubs durch Pilze und Bakterien, was zu einer Erhöhung dessen Nährstoffgehaltes führt und die Verdaubarkeit des Laubs für die zerkleinernden Makroinvertebraten erhöht (Gessner 1997). Mikrobieller (ohne Makroinvertebratenfraß) und invertebratenbasierter Laubabbau sind dabei wichtig, um Nährstoffe aus terrestrischen Quellen für das Fließgewässerökosystem zu erschließen. Grobes und feines partikuläres organisches Material, das aus dem Laubabbau resultiert, stehen beispielsweise im Anschluss anderen Fraßgruppen der Makroinvertebraten sowie flussabwärts gelegenen Fließgewässerbereichen zur Verfügung. Höhere trophische Ebenen im aquatischen sowie terrestrischen System profitieren von der so entstehenden tierischen Biomasse. Pflanzenschutzmittel und andere landwirtschaftliche Stressoren können durch Veränderungen der Pilzgemeinschaften sowie deren Laubabbaufunktion zu Effekten auf verschiedenen, der oben genannten Ebenen führen (Fernández et al. 2015; Rasmussen et al. 2012). Um den mikrobiellen Laubabbau zu untersuchen wurden in beiden Kampagnenjahren an jeder Messstelle drei Beutel mit einer Maschenweite von 0,5 mm mit jeweils 6 g Schwarzerlenlaub (*Alnus glutinosa*) gefüllt. Das Schwarzerlenlaub wurde dafür im Herbst vor dem jeweiligen Probenahmejahr vor dem Laubfall gesammelt, einer Qualitätskontrolle unterzogen (Ausschließen von Laub mit Fraßspuren, Beschädigungen oder sichtbaren Veränderungen) und luftgetrocknet. Zusätzlich zu den im Feld ausgebrachten Laubbeuteln wurden mithilfe von Transportkontrollen Handhabungsverluste bestimmt und später verrechnet. Die Laubbeutel wurden an den jeweiligen Messstellen für ungefähr drei Wochen von Ende Mai bis Mitte Juni der beiden Probenahmejahre ausgebracht und nach einer Lagerung bei -20°C im Labor weiterbehandelt. Das aschfreie Trockengewicht des verbliebenen Laubs wurde bestimmt, um im Anschluss die abgebaute Blattmasse pro Gradtag zu berechnen. Der Gradtag entspricht einem Tag korrigiert für die Ausbringdauer und die Bachttemperatur. Da der mikrobielle Laubabbau maßgeblich von Pilzgemeinschaften beeinflusst wird, wurde die PSM-Toxizität für die an den jeweiligen Probestellen gefundenen Fungizide bestimmt. Der TU_{sum} (siehe Kapitel 2.6) wurde unter Verwendung der Effektkonzentrationen des in der Literatur gefundenen und dem, für das jeweilige Fungizid, empfindlichsten Süßwassertestorganismus (Invertebrat oder Alge) berechnet, da es für Pilze selbst häufig keine Toxizitätswerte gibt. Zusätzlich wurde die Zusammensetzung der Pilzgemeinschaft des Laubs mithilfe von genetischen Methoden untersucht.

2.11 Physiko-chemische und strukturelle Gewässerparameter

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

Sondendaten

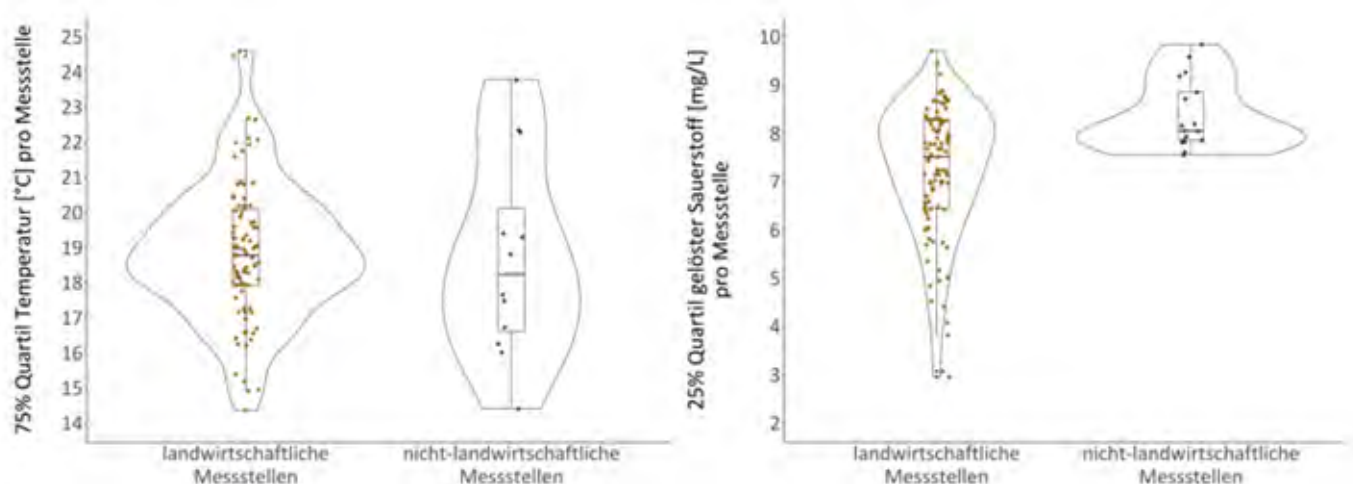
Für die kontinuierliche Messung der Sauerstoffkonzentration (alle 30 Minuten), der Temperatur, der Leitfähigkeit und des Wasserdrucks (alle 3 Minuten) wurden Multiparametersonden von UIT (LogTrans7-compact Messsystems SENSODIVE CTDO2, Umwelt- und Ingenieurtechnik GmbH; Dresden, Deutschland) und Driesen und Kern (O2-Log3055-INT und CTD3100-10 Logger, Driesen + Kern GmbH, Physikalisch-Technische Messgeräte; Bad Bramstedt, Deutschland) in die Gewässer eingebracht. Über den gesamten Kampagnenzeitraum, von April

bis Juni, wurden kontinuierliche Messungen erhoben. Erhöhter Oberflächenabfluss nach Regenereignissen auf (intensiv) landwirtschaftlich genutzten Flächen erhöht die Leitfähigkeit im Gewässer durch Eintrag von Phosphaten, Nitraten und Chloriden (US EPA 2012). Mithilfe der Leitfähigkeitsgänge und des Wasserpegels wurden Eintragsereignisse durch Regen identifiziert.

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

Stress für eine Vielzahl an Organismen ist auch ein Anstieg der Temperatur während der Sommermonate. Gewässer, die im Sommer z. B. Temperaturen von über 20°C erreichen, beeinflussen die Reproduktion einiger Makrozoobenthosarten (Everall 2015). Die Darstellung des 75 % Quartils der kontinuierlichen Tag-Nacht Temperaturwerte (Abbildung 20 links) zeigt eine starke Variabilität an den landwirtschaftlichen Messstellen mit einem Median bei 18,77°C, vereinzelt erreichten die 75 % Quartile der Kleingewässer 24,6°C. Ein ähnliches Bild zeigte sich für die nicht-landwirtschaftlichen Messstellen mit einem Median bei 18,23°C.

Abbildung 20: Verteilung der Messwerte des gelösten Sauerstoffs (rechts) und der Temperatur (links) der nicht-landwirtschaftlichen und landwirtschaftlichen Messstellen (landwirtschaftlicher Anteil > 20 %). Für die Auswertung wurden 101 Messstellen herangezogen, an denen im Juni das MZB untersucht werden konnten. Messstellen, an denen eine Messung nicht möglich war (Kapitel 2.7.7) wurden aus der Analyse ausgeschlossen.



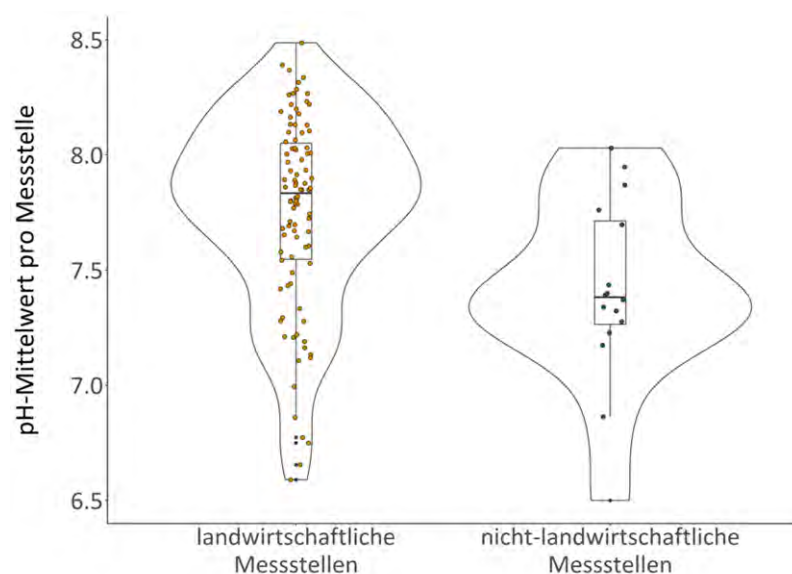
Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

pH-Werte

Um die Versauerung der Kleingewässer einschätzen zu können, wurde in einem dreiwöchigen Rhythmus insgesamt fünf Mal der pH-Wert jeder Messstelle mit einem Greisinger G1500+GE Messgerät (Typ 609850, Greisinger Messtechnik GmbH; Regenstauf, Deutschland) erfasst und über den Probenahmezeitraum für jedes Kleingewässer arithmetisch gemittelt. Der natürliche pH-Wert in Gewässern liegt, je nach Untergrundbeschaffenheit, zwischen 6 und 8,5 (Pottgiesser und Sommerhäuser 2008). Für eine höhere Fruchtbarkeit der Böden werden landwirtschaftliche Flächen gekalkt. Durch Aufbringung von Kalkungsmitteln können diese pH-erhöhenden Stoffe (z. B. Calciumkarbonat) auch in umliegende Gewässer gelangen. Die Verteilung der im KgM gemessenen pH-Werte zeigte eine Häufung bei 7,8 (Median) bei den landwirtschaftlichen Messstellen, während die nicht-landwirtschaftlichen Messstellen einen niedrigeren Median zeigten (Median=6,4) (

Abbildung 21). Niedrige pH-Werte können die Löslichkeit von z. B. kalkhaltigen Schneckenhäusern oder Schwermetallen erhöhen, während hohe pH-Werte Ammonium zu dem toxischeren Ammoniak umwandeln können und somit die aquatische Gemeinschaft schädigen können (Graw 2011). Weiterhin kann der pH-Wert die Toxizität von PSM beeinflussen (z. B. Soares et al. 2019).

Abbildung 21: Verteilung der Messwerte des pH-Werts der nicht-landwirtschaftlichen und landwirtschaftlichen Messstellen. Für die Auswertung wurden 101 Messstellen herangezogen, an denen im Juni das MZB untersucht werden konnte. Messstellen, an denen eine Messung nicht möglich war (Kapitel 2.7.7), wurden aus der Analyse ausgeschlossen.



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

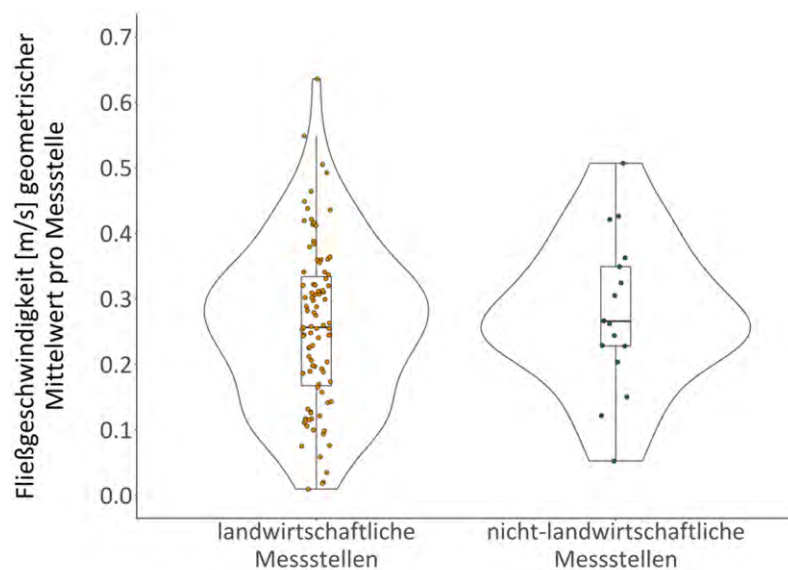
Fließgeschwindigkeit

Die Strömung in Kleingewässern bestimmt die Zusammensetzung der Makroinvertebratengemeinschaft, da insbesondere einige vulnerablen EPT-Arten (Ephemeroptera, Plecoptera, Trichoptera) vorzugsweise in strömendem Wasser leben (Graw 2011). Erfasst wurde die Fließgeschwindigkeit insgesamt fünf Mal im Untersuchungszeitraum, indem die Strecke eines schwimmenden Gegenstandes in einem Zeitraum von zehn Sekunden

gemessen wurde. Es wurde das geometrische Mittel der Fließgeschwindigkeit jedes Gewässerabschnittes in die Analysen einbezogen. Die Fließgeschwindigkeit der landwirtschaftlichen Messstellen lag im Median bei 0,26 m/s, erreicht Maximalwerte von bis zu 0,64 m/s und Minimalwerte von bis zu 0,1 m/s (

Abbildung 22). Die nicht-landwirtschaftlichen Messstellen wiesen gehäuft Werte von 0,27 m/s (Median) auf und erreichten Maximalwerte von 0,5 m/s.

Abbildung 22: Verteilung der Messwerte der Fließgeschwindigkeit an den nicht-landwirtschaftlichen und landwirtschaftlichen Messstellen. Für die Auswertung wurden 101 Messstellen herangezogen, an denen im Juni das MZB untersucht werden konnte. Messstellen, an denen eine Messung nicht möglich war (Kapitel 2.7.7) wurden aus der Analyse ausgeschlossen.



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

Nährstoffe

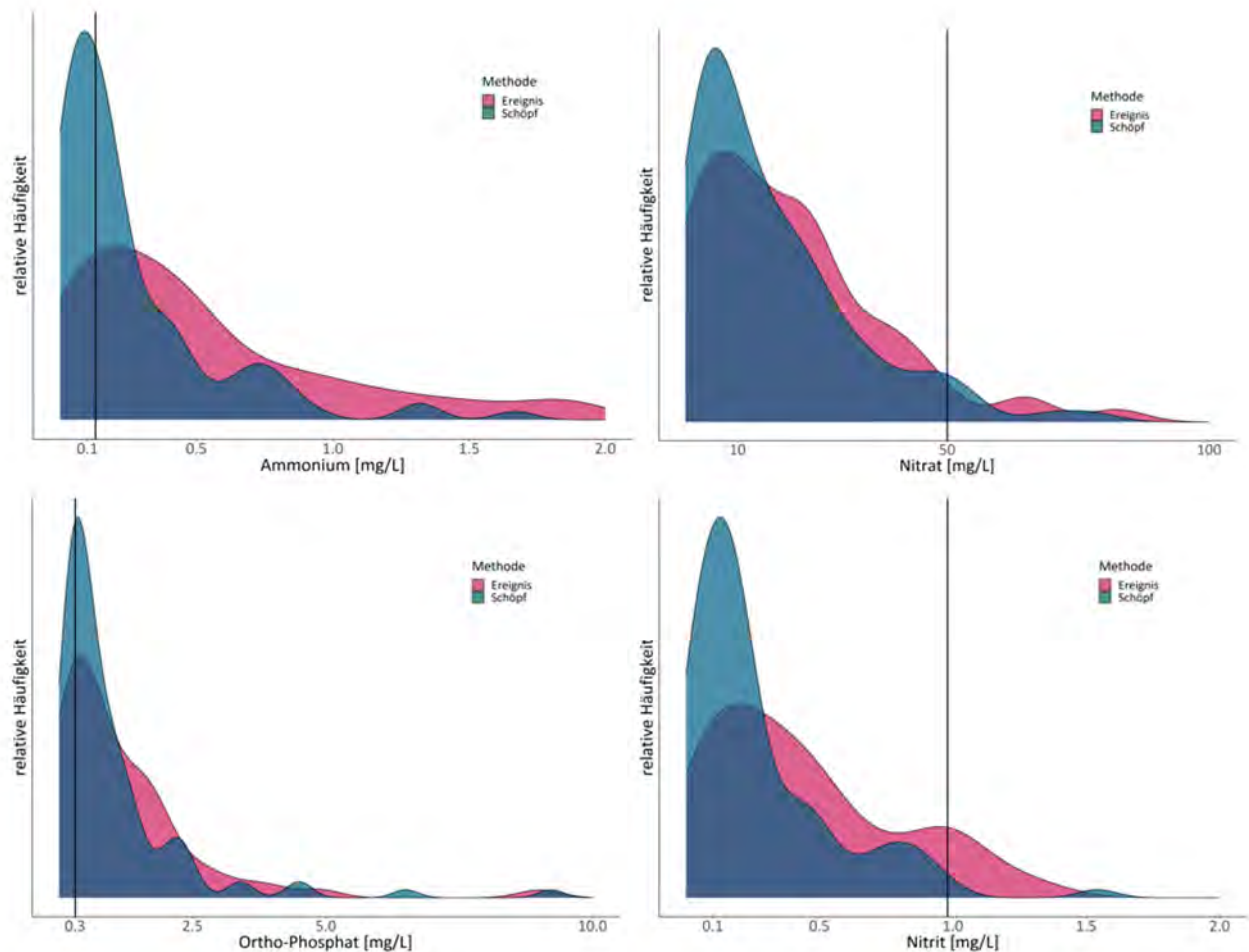
Die organische Belastung der Kleingewässer durch Ortho-Phosphat, Nitrat, Nitrit und Ammonium wurde in einem dreiwöchigen Rhythmus fünf Mal von April bis Juni mit kolorimetrischen Tests von Visicolor (MColortest™, Merck KGaA; Darmstadt, Deutschland) in 2018 und einem UV-Spektralphotometer (DR 1900, Hach Lange GmbH; Düsseldorf, Deutschland) in 2019 bestimmt. Im Gegensatz zu den kontinuierlichen Messwerten des Spektralphotometers zeigen die Messwerte der kolorimetrischen Tests keine exakt bestimmten Konzentrationen an, sondern nur diskrete Konzentrationsgrenzen zwischen festgelegten Intervallen. In die Analysen gingen die Messungen der kolorimetrischen Tests als Einzelwerte ein und wurden nicht aggregiert. Die Konzentrationen aller vier Nährstoffe wurden sowohl in den Schöpfproben als auch bei der ereignisbezogenen Probenahme ermittelt. Im Folgenden werden die 90 %-Perzentile der gemessenen Nährstoffe dargestellt (Abbildung 23).

Bei den Nährstoffen Nitrit und Ammonium wurden höhere Maximalkonzentrationen in den Ereignisproben gemessen. Bei Ortho-Phosphat und Nitrat ist dieser Unterschied zwischen Ereignis- und Schöpfprobe weniger deutlich (Abbildung 23). Gemäß der Oberflächengewässer-Verordnung (OGewV vom 20. Juni 2016 (BGBl. I S. 1373)) gilt für Nitrat (NO_3) ein UQN-

Grenzwert von 50 mg/L. Die untersuchten Fließgewässerabschnitten überschritten diesen Wert in den Ereignisproben in 9,4 % der Fälle (6 Messstellen) (Schöpfproben: 6,9 %, 7 Messstellen). Beim Abbauprodukt Nitrit (NO_2) gilt laut OGeV für den guten Zustand eine Höchstkonzentration von 0,98 mg/L. Während hier nur 2 % (2 Messstellen) der Maximalmessungen in den Schöpfproben mindestens diesen Wert erreichten, liegt die Häufigkeit bei den Ereignisproben mit 15,6 % (10 Messstellen) höher. Für die Ammonium-Messungen (NH_4) gibt es in den Maximalmessungen der Messstellen mehr Überschreitungen. 55,4 % der Messstellen (56 Messstellen) überschritten in den Schöpfproben den Grenzwert von 0,13 mg/L, während es 78,1 % (50 Messstellen) in den Ereignisproben sind. Die meisten Überschreitungen des Grenzwertes für einen guten Zustand wurden beim Ortho-Phosphat erfasst. Ab einer Konzentration von 0,3 mg/L o- PO_4 wird kein guter Zustand mehr erreicht. Dies betrifft 71,3 % (72 Messstellen) der Schöpfproben und 67,2 % (43 Messstellen) der Ereignisproben (Abbildung 23).

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

Abbildung 23: Wahrscheinlichkeitsverteilung der gemessenen Nährstoffe Ammonium (oben links), Nitrat (oben rechts), Ortho-Phosphat (unten links) und Nitrit (unten rechts) der nicht-landwirtschaftlichen und landwirtschaftlichen Messstellen in Abhängigkeit der Probenahme. Die vertikale Linie jeder Grafik gibt Grenzwert nach OGWV an, welcher für einen guten Gewässerzustand nicht überschritten werden darf. $n(\text{Ereignisprobe})=64$, $n(\text{Schöpfprobe})=101$.



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

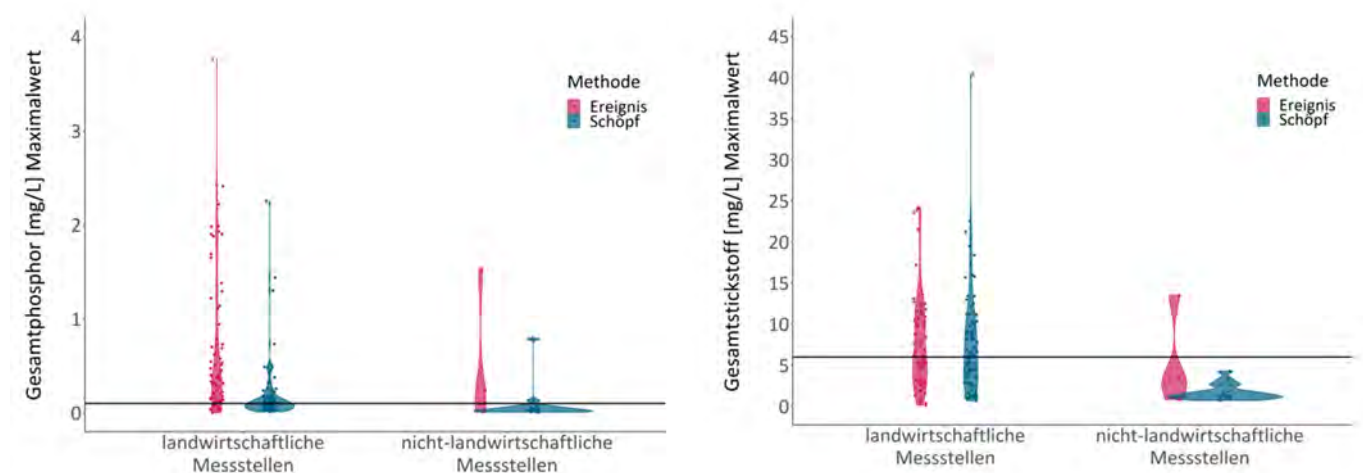
Schwermetalle, Gesamt-Stickstoff und Gesamt-Phosphor

Zusätzlich zu den im Feld bestimmten Nährstoffen wurden der Gesamtposphor- (TP) und der Gesamtstickstoffgehalt (TN) der ungefilterten Wasserproben im Labor untersucht (ICP-MS 8800 Triple Quad von Agilent). Neben der Unterscheidung zwischen landwirtschaftliche und nicht-landwirtschaftliche Messstellen werden die Ergebnisse der Probenahme-Methoden Schöpf- und Ereignisprobe dargestellt (Abbildung 24). Der Vergleich zwischen landwirtschaftlichen und nicht-landwirtschaftlichen Messstellen zeigte deutliche Unterschiede. Bezüglich der Gesamtstickstoff (TN)-Konzentrationen zeigten die landwirtschaftlichen Messstellen eine Konzentration von bis zu 40,1 mg/L. Dahingegen erreichen die nicht-landwirtschaftlichen Messstellen eine maximale TN-Konzentration von 13,5 mg/L (Abbildung 24 rechts). Ab einer Gesamtstickstoff-Konzentration von 6 mg/L wird nach der Einteilung in die LAWA Güteklassen kein guter Zustand mehr erreicht (LAWA 2007). Diesen Grenzwert überschreiten 39 % (37 Messstellen) in den Schöpfproben und 61,2 % (49 Messstellen) in den Ereignisproben der

landwirtschaftlichen Messstellen. Die nicht-landwirtschaftlichen Messstellen überschritten diesen Grenzwert kaum (Schöpfprobe: keine Messstelle; Ereignisproben: 1 Messstelle).

Bei den Messungen des Gesamtphosphors (TP) wird ebenfalls deutlich, dass an den landwirtschaftlichen Messstellen höhere Maximalkonzentrationen gefunden wurden (Abbildung 24 links). An den landwirtschaftlichen Messstellen konnte bis zu 3,8 mg/L TP gemessen werden, an den nicht-landwirtschaftlichen Messstellen maximal 1,5 mg/L. Laut der OGeV sollte der Jahresmittelwert von 12 Messungen den Wert von 0,1 mg/L TP nicht überschreiten. Bei 51,6 % (49 Messstellen) der landwirtschaftlichen Messstellen wird dieser Wert in den Schöpfproben überschritten, bei den Ereignisproben sogar 82,5 % (66 Messstellen). Auch an den nicht-landwirtschaftlichen Messstellen wird in drei von vier Ereignisproben, welche für die Analysen vorlagen, der Grenzwert überschritten (Schöpfproben: 2 Messstellen).

Abbildung 24: Maximale Konzentration des Gesamtphosphors (TP, links) und Gesamtstickstoffs (TN, rechts) an den nicht-landwirtschaftlichen und landwirtschaftlichen Messstellen. Es wird weiter in die Probenahme-Methoden Schöpf- und Ereignisproben unterschieden. Für die Auswertung liegen 95 Schöpfproben und 80 Ereignisproben für landwirtschaftliche Messstellen und 17 Schöpfproben und 4 Ereignisproben für nicht-landwirtschaftliche Messstellen vor.

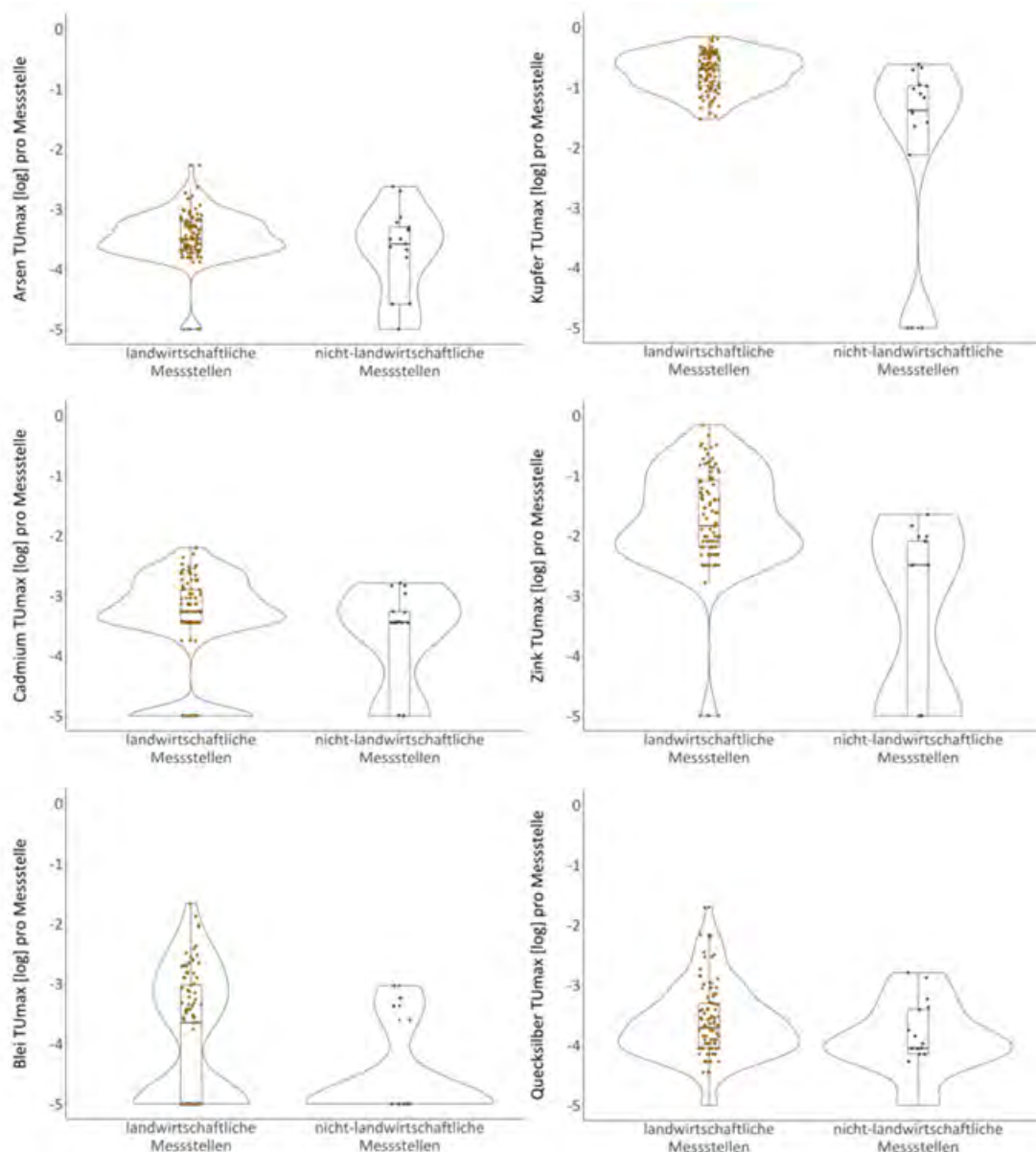


Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

Die dreiwöchigen Probenahmen (Schöpfproben) wurden ebenfalls hinsichtlich ihrer Konzentrationen an Spurenelementen (Arsen, Cadmium, Kupfer, Zink, Blei, Quecksilber) mit dem ICP-MS 8000 Triple Quad von Agilent analysiert. Während der Freilandarbeit war die Vorfiltrierung der Proben für die Analysen von Arsen, Cadmium, Kupfer, Zink, Blei erforderlich, während für die Analyse von Quecksilber unbehandeltes Probenwasser abgefüllt wurden. Um eine Einschätzung hinsichtlich der biologischen Effekte zu erhalten, wurden die Konzentrationen der Spurenelemente mit dem jeweiligen LC_{50} -Wert von Invertebraten umgerechnet und in ihren spezifischen Toxic Units (TU, Kapitel 2.6) angegeben. In Abbildung 25 gibt die TU_{max} die maximale Toxizität einer Messstelle hinsichtlich des jeweiligen Elements an. Die Verteilung zeigt, dass vor allem Kupfer und Zink in besonders toxischen Konzentrationen vorliegen, mit Werten nahe am LC_{50} -Wert ($\log TU = 0$) (Abbildung 25 oben rechts und unten rechts). Dahingegen befinden sich der Median der gemessenen Arsen-, Quecksilber-, Blei- und Cadmiumkonzentrationen um drei bis vier Größenordnungen unter dem LC_{50} -Wert (Abbildung 25). Für die MZB-Analysen im Kapitel 3.2.1 wurde ein TU_{Metal} für jede Messstellen

berechnet. Für jede Probe wurden hierfür die TUs der Spurenelemente aufsummierte (TU_{sum}). Für jede Messstelle wurde dann der maximale TU-Wert verwendet.

Abbildung 25: Verteilung der Messwerte der Schwermetalle an den landwirtschaftlichen und nicht-landwirtschaftlichen Messstellen. Darstellt sind die TU_{max} der Schwermetalle Arsen, Kupfer, Cadmium, Zink, Blei und Quecksilber. Eine Häufung der Messwerte wird durch eine Ausprägung der Breite der Violinen angezeigt. In den integrierten Boxplots gibt der waagerechte Balken den Median der Messwerte an. Für die Auswertung wurden die 101 Messstellen herangezogen, an denen im Juni das MZB untersucht werden konnten. Messstellen, an denen eine Messung nicht möglich war (Kapitel 2.7.7) wurden aus der Analyse ausgeschlossen.



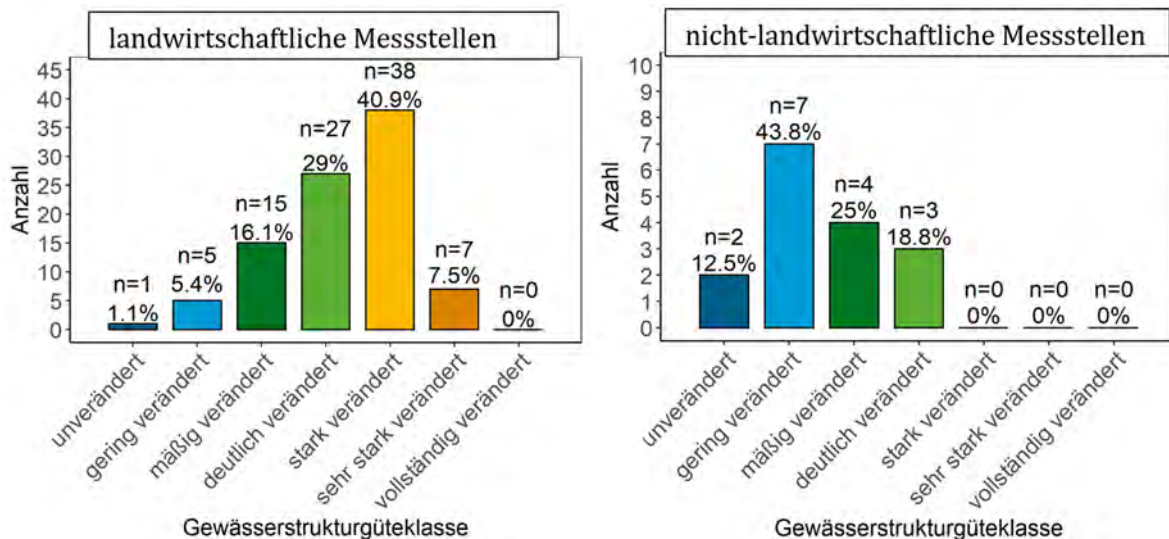
Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

Gewässerstrukturgüte

Die Gewässerstrukturgüte beschreibt die naturnähe eines Gewässers bezogen auf das Gewässerbett und den angrenzenden Überschwemmungsbereich. In der Pilotphase des KgM wurde die Gewässerstrukturgüte 2018 und 2019 an den Kleingewässern gemäß LAWA (1999) kartiert. Wie in Abbildung 26 dargestellt befinden sich von den untersuchten landwirtschaftlichen Messstellen 77 % in einem deutlich veränderten (Klasse IV) bis sehr stark veränderten Zustand (Klasse VI). Nur 23 % der landwirtschaftlichen Messstellen haben eine unveränderte (Klasse I) bis mäßig veränderte (Klasse III) Gewässerstrukturgüte.

Strukturgebende Merkmale können positive Auswirkungen auf die aquatische Lebensgemeinschaft haben (Jährling et al. 2013), eine Verschlechterung der strukturellen Gegebenheiten kann einen Verlust von Habitaten und infolgedessen von Taxagruppen bedingen (Patt 2018).

Abbildung 26: Verteilung der nicht-landwirtschaftlichen und landwirtschaftlichen Messstellen über die sieben Gewässerstrukturgüteklassen von unverändert (I) bis vollständig verändert (VII). Für die Auswertung wurden die 101 Messstellen herangezogen, an welchen im Juni MZB aufgenommen werden konnte (Kapitel 2.7.7).



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

Haltesubstrat

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

2.12 Abgleich der Pilotstudie mit dem ursprünglichen Konzept

In dem der Pilotstudie vorhergegangenen Teilvorhaben (Wick et al. 2019) wurde das Konzept eines repräsentativen Monitorings zur Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft erarbeitet, an welchem sich die Umsetzung der Pilotstudie orientierte. Das Konzept umfasst Anforderungen und Bedingung an die Messstellen, die durchzuführenden Probenahmen sowie Vorgaben für die Analytik. In der Umsetzung der Pilotphase gab es zum Teil Abweichungen von diesem Konzept, welche im Folgenden dargestellt werden. Die Abweichungen vom Konzept begründen sich vor allem dadurch, dass die Pilotstudie nicht, wie geplant, flächendeckend durch die Bundesländer, sondern zentral von Leipzig und Landau aus durchgeführt wurde. Es wird zunächst die Empfehlung aus dem Konzept in Blau (Kapitel 6, Wick et al. 2019) aufgeführt und anschließend die Abweichung erläutert.

Kapitel 6.1 Auswahl der repräsentativen Messstellen (Wick et al. 2019)

- **Das Einzugsgebiet der Kleingewässer soll kleiner als 30 km² sein.**
→ Da teilweise geeignete Messstellen fehlten, wurden auch Messstellen aus anderen Bundesländer-Programmen oder UFZ-Studien ausgewählt, die ein größeres Einzugsgebiet als 30 km² aufwiesen. Jedoch weisen 95 % der Messstellen (118 von 124 Messstellen) ein Einzugsgebiet auf, das kleiner als 30 km² ist. Messstellen mit einem Einzugsgebiet kleiner als 10 km² machten 40 % (50 Messstellen) aus (siehe Kapitel 2.1.1).
- **Der Anteil der landwirtschaftlichen Fläche soll im Einzugsgebiet der Messstellen mehr als 40 % betragen.**
→ In der Messstellenauswahl wurden teilweise auch Messstellen als landwirtschaftliche Messstellen gewählt, welche zwar nicht den Mindestanteil von intensivlandwirtschaftlichen Flächen von 40 % erfüllten, jedoch aufgrund ihrer Lage interessant waren und trotzdem als „stark landwirtschaftlich genutzt“ eingeschätzt wurden (z.B. Weinbau). Für die Auswertung des MZB (Kapitel 3.2.1) wurde im Nachhinein noch einmal eine leicht veränderte Sortierung der landwirtschaftlichen und nichtlandwirtschaftlichen Messstellen gewählt (siehe dazu die Erläuterungen in Kapitel 2.1). Für die invertierten-basierte Auswertung wurde somit ein landwirtschaftlicher Flächenanteil im Einzugsgebiet von 20% als Grenze festgelegt, um zwischen landwirtschaftlich und nicht-landwirtschaftlich geprägten Messstellen zu unterscheiden. So ergaben sich im Nachhinein 21 Messstellen (17 %) als nicht-landwirtschaftlich geprägt, die ein Einzugsgebiet mit einem agrargeprägten Anteil unter 20 % aufwiesen, die restlichen Messstellen (103 Messstellen, 83 %) wurden als landwirtschaftlich geprägt eingeordnet (siehe Kapitel 2.1.1).
- **Es soll keinen oder nur einen geringen urbanen Einfluss im Einzugsgebiet geben (unter 5 % Flächenanteil).**
→ Es war trotz enger Zusammenarbeit mit den Bundesländern nur schwer möglich, Messstellen zu identifizieren, welche einen urbanen Flächenanteil von unter 5 % aufweisen. 38 % (53 Messstellen) wiesen im Einzugsgebiet einen urbanen Flächenanteil von größer als 5 % auf, jedoch gab es keine Messstelle über 10 % (siehe Anhang A.1).
- **Die Einleitung von Kläranlagenabwässern soll möglichst ausgeschlossen werden.**
→ Es war nicht möglich, den Einfluss von kleineren Kläranlagen (kleiner Größenklasse 3) gänzlich auszuschließen, da diese Informationen nicht lückenlos vorlagen oder diese

bei der Eignungsprüfung der Messstellen entdeckt wurden. Rückwirkend wurden für 8 % (11 Messstellen) der landwirtschaftlichen Messstellen in den Jahren 2018 und 2019 eine kleine Kläranlage (zu versorgende Einwohner (EW) < 3.000, im Mittel 851 EW) im Oberlauf festgestellt. Die kleinen Kläranlagen konnten mittels eines Datensatzes des UFZ Departments Aquatische Ökosystemanalyse und Management (ASAM) nach der Kampagne identifiziert werden.

- Die Kleingewässer sollen überwiegend wasserführend sein und deutlich als Wasserlauf erkennbar.
 - Durch die teilweise außergewöhnlich starke, regionale Trockenphase in den Jahren 2018 und 2019 sind trotz vorher deutlich erkennbarem Wasserlauf 9 % (12 Messstellen) der ausgewählten kleinen Gewässer ausgetrocknet.
- Informationen zum gegebenenfalls bereits erfassten Status des Gewässers, z. B. nach WRRL, sind zu ermitteln (biologische und chemische Parameter).
 - Es konnten nicht von allen Messstellen der Gewässerstatus abgefragt werden, da die KgM-Messstellen teilweise ein kleineres Einzugsgebiet haben, als Gewässer die im Rahmen der WRRL beprobt werden.
- Die klimatischen Bedingungen (wie z. B. Niederschlag, Windverhältnisse und Temperatur) sind an den Messstellen zu erfassen.
 - Die Temperatur und der Luftdruck wurden an den Messstellen mithilfe von Multiparametersonden gemessen. Niederschlagsdaten wurden zwischen Messstellen interpoliert (siehe dazu Infobox im Kapitel 2.4.1).
- Die Verteilung der landwirtschaftlichen Messstellen soll nach einem auf dem Anteil der landwirtschaftlichen Nutzflächen basierter Länderschlüssel jeweils auf die Bundesländer aufgeteilt werden.
 - Die Beprobung wurde anstatt dezentral durch die Länderbehörden, zentral von Leipzig und Landau aus durchgeführt. Dabei ergaben sich logistische Einschränkungen, da z. B. die Proben der Regenereignisse innerhalb von 48 Stunden im Feld abgeholt werden mussten. Somit musste teilweise vom im zweiten Teilvorhaben entwickelten Länderschlüssel abgewichen werden, wodurch sich eine andere Verteilung ergab (siehe Abbildung 13 im Kapitel 2.1.2 und Tabelle 6).

Tabelle 6: Vergleich der Messstellenaufteilung zwischen den Empfehlungen im Konzept und der Pilotphase KgM. Die Empfehlungen aus dem Teilvorhaben 2 zur Anzahl der Messstellen je Bundesland werden der tatsächlich untersuchten Anzahl an Messstellen je Bundesland gegenübergestellt. Tabelle teilweise aus Wick et al. 2019.

Bundesland	Anteil Landwirtschaft [%]	Empfehlung Teilvorhaben 2	Anzahl in den Kampagnen untersuchten nicht-landwirtschaftlichen und landwirtschaftlichen (> 40% landwirtsch. Flächenanteil) Messstellen			
			Länderschlüssel (Anzahl LW Messstellen pro Jahr)	nicht-LW 2018	LW Messstelle 2018	nicht-LW 2019
Baden-Württemberg	7,5	5	0	1	0	2
Bayern	17,9	11	1	4	1	7
Brandenburg	8,4	5	0	3	0	3
Hessen	4,6	3	0	3	0	3
Mecklenburg-Vorpommern	8,1	5	0	3	0	6
Niedersachsen	14,7	9	1	12	5	9
Nordrhein-Westfalen	9,2	6	0	3	0	4
Rheinland-Pfalz	3,9	2	4	10	1	7
Sachsen	5,5	3	2	5	1	3
Sachsen-Anhalt	8,2	5	1	9	0	9
Schleswig-Holstein	6,5	4	0	3	0	4
Thüringen	5	3	2	3	2	3
Summe		61	11	59	10	60

LW: landwirtschaftlich

Kapitel 6.2 Empfehlung zu den Messzeiträumen (Wick et al. 2019)

- Die durchzuführenden Analysen sollen in den Monaten April, Mai und Juni stattfinden, da hier von einer erhöhten Auftretswahrscheinlichkeit von Pflanzenschutzmitteln ausgegangen wird. Weiterhin sollen im Zeitraum September bis November beprobt werden, um hier die Applikationsspitzen der Herbizide zu erfassen.
→ Eine Beprobung im Frühjahr (April – Juni) wurde durchgeführt. Die durchgeführten Analysen entsprachen dem personell und finanziell machbaren Aufwand. Eine Beprobung im Herbst konnte in der Pilotphase aus Kapazitätsgründen nicht umgesetzt werden, wird aber weiterhin als wichtig angesehen.

Kapitel 6.3 Auswahl für ein repräsentatives Stoffspektrum (Wick et al. 2019)

- Das analysierte Stoffspektrum entspricht den Vorgaben des Konzepts. Aufgrund der Machbarkeit sowie Erfahrungen in der laufenden Pilotphase wurden teils geringe Anpassungen vorgenommen (siehe dazu Kapitel 2.3.1).

Kapitel 6.4 Empfehlungen für eine einheitliche Probenahme (Wick et al. 2019)

- Die Probenahme soll mittels automatischer Probenehmer, ereignisbasiert während Regenereignissen (Oberflächenabfluss von der landwirtschaftlichen Nutzfläche) stattfinden. Dabei sollen sechs bis acht 4-Stunden-Mischproben zu einer 16-24 Stunden-Mischprobe generiert werden.

→ Die ereignisbasierte Probenahme erfolgte in der Pilotphase des KgM üblicherweise mit automatischen Probenehmern, welche gerätetechnisch so eingestellt wurden, dass sie im Fall eines Regenereignisses eine Mischprobe über 3 Stunden und 20 Minuten nahmen. In dieser Zeit wurden die Spitzenbelastungen erwartet. Weiterhin war eine längere und zeitlich höher aufgelöste Probenahme aus Kapazitätsgründen bei 60 Probenehmern deutschlandweit nicht möglich. Zusätzlich bzw. an Messstellen, die nicht mit einem automatischen Probenehmer ausgestattet waren (nicht-landwirtschaftliche Messstellen) wurden nicht-automatische, ereignisgesteuerte Flaschensammler verwendet (siehe Kapitel 2.4.1).

- Mithilfe von Wasserdrucklogger soll einige Monate vor Beginn der Probenahme der Wasserstand aufgenommen werden und mit Hilfe dessen die Auslöseschwelle des automatischen Probenehmers ermittelt werden. Weiterhin sollen Strukturen wie der Uferbewuchs Hinweise auf typische Wasserstandschwankungen an einer Messstelle geben, um die Auslöseschwelle zu bestimmen.

→ Die Auslöseschwelle wurde für die automatischen Probenehmer sowie für die Flaschensammler messstellenspezifisch eingestellt. Diese wurde bedingt durch die Kurzfristigkeit der Pilotphase nicht mithilfe von Wasserdruckloggern einige Monate vorher festgelegt. Mithilfe von Uferbewuchsen konnten typische Wasserstandschwankungen individuell für jedes Gewässer abgeleitet und die Auslöseschwelle dementsprechend angepasst werden. Im Laufe der Messkampagne wurde die Auslöseschwelle mithilfe der gewonnenen Erfahrungswerte angepasst, sie betrug im Allgemeinen etwa 5 cm (siehe Kapitel 2.4.1).

- Es sollen Datenlogger zur Aufzeichnung des Wasserdrucks verwendet werden, um den Wasserstand berechnen zu können.

→ An jeder Messstelle wurde eine Multiparametersonde installiert, die neben der Sauerstoffkonzentration, Temperatur und Leitfähigkeit (siehe Kapitel 2.11) auch den Wasserdruck aufnahmen. Der Wasserdruck kann mithilfe der Gerinneprofile und regelmäßigen Wasserstandsmessungen in einen Abfluss umgerechnet werden. Die Auswertung dauert noch an. Zur Erfassung der Niederschlagsdaten wurde auf die nächstgelegene Wetterstation zurückgegriffen.

3 Belastungszustand der Kleingewässer

3.1 Chemischer Zustand

3.1.1 Polare Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe und Metabolite

3.1.1.1 Konzentrationen im regulären und ereignisbezogenen PSM-Monitoring (Wasserproben)

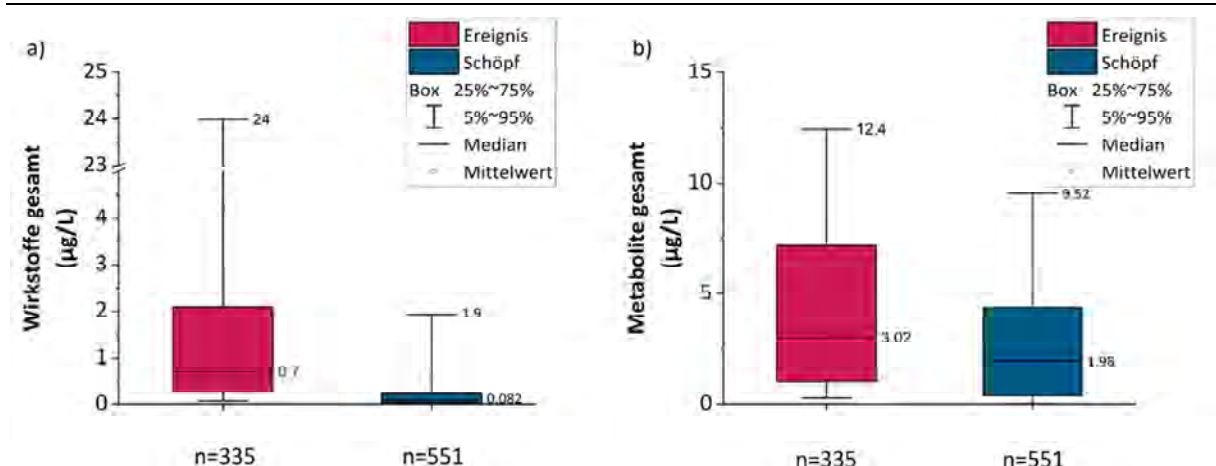
Die Befunde der einzelnen PSM-Wirkstoffe und Metabolite sind dem Anhang A.5 zu entnehmen.

Die Gesamtbelastung der Wasserphase der Kleingewässer mit PSM-Wirkstoffen und Metaboliten wurde als Summe der Konzentrationen aller im PSM-Monitoring (Kapitel 2.3.1, 2.5.1) erfassten Stoffe berechnet.

Die mittlere Konzentration aller analysierten Wirkstoffe an den landwirtschaftlichen Messstellen liegt für die ereignisbezogenen Proben bei einem Median von 0,7 µg/L, bei den Schöpfproben bei etwa 0,08 µg/L (Abbildung 27 a). Fünf Prozent der ereignisbezogenen Proben überschreiten eine Gesamtkonzentration von 24 µg/L (95 %-Perzentil-Wert), bei den Schöpfproben sind dies 2,0 µg/L.

Diese Werte illustrieren die Bedeutung der Niederschlagsereignisse für den Eintrag von PSM-Wirkstoffen in die kleinen Fließgewässer. Während der Niederschlagsereignisse („Ereignis“) ist die Gesamtkonzentration an Wirkstoffen in den landwirtschaftlich geprägten kleinen Fließgewässern gegenüber der regulären Beprobung („Schöpf“) um eine Größenordnung erhöht. Bedenkt man, dass erhöhter Niederschlag mit erhöhtem Wasserabfluss verbunden ist, dann wird klar, dass der Eintrag an PSM-Wirkstoffen bei Niederschlag nochmals viel höher liegt, als bei Trockenwetter.

Abbildung 27: Gesamtkonzentration der summierten a) Wirkstoffe und der b) Metabolite an den landwirtschaftlichen Messstellen (> 40 % landwirtschaftlicher Anteil). Es wird Schöpfproben („Schöpf“, n=551) mit den regenereignisbezogenen Beprobung („Ereignis“, n=335) verglichen.



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

Für die erfassten PSM-Metabolite liegt die Gesamtkonzentration in der ereignisbezogenen Beprobung der landwirtschaftlichen Messstellen mit einem Median von 3,0 µg/L deutlich höher als für die PSM-Wirkstoffe (Abbildung 27 b). Im Falle der Metabolite ist die Erhöhung in den

ereignisbezogenen Proben gegenüber den Schöpfproben allerdings deutlich weniger ausgeprägt, ebenso der Abstand von Median zum 95 %-Perzentil-Wert.

Der Eintrag der PSM-Metabolite in die Fließgewässer ist also weniger stark von Niederschlagsereignissen geprägt als der der PSM-Wirkstoffe. Dies liegt zum einen daran, dass die Bildung von Metaboliten Zeit erfordert und somit ihr Auftreten zeitlich nicht unmittelbar an die Wirkstoff-Anwendung geknüpft ist. Zum anderen sind viele Metabolite polarer und damit in der aquatischen Umwelt mobiler als ihre Wirkstoffe, sodass ihr Austrag aus der Fläche in Fließgewässer weniger stark an Niederschlagsereignisse mit oberflächlicher Erosion geknüpft ist. Der Austrag kann z. B. auch stärker über Grundwasserzustrom erfolgen (Gassmann et al. 2013).

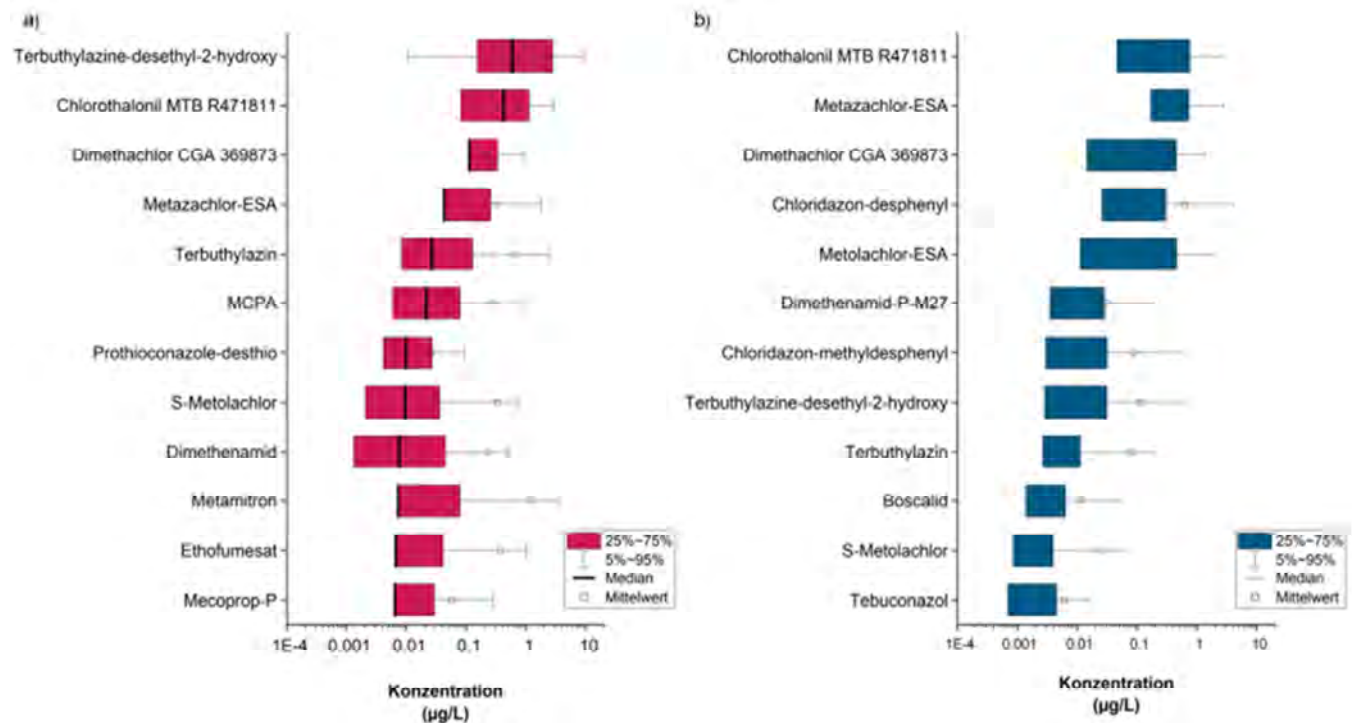
Einzelstoffbetrachtung

Die Konzentrationen der 12 Wirkstoffe und Metabolite mit den höchsten Median-Konzentrationen sind in Abbildung 28 dargestellt. In Übereinstimmung mit Abbildung 27 dominieren zunächst einige PSM-Metabolite, vor allem von Herbiziden wie Terbutylazin und den Chloracetanilid-Vertretern Dimethachlor, Metazachlor und Metolachlor und des Fungizids Chlorothalonil. Diese Metabolite sind persistenter und wegen ihrer Polarität mobiler als die Ausgangs-Wirkstoffe. Beide Eigenschaften begünstigen ihren Austrag aus der landwirtschaftlichen Fläche und ihren Eintrag ins Grundwasser und in Fließgewässer.

Die Dominanz der Metabolite ist besonders auffällig in der Schöpf-Probenahme: hier sind die 8 Stoffe mit der höchsten Median-Konzentration PSM-Metabolite (Abbildung 28 b)

Die Schwankungsbreite in den Konzentrationen der Einzelstoffe in den Proben ist naturgemäß viel höher als bei der Gesamtkonzentration (Abbildung 27) und umspannt zumeist mehrere Größenordnungen.

Abbildung 28: Konzentrationsverteilung für die 12 Stoffe mit den höchsten Median-Konzentrationen für die a) ereignisbezogene Probenahme („Ereignis“, n=335) und für die b) Schöpfprobenahme („Schöpf“, n=551) an den landwirtschaftlichen Messstellen (> 40 % landwirtschaftlicher Anteil).



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

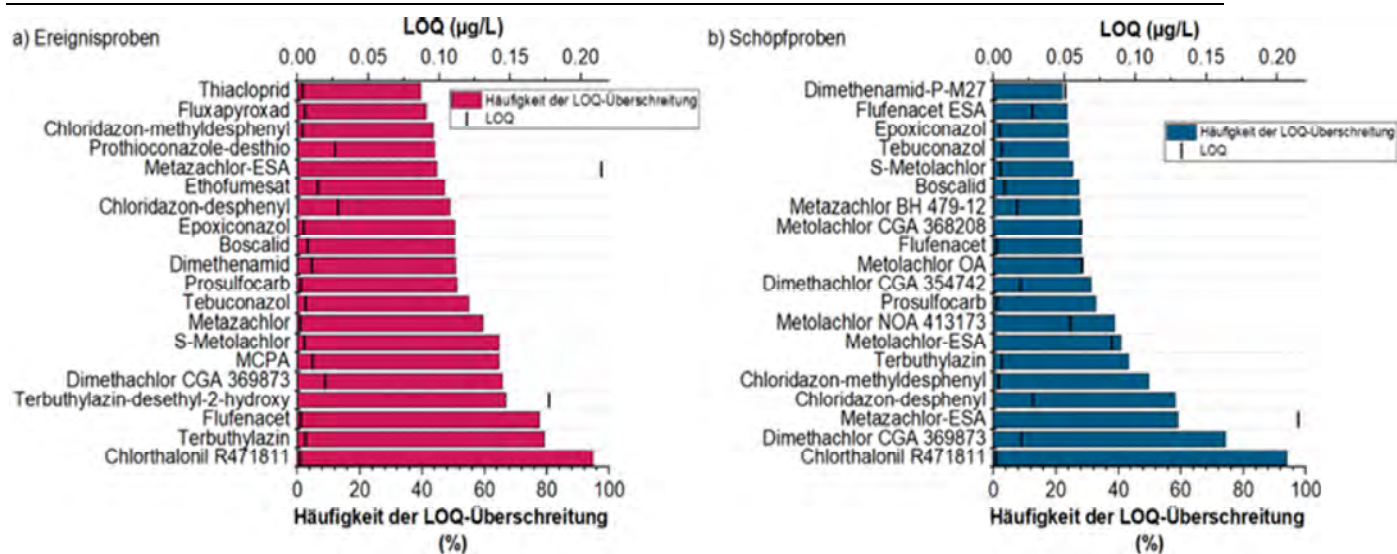
Auch die relative Häufigkeit positiver Befunde von Wirkstoffen und Metaboliten ist eine interessante Größe (Abbildung 29). Diese Befundhäufigkeit kann als Maß für die Weite der Verbreitung der Stoffe in den kleinen Fließgewässern angesehen werden. Allerdings ist die Befundhäufigkeit von der Sensitivität der jeweiligen Nachweismethode abhängig: mit steigender Sensitivität der Nachweismethode steigt die Wahrscheinlichkeit einer positiven Detektion. Daher sind in Abbildung 29 auch die Bestimmungsgrenzen (engl.: „Limit of Quantification“; LOQ) der jeweiligen Stoffe mit aufgeführt.

Bei den ereignisbezogenen Proben („Ereignis“) ist insbesondere der Metabolit Chlorothalonil R471811 auffällig, der in über 94 % aller Proben quantifiziert wurde (Abbildung 29 a). Diese Befundhäufigkeit ist in diesem Fall Folge einer besonders sensitiven Nachweismethode, denn der LOQ liegt bei 0,00165 µg/L. Dieser Metabolit lag auch bei den Konzentrationen (Abbildung 28 a) an zweiter Stelle. Auch der Metabolit Desethyl-2-hydroxy-terbutylazin wurde in 66% der Proben nachgewiesen und hier lag der LOQ mit 0,18 µg/L eher hoch. Beide Metabolite treten also nicht nur häufig auf, sondern auch in vergleichsweise hoher Konzentration. Die hier am häufigsten quantifizierten PSM-Wirkstoff sind Terbutylazin und Flufenacet, der letztere Stoff war in Bezug auf seine Konzentrationen nicht auffällig (Abbildung 28).

Das Spektrum der besonders häufig quantifizierten Analyte ist bei den Schöpfproben („Schöpf“) wieder stark zu den PSM-Metaboliten verschoben: sie umfassen 13 der 20 am häufigsten detektierten Stoffe (Abbildung 29 b). Hier wurde ebenfalls der Chlorthalonil-Metabolit am häufigsten quantifiziert (in 93% der Proben). Der am zweithäufigsten, in etwa 74 % der

Schöpfproben, quantifizierte Metabolit des Dimethachlor steht hinsichtlich der Konzentrationen an dritter Stelle (Abbildung 28 b). Das Metazachlor ESA steht in der Befundhäufigkeit an dritter Stelle (Abbildung 29 b) und hinsichtlich der Konzentrationen steht dieser Metabolit an zweiter Stelle (Abbildung 28 b).

Abbildung 29: Befundhäufigkeit der Substanzen (in Prozent der Proben > LOQ) im PSM-Monitoring für die a) ereignisbezogene Probenahme („Ereignisproben“, n=335) und b) Schöpfproben („Schöpfproben“, n=551). Abgebildet sind die 20 Substanzen mit jeweils den häufigsten LOQ-Überschreitungen. Der LOQ-Wert (Mittelwert aus 2018 und 2019) ist als vertikale Linie in den Balken angegeben.



Chlorthalonil R471811: n(Ereignisproben)=77, n(Schöpfproben)=114, da nur 2019 gemessen. Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

Vergleich Trockenwetter und Niederschlagsereignisse

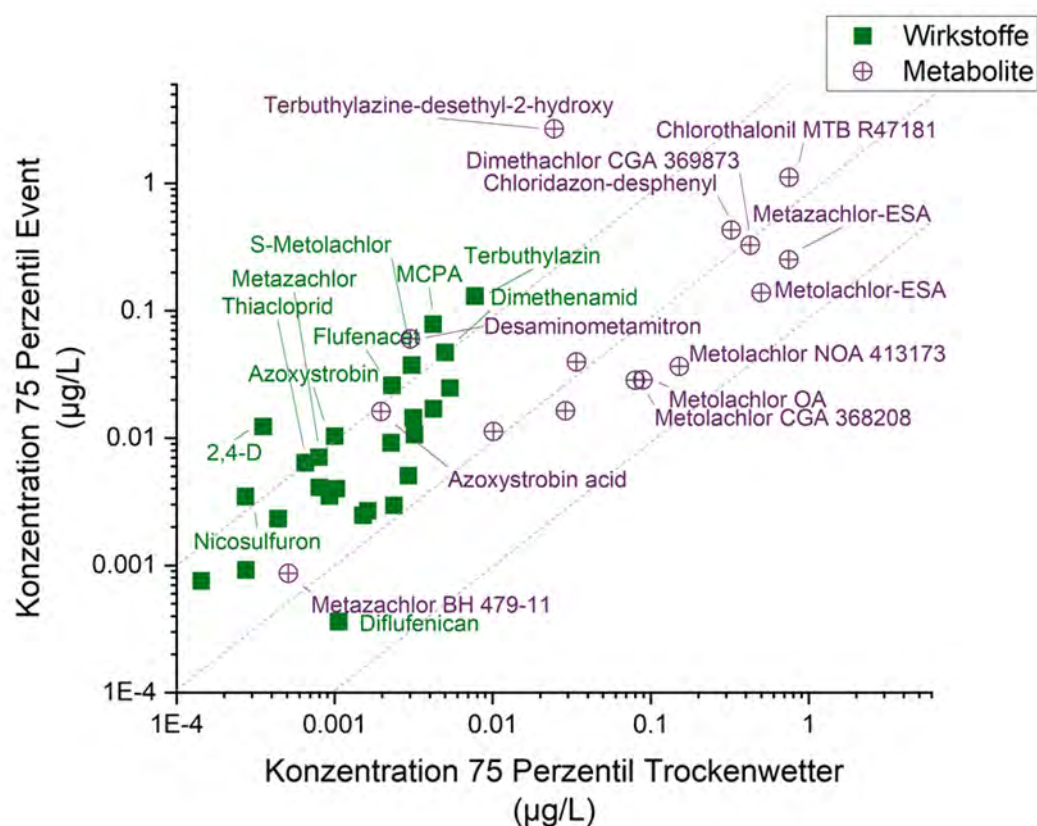
Die regulär genommenen Schöpfproben sind unabhängig vom Niederschlagsgeschehen zu festen Zeitpunkten an der jeweiligen Messstelle genommen worden (siehe Kapitel 2.4.2). Die meisten dieser Proben mögen bei Trockenwetter genommen worden sein, aber andere während oder kurz nach einem Niederschlagsereignis.

Mithilfe meteorologischer Daten wurde die Niederschlagsituation für jede Probenahme und Messstelle geprüft und die Schöpfproben in drei Gruppen eingeteilt:

- ▶ Gruppe 1: Die Probenahme der Schöpfprobe erfolgte am gleichen Tag oder am Folgetag der ereignisbasierten Beprobung, also in zeitlicher Nähe zu einem Niederschlagsereignis. Diese Kriterien treffen auf 51 Schöpfproben zu.
- ▶ Gruppe 2: Es erfolgte keine ereignisbasierte Probenahme in zeitlicher Nähe und ein ggf. eingetretener Niederschlag betrug weniger als 10 mm. Diese Bedingungen werden als Trockenwetter klassifiziert. Sie sind für 480 Schöpfproben erfüllt.
- ▶ Gruppe 3: Es erfolgte keine ereignisbasierte Probenahme in zeitlicher Nähe, aber ein Niederschlagsereignis mit Niederschlägen über 10 mm. Diese Kriterien treffen auf 20 Schöpfproben zu.

Im Folgenden werden die Befunde für die Schöpfproben der Gruppe 2 (Trockenwetter) mit denen der ereignisbezogenen Probenahme (Niederschläge) verglichen, um Unterschiede zwischen Trockenwetter und Niederschlägen am besten darzustellen. Eine umfangreiche Betrachtung und Vergleich der ereignisbezogenen Probenahme und der Schöpfproben bei Trockenwetter ist in Halbach et al. (2021) vorgenommen worden. Hier wurde unter anderem gezeigt, dass die Verkaufsmenge der PSM signifikant mit den gefundenen Häufigkeiten und Konzentrationen korreliert. Weiterhin zeigt sich, dass besonders die PSM-Konzentrationen, aber weniger die der Metabolite, in den Kleingewässern bei Regen erhöht sind (Faktor 10).

Abbildung 30: Vergleich der 75 %-Perzentile der Konzentrationen der ereignisbezogenen Probenahme (Regenereignis) gegen die 75 %-Perzentil-Konzentrationen der für die Schöpfproben eingeführten Gruppe 2 (Trockenwetter). Die Auswertung beinhaltet nur die landwirtschaftlichen Messstellen (> 40 % landwirtschaftlicher Anteil).



Dargestellt sind die Stoffe, deren 75 %-Perzentil für die Probenahme Schöpfprobe und ereignisbezogene Probe größer Null ist. Die 75 %-Perzentile wurden interpoliert nach empirischer Verteilung mit Mittelwertbildung. Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

Abbildung 30 zeigt die 75 %-Perzentil-Werte der Konzentrationen bei Niederschlagsereignissen an landwirtschaftlichen Messstellen gegenüber Trockenwetter. Oberhalb der Diagonalen (1:1-Linie) sind die Stoffe zu finden, deren 75 %-Perzentil-Konzentrationen bei Niederschlagsereignissen höher liegen als bei Trockenwetter.

Viele der PSM-Wirkstoffe ordnen sich deutlich oberhalb dieser 1:1-Linie an. Die deutlichsten Erhöhungen der 75 %-Perzentil-Werte durch Niederschläge zeigen sich für Azoxystrobin, 2,4-D, Flufenacet, MCPA, Nicosulfuron, S-Metolachlor und Terbutylazin. Bei diesen Stoffen ist der 75 %-Perzentil-Wert bei Niederschlag um mehr als Faktor 10 höher als bei Trockenwetter.

Etwas darunter, etwa bei einem Faktor von 10, liegen Dimethenamid, Metazachlor und Thiacloprid.

Für diese PSM-Wirkstoffe ist der Austrag aus den landwirtschaftlichen Flächen in die Kleingewässer und damit deren Fracht bei Regen also sehr stark erhöht. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass die ereignisunabhängige Probenahme nach WRRL, wie im Rahmen dieser Studie mit den sogenannten Schöpfproben praktiziert, für diese Stoffe die auftretenden Konzentrationsspitzen besonders stark unterschätzt.

Einige Stoffe, die bei Niederschlagsereignissen durchaus auffällig sind, wie Prothioconazole-desthio und Dimethomorph, tauchen in der Graphik nicht auf, weil ihr 75 %-Perzentile-Wert bei Trockenwetter unterhalb der Nachweisgrenze liegt.

Nur für den Wirkstoff Diflufenican ergibt sich eine bei Niederschlag geringere Konzentration in den kleinen Fließgewässern, so wie es bei konstantem Austrag aufgrund stärkerer Verdünnung zu erwarten wäre.

Es sollte deshalb geprüft werden, in welchem Maße die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Wirkstoffe oder die spezifischen Bedingungen ihrer Ausbringung zu den für einige Stoffe sehr starken Konzentrationserhöhungen bei Niederschlagsereignissen beitragen.

Für die PSM-Metabolite zeigt sich ein anders Bild: Sie verteilen sich in einem weiteren Bereich, orientieren sich aber eher an oder unterhalb der 1:1 Linie (Abbildung 30). Die Konzentrationen bei Niederschlagsereignissen sind also für einige Stoffe höher, für andere niedriger als bei Trockenwetter. Dies ist mit dem anderen Bildungsverhalten und Verlagerungsgeschehen für PSM-Metabolite im Vergleich zu den Ausgangs-Wirkstoffen zu erklären (siehe oben). Dennoch zeigen auch einige Metabolite sehr stark erhöhte Konzentrationen im Falle von Niederschlagsereignissen, insbesondere Desethyl-2-hydroxy-terbuthylazin, Desaminometamitron und Azoxystrobinsäure.

Generell sind viele der PSM-Metabolite im rechten oberen Quadranten der Abbildung 30 zu finden, also bei 75 %-Perzentil-Werten oberhalb 0,01 µg/L, bis deutlich über 1 µg/L. PSM-Wirkstoffe finden sich in diesem Quadranten nicht. Dies belegt nochmals das hohe Austragspotential für PSM-Metabolite, bei Trockenwetter wie bei Niederschlagsereignissen. Spitzenwerte zeigen hier Chlorothalonil R471811, Dimethachlor CGA 369873, Chloridazon-desphenyl, Metazachlor-ESA und vier Metabolite des Metolachlor.

Quantitative Aussagen zum Austrag von PSM-Wirkstoffen oder Metaboliten können aus den hier ermittelten Konzentrationsdaten aber nicht abgeleitet werden. Dazu wäre für alle Messstellen (a) eine Erfassung des Abflusses zum Zeitpunkt der jeweiligen Probenahme erforderlich gewesen und (b) eine viel intensivere, insbesondere die Niederschlagsereignisse auch zeitaufgelöst erfassende Probenahme. Solche Studien sind für einzelne Standorte bzw. einzelne räumlich begrenzte Einzugsgebiete durchaus durchgeführt worden (Leu et al. 2004a, Leu et al. 2004b). Für die große Zahl der hier untersuchten Messstellen und Einzugsgebiete war ein solches Vorgehen aber nicht praktikabel und darum auch nicht angestrebt.

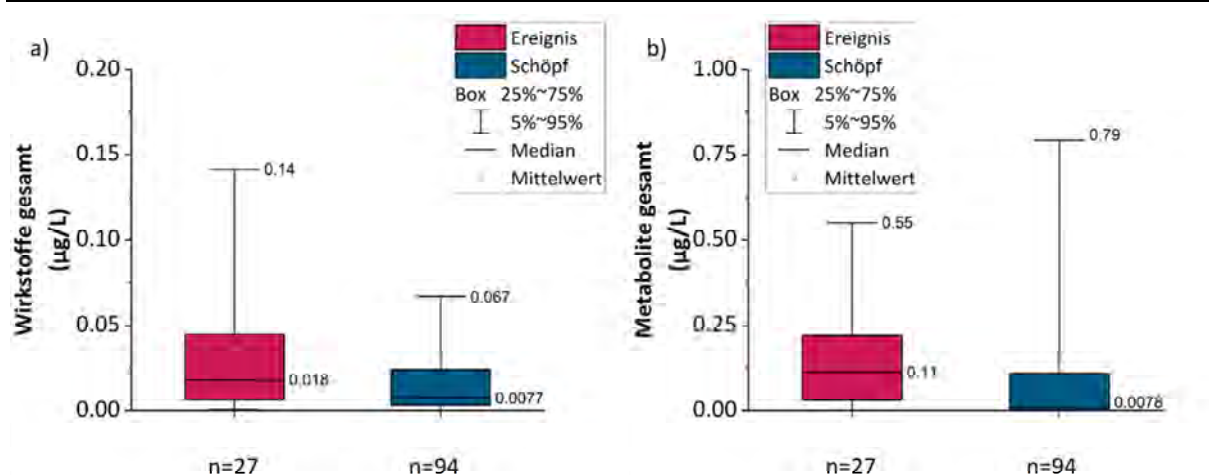
Nicht-landwirtschaftliche Messstellen

Im Rahmen der KgM-Studie wurden vergleichend auch 19 nicht-landwirtschaftliche Messstellen (landwirtschaftlich genutzte Fläche im Einzugsgebiet ≤40 %) untersucht (siehe Kapitel 2.1). Im Jahr 2018 wurden 11 dieser Messstellen nur mit Schöpfproben (siehe Kapitel 2.4.2) beprobt (8 Messstellen in 2019), im Jahr 2019 erfolgte eine Beprobung an 9 Messstellen zusätzlich auch bei Niederschlagsereignissen mithilfe sogenannter Flaschensammler (siehe Kapitel 2.4.1).

Auch an den nicht-landwirtschaftlichen Messstellen ist das Oberflächenwasser keineswegs frei von PSM-Wirkstoffen und Metaboliten. Im Vergleich zu den Proben aus den agrarisch geprägten Einzugsgebieten sind die Gesamtkonzentrationen der Wirkstoffe und Metabolite an den nicht-landwirtschaftlichen Messstellen aber durchweg wesentlich niedriger (Abbildung 31). So liegt der Median der Gesamtkonzentration an Wirkstoffen in den ereignisbezogenen Proben um den Faktor 35 niedriger ($0,02 \mu\text{g/L}$ verglichen mit $0,69 \mu\text{g/L}$) als in den agrarischen Einzugsgebieten (Abbildung 27 a). Auch ist der Konzentrationsunterschied zwischen den beiden Probenahme-Methoden Ereignis- und Schöpfprobe geringer. Dies zeigt, dass es auch an nicht-landwirtschaftlichen Messstellen eine gewisse „Hintergrundbelastung“ mit PSM-Wirkstoffen gibt, diese aber kaum durch Niederschlagsereignisse erhöht wird.

Für die Metabolite ist das Bild insofern etwas anders, als sowohl die Gesamtkonzentration um den Faktor 6 höher liegt als für die PSM-Wirkstoffe, als auch der Konzentrationsunterschied zwischen den beiden Probenahme-Methoden (Ereignis- und Schöpfprobe) mit einem Faktor über 10 deutlicher ist. Bei den insgesamt geringen Konzentrationen an den nicht-landwirtschaftlichen Messstellen sind dann für die Metabolite die Niederschlagsereignisse von größerer Bedeutung als bei den eindeutig landwirtschaftlich geprägten Einzugsgebieten (siehe Abbildung 27 b).

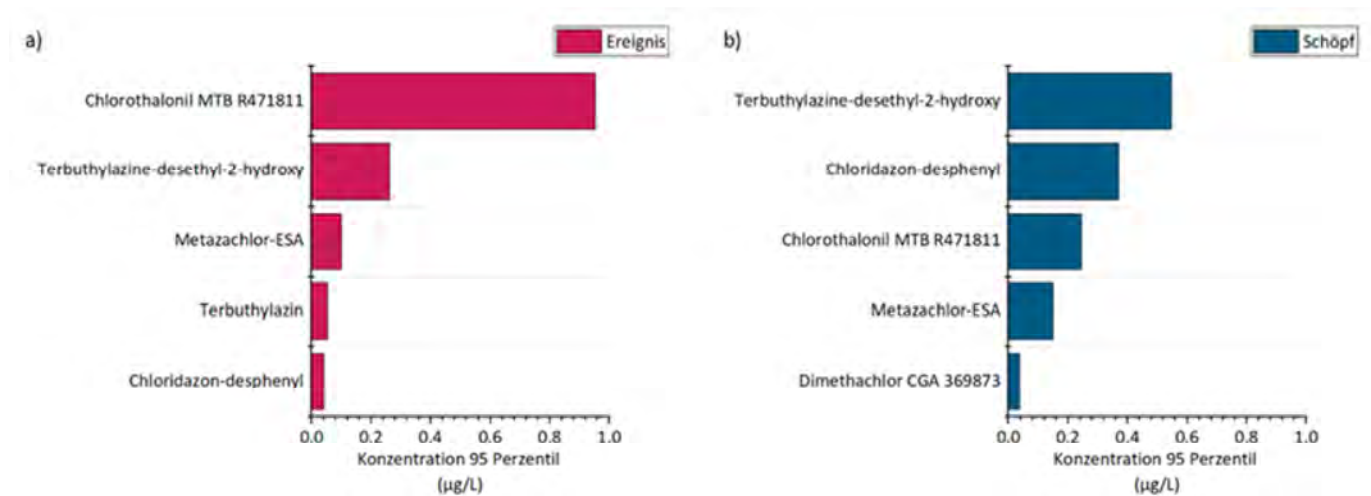
Abbildung 31: Gesamtkonzentration der summierten a) PSM-Wirkstoffe und der b) Metabolite in den Proben der nicht-landwirtschaftlichen Messstellen.



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

Von den 10 Stoffen mit den höchsten Konzentrationen in den Proben der nicht-landwirtschaftlichen Messstellen sind 9 Wirkstoff-Metabolite (Abbildung 32). Solche Metabolite sind relativ langlebig und mobil und können somit über größere Distanzen transportiert werden als weniger persistente und weniger mobile Wirkstoffe. Der Einsatz der Wirkstoffe, deren Metabolite hier auftreten, kann also auch in größerer Entfernung zu den nicht-landwirtschaftlichen Messstellen erfolgt sein.

Abbildung 32: Substanzen mit den höchsten 95 %-Perzentil-Werten für die nicht-landwirtschaftlichen Messstellen in den a) ereignisbezogenen Proben („Ereignis“, n=27) und b) Schöpfproben („Schöpf“, n=94).



Die 95 %-Perzentile wurden interpoliert nach empirischer Verteilung mit Mittelwertbildung. Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

3.1.1.2 Überschreitungen von RAK-Werten im Kleingewässermonitoring

Im Rahmen der Zulassung von PSM leitet das Umweltbundesamt sogenannte „regulatorisch akzeptablen Konzentrationen“ (RAK-Werte) für die darin enthaltenen Wirkstoffe ab. RAK-Werte sind die Konzentrationen, unterhalb derer keine nicht akzeptable Wirkung des Wirkstoffes auf Nicht-Zielorganismen im aquatischen System angenommen werden muss. Die hier verwendeten RAK-Werte wurden vom Umweltbundesamt zum Startpunkt der Pilotphase des KgM zusammengestellt und in Teilen auch nochmal überprüft (siehe Anhang A.3).

Die im Rahmen des Kleingewässermonitorings (Kapitel 2.5.1) erfassten Konzentrationen der PSM-Wirkstoffe wurden mit den jeweiligen RAK-Werten verglichen.

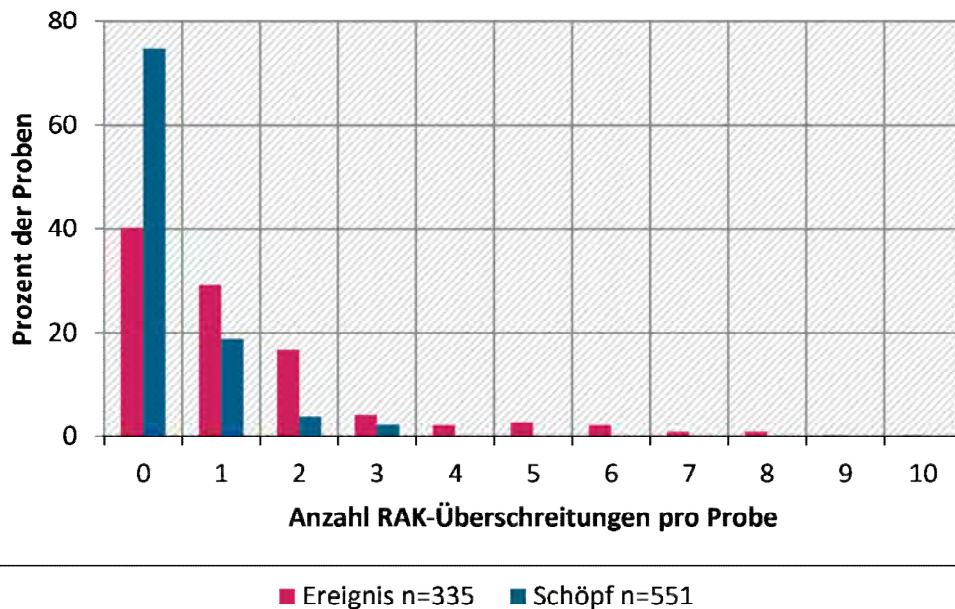
3.1.1.2.1 Auswertung nach Proben

Für die untersuchten PSM-Wirkstoffe im Monitoring (Kapitel 2.3.1) kam es in den 335 ereignisbezogenen Proben an den landwirtschaftlichen Messstellen zu 448 RAK-Überschreitungen (im Mittel 1,34 Überschreitungen pro Probe). In den 551 Schöpfproben der landwirtschaftlichen Messstellen kam es zu 204 RAK-Überschreitungen (im Mittel 0,37 Überschreitungen pro Probe).

Bei 60 % (205 Proben) der ereignisbezogenen Proben traten Überschreitungen von RAK-Werten mindestens eines Stoffes auf, bei etwa 30 % der Proben (102 Proben) wurden für zwei und mehr Wirkstoffe die jeweiligen RAK-Werte überschritten (Abbildung 33). In einer Ereignisprobe traten sogar 17 Überschreitungen auf (nicht in der Abbildung enthalten, weitere Diskussion in Kapitel 3.1.1.2.2).

Bei den regelmäßig entnommenen Schöpfproben wurden weniger häufig RAK-Überschreitungen registriert. Hier waren 75 % (412 Proben) ohne Überschreitungen, in den verbleibenden 25 % (139 Proben) wurden jeweils für 1–3 Stoffe gefunden, die RAK-Werte überschritten (Abbildung 33). In einem Einzelfall gab es hier auch 18 RAK-Überschreitungen in einer Probe (nicht gezeigt).

Abbildung 33: Häufigkeiten von RAK-Überschreitungen pro Probe für die ereignisbezogenen Proben (,Ereignis', n=335) und für die Schöpfproben (,Schöpf', n=551). Es sind nur Proben der landwirtschaftlichen Messstellen enthalten (> 40 % landwirtschaftlicher Anteil).



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

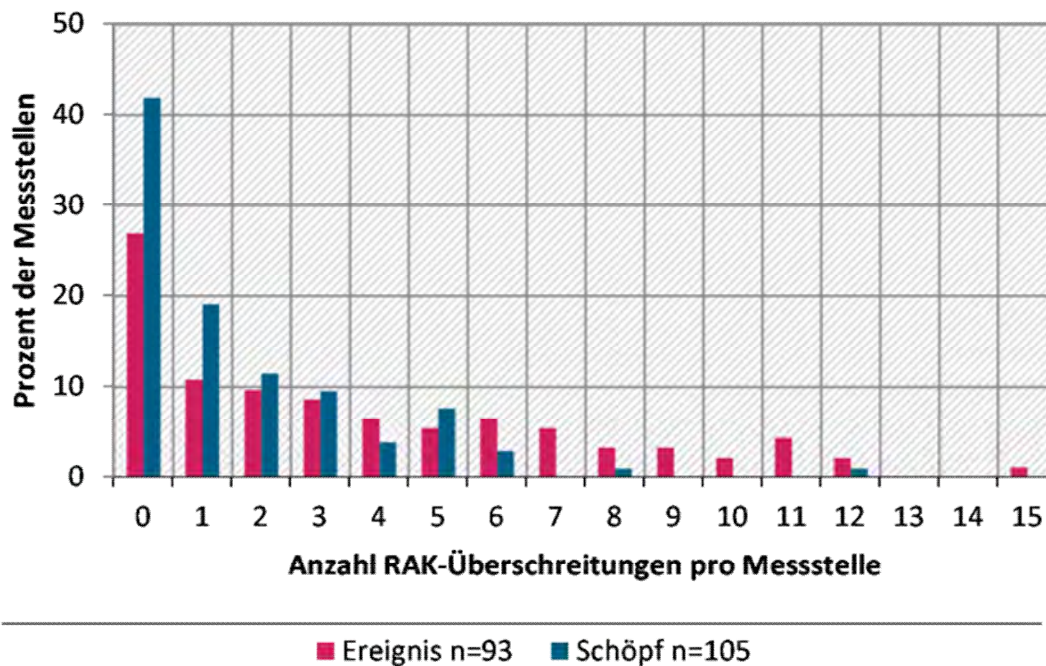
3.1.1.2.2 Auswertung nach Messstellen

Von den landwirtschaftlichen Messstellen, die ereignisbezogen beprobt wurden, blieben nur 27 % (25 Messstellen) ohne RAK-Überschreitung (Abbildung 34), an der Mehrzahl traten zwei und mehr RAK-Überschreitungen im Beprobungszeitraum (April bis Juli) auf. An einer Messstelle wurden 45 RAK-Überschreitungen registriert.

Für die Betrachtung der RAK-Überschreitungen pro Messstelle wurden die Messstellen, die in 2018 und wiederholt in 2019 beprobt wurden (siehe Kapitel 2.1.1), als eine Messstelle gezählt.

Bei der Beprobung durch Schöpfproben war die Überschreitungshäufigkeit geringer, hier blieben 42 % der landwirtschaftlichen Messstellen (44 Messstellen von 105 Messstellen) ohne RAK-Überschreitung. Das Maximum betrug hier 20 Überschreitungen an einer Messstelle.

Abbildung 34: Häufigkeiten der RAK-Überschreitungen an den landwirtschaftlichen Messstellen mit ereignisbezogener Probenahme („Ereignis“, n=93) und mit Schöpfprobenahme („Schöpf“, n=105).



Jeweils eine Messstelle mit 20, 25, 32 und 45 („Ereignis“) bzw. 16 und 20 („Schöpf“) RAK-Überschreitungen sind auf der Skala abgeschnitten. Für einzelne Messstellen, die in 2018 und wiederholt in 2019 beprobt wurden, wurden die Befunde zusammengefasst. Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

Eine Messstelle zeigte bei der ereignisbezogenen Beprobung („Ereignis“) wie auch bei der regulären Beprobung („Schöpf“) extrem viele Überschreitungen von RAK-Werten (45 bzw. 20). Diese RAK-Überschreitungen betrafen die Wirkstoffe Azoxystrobin, Bromoxynil, Clothianidin, Dichlorprop-P, Diflufenican, Dimethenamid, Epoxiconazol, Fipronil, Lenacil, MCPA, Mesotrione, Nicosulfuron, Pethoxamid, Spiroxamine, Terbutylazin und Thiacloprid.

An dieser Messstelle wurde eine intensive Untersuchung zur Befundaufklärung zusammen mit dem zuständigen Landesamt unternommen. Vor der Messkampagne 2018 war es oberhalb der Messstelle zu Baumaßnahmen im Uferbereich gekommen. Es wurde deshalb geprüft, ob durch diese Maßnahmen eine Remobilisierung von ursprünglich in der Uferzone deponierten Wirkstoffen erfolgt sein könnte.

Zu diesem Zweck wurden Boden- und Sedimentproben im Bereich der Messstelle und oberhalb davon genommen. Diese Proben wurden auf die in 2018 auffälligen Wirkstoffe untersucht, dabei wurden jedoch keine erhöhten Werte festgestellt. In 2019 wurde eine Messstelle etwas flussaufwärts eingerichtet. Hier ergaben sich keine Auffälligkeiten. Die Ursache der vielen Überschreitungen in 2018 blieb damit ungeklärt. Das topologische Profil an der Messstelle zeigt Gefälle der agrarischen Gebiete zum Bach, sodass bei Regenereignissen ein vermehrter Eintrag begünstigt wird.

An vier weiteren Messstellen kam es, zumeist bei ereignisbezogener Probenahme, zu überdurchschnittlich häufigen RAK-Überschreitungen, zum Teil auch bei Trockenwetter (Schöpfproben-Gruppe 2, siehe Kapitel 3.1.1.1). Das Stoffspektrum war dabei stark variabel. Nur

weitere Untersuchungen vor Ort könnten hier Klarheit über die Ursache für die gehäuften RAK-Überschreitungen bringen.

3.1.1.2.3 Auswertung nach Stoffen

Für das Genehmigungsverfahren von Wirkstoffen und Zulassungsverfahren von Pflanzenschutzmitteln ist es von Interesse zu betrachten, welche Wirkstoffe unter üblicher landwirtschaftlicher Praxis besonders häufig ihre RAK-Werte in den kleinen, agrarisch geprägten Fließgewässern überschreiten und wie hoch die Überschreitungen sind.

Häufigkeit von Überschreitungen

Dominiert werden die RAK-Überschreitungen in den ereignisbezogenen Proben der landwirtschaftlichen Messstellen von den Wirkstoffen Thiacloprid, gefolgt von Clothianidin und Fipronil (34 %–13 % der Proben; Tabelle 7). Diese drei Stoffe sind auch bei den RAK-Überschreitungen in den Schöpfproben dominierend (Tabelle 7).

Ursächlich für die Häufigkeit der RAK-Überschreitungen dieser Stoffe sind nicht deren besonders hohe absolute Konzentrationen im Fließgewässer, sondern die im Vergleich zu anderen Wirkstoffen sehr niedrigen RAK-Werte (0,00077 – 0,007 µg/L), die auf der hohen Toxizität dieser Stoffe gegenüber aquatischen Insekten beruhen. Diese Überschreitungshäufigkeiten zeigen, dass das sichere Einhalten der aktuellen RAK-Werte dieser Stoffe in kleinen Fließgewässern Schwierigkeiten bereitet.

Aber auch andere Stoffe überschreiten in den Kleingewässern häufig ihre jeweiligen RAK-Werte: für acht weitere der hier untersuchten über 70 Wirkstoffe treten RAK-Wert-Überschreitungen an mehr als 10 % der Messstellen bei der ereignisbezogenen Probenahmen auf (Tabelle 7). Die drei oben genannten Stoffe werden dabei gefolgt vom Carbamat-Insektizid Methiocarb und den Herbiziden Lenacil, Terbutylazin und Nicosulfuron.

Tabelle 7: Häufigkeiten der RAK-Überschreitungen in den 335 ereignisbezogenen Proben und den 551 Schöpfproben für die 12 PSM-Wirkstoffe mit den meisten RAK-Überschreitungen. Zusätzlich Angabe an wie vielen Messstellen die jeweiligen Überschreitungen auftraten. Es sind nur Proben der landwirtschaftlichen Messstellen enthalten (> 40 % landwirtschaftlicher Anteil).

Substanz	RAK-Wert [µg/L]	Ereignis-Überschreitungen Proben / Messstellen [Anzahl]	Ereignis-Überschreitungen Proben / Messstellen [%]	Schöpf-Überschreitungen Proben / Messstellen [Anzahl]	Schöpf-Überschreitungen Proben / Messstellen [%]
Thiacloprid	0,004	115 / 46	34 / 50	51 / 26	9 / 25
Clothianidin	0,007	48 / 29	14 / 31	29 / 18	5 / 17
Fipronil	0,00077	42 / 16	13 / 17	41 / 16	7 / 15
Methiocarb	0,01	31 / 24	9 / 26	8 / 8	1 / 8
Imidacloprid	0,009	28 / 11	8 / 12	17 / 10	3 / 10
Lenacil	0,35444	17 / 11	5 / 12	3 / 3	0,5 / 3
Terbutylazin	1,9	18 / 14	5 / 15	5 / 5	0,9 / 5
Nicosulfuron	0,09	17 / 10	5 / 11	5 / 5	0,9 / 5

Substanz	RAK-Wert [µg/L]	Ereignis-Überschreitungen Proben / Messstellen [Anzahl]	Ereignis-Überschreitungen Proben / Messstellen [%]	Schöpf-Überschreitungen Proben / Messstellen [Anzahl]	Schöpf-Überschreitungen Proben / Messstellen [%]
Diflufenican	0,025	14 / 5	4 / 5	3 / 3	0,5 / 3
Thiamethoxam	0,043	13 / 9	4 / 10	5 / 2	0,9 / 2
Foramsulfuron	0,0337	12 / 9	4 / 10	3 / 3	0,5 / 3
S-Metolachlor	1,22	12 / 11	4 / 12	4 / 4	0,7 / 4

Zwei Drittel aller RAK-Überschreitungen wurden von Stoffen verursacht, die zum Zeitpunkt der Berichtveröffentlichung (2021) nicht mehr zugelassen sind. Hierzu zählen Thiachlopid, Clothianidin, Methiocarb, Fipronil, Imidaclopid, Thiamethoxam und Bromoxynil.

3.1.1.2.4 Fipronil

Das Insektizid Fipronil ist seit August 2013 nicht mehr als PSM-Wirkstoff im Freiland zugelassen, die Aufbrauchfrist für fipronilhaltige Mittel endete bereits im Februar 2014 (Europäische Kommission 2013). Auch die Genehmigung von mit Fipronil gebeiztem Saatgut endete im September 2017 (Europäische Kommission 2016). Weitere Anwendungen gab es zum Zeitpunkt der Pilotstudie lediglich als Biozid.

Vor diesem Hintergrund hätte man für Fipronil in der Mehrzahl der Fließgewässer „keine Befunde“ erwarten können. Stattdessen kam es im Zeitraum 2018 bis 2019, vier Jahre nach Auslaufen der Aufbrauchfrist als PSM in Freilandanwendung, zu positiven Befunden von Fipronil (Bestimmungsgrenze bei der Analytik: 0,0007 µg/L) in 12,6 % der Ereignisproben und in 7,4 % der Schöpfproben und zu insgesamt 84 RAK-Überschreitungen in 23% (n=28) aller untersuchten Fließgewässerabschnitte.

Das Auftreten von Fipronil, in sehr niedrigen Konzentrationen (Anhang A.9), kann verschiedene Ursachen haben: a) widerrechtliche weitere Verwendung im Ackerbau, b) andere Quellen, z. B. aus der genehmigten Verwendung als Biozid (z. B. Ameisenmittel) oder Tierarzneimittel (Flohmittel bei Haustieren), verbunden mit Einträgen in die untersuchten überwiegend landwirtschaftlich geprägten Fließgewässer, c) Verunreinigung zugelassener PSM mit Fipronil (Schweizer Bauer 2019) oder d) anhaltende Austräge aus landwirtschaftlichen Flächen aus früheren Anwendungen.

Fipronil wird im Boden als moderat bis hoch persistent beschrieben, mit Halbwertszeiten zwischen 31 und 747 Tagen (EFSA 2006). Damit sind Austräge auch Jahre nach der letzten Anwendung durchaus denkbar.

Zum Beispiel entspricht eine Konzentration von 0,00077 µg/L (RAK-Wert) bei einem kleinen Fließgewässer mit einem mittleren Niedrigwasserabfluss von 0,03 m³/s einer Fracht von 1,8 mg/Tag. Die Aufwandmenge von Fipronil in Kartoffel vor 2014 betrug beispielsweise 10 kg/ha, also 10.000.000 mg/ha.

3.1.1.2.5 Neonikotinoide

Thiachlopid, Clothianidin, Imidaclopid und Thiamethoxam sind Insektizide aus der Gruppe der Neonikotinoide. Diese vier Neonikotinoide sind nunmehr als PSM-Wirkstoffe im Freiland in der EU nicht mehr zugelassen. Für Pflanzenschutzmittel mit Clothianidin, Imidaclopid und

Thiamethoxam endete die Aufbrauchfrist für Anwendungen außerhalb von Gewächshäusern, auch für gebeiztes Saatgut, während des Untersuchungszeitraums im Dezember 2018. Für Pflanzenschutzmittel mit dem Wirkstoff Thiacloprid wird die Aufbrauchfrist im Februar 2021 enden (Europäische Kommission 2020).

Trends zum Rückgang der Konzentrationen der Neonikotinoide Clothianidin, Imidacloprid und Thiamethoxam in den landwirtschaftlich beeinflussten kleinen Fließgewässern von 2018 nach 2019 sind nicht erkennbar (Anhang A.9). Vor dem Hintergrund der Befunde zu Fipronil und aus den gleichen, oben geschilderten, Gründen ist ein solcher Konzentrationsrückgang bis unterhalb des RAK-Wertes kurzfristig, im Jahr nach dem Ende der Aufbruchsfrist, auch noch nicht zu erwarten.

Die RAK-Werte der Neonikotinoide haben sich in den vergangenen 10 Jahren deutlich verringert, beruhend auf neueren Erkenntnissen zur Wirkung dieser Stoffe gegenüber Nicht-Zielorganismen wie Bienen und aquatische Invertebraten. Die Befunde zu diesen Wirkstoffen zeigen zwar zumeist sehr niedrige Konzentrationen (Anhang A.9). Die auf Grund ihrer hohen Toxizität sehr niedrigen RAK-Werte (0,004-0,043 µg/L) dieser Wirkstoffe werden dennoch oft überschritten.

Für die genannten Neonikotinoide und das zuvor diskutierte Fipronil ergeben sich aus den aufgrund ihrer Wirkungen auf Nicht-Zielorganismen abgeleiteten sehr niedrigen RAK-Werte nach den Erfahrungen dieses PSM-Monitorings folgende Schlussfolgerungen:

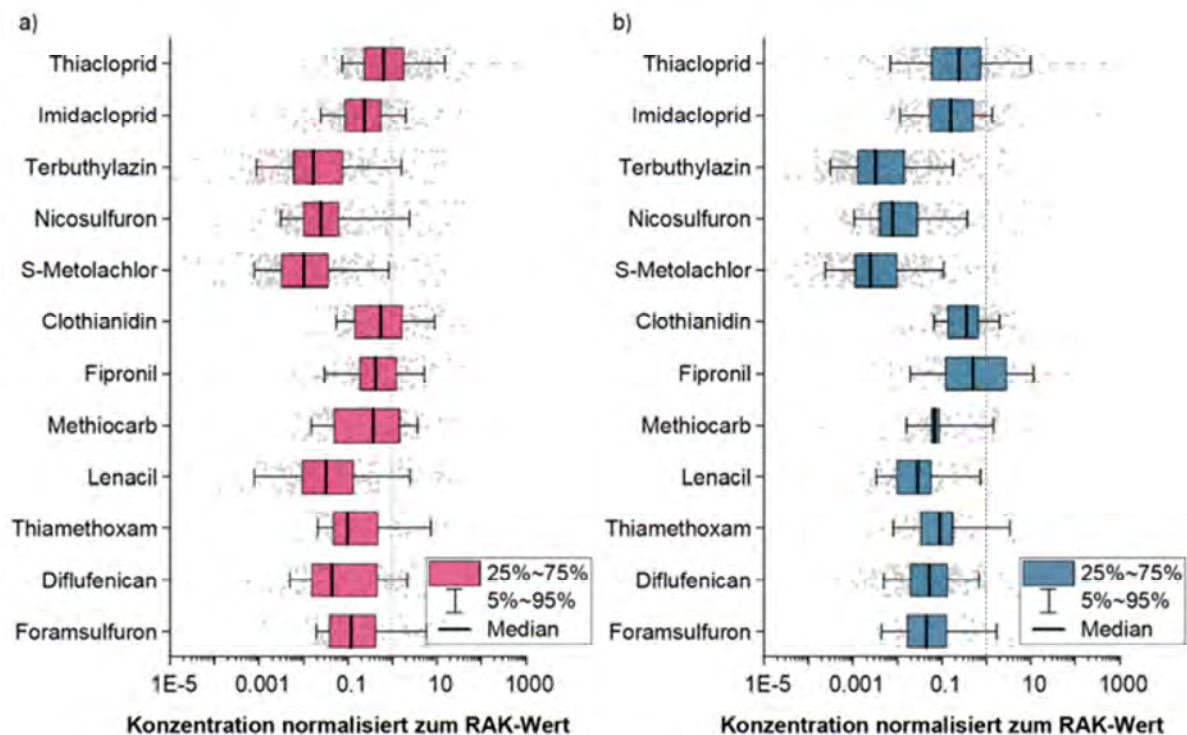
- Die Überwachung so niedriger RAK-Werte erfordert extrem sensitive Überwachungsmethoden. Die Bestimmungsgrenze sollte bei maximal 30 % des RAK-Wertes liegen, also zwischen 0,2 ng/L und 12,9 ng/L, je nach Wirkstoff. Dies ist aufwendig und teuer.
- Die zur Überschreitung dieser RAK-Werte erforderlichen Stoffmengen sind in kleinen Fließgewässern so gering, dass selbst nach dem Auslaufen von Aufbrauchfristen Überschreitungen noch häufig sind.
- Niedrige Wirkschwellen für aquatische Organismen (Nicht-Zielorganismen) und hohe Lebensdauer sind eine offensichtlich ungünstige Kombination von Stoffeigenschaften.

Höhe der Überschreitungen

Die Normalisierung der gemessenen Konzentrationen auf den RAK-Wert des jeweiligen Stoffes verdeutlicht, wie nahe die in kleinen Fließgewässern auftretenden Konzentrationen der PSM-Wirkstoffe dem jeweiligen RAK-Wert kommen bzw. in welchem Maße er überschritten wurde. Für diese Betrachtung wurden nur die gemessenen Konzentrationen oberhalb des LOQ (Limit of Quantification; Bestimmungsgrenze) zum RAK-Wert normalisiert. Für die ereignisbezogenen Proben der landwirtschaftlichen Messstellen (Abbildung 35 a) wird so erkennbar, dass im Falle des Thiacloprids Überschreitungen nicht nur sehr häufig sind (über 30 % der Proben), sondern dass in mindestens 5 % der Fälle der RAK-Wert um mehr als den Faktor 10 überschritten wurde. Hohe Überschreitungen gibt es auch für Clothianidin und Thiamethoxam (etwa 5 % der Proben mit 10-facher Überschreitung des RAK-Wertes), gefolgt von Methiocarb, Lenacil und Fipronil (5 % der Proben mit 2- bis 5-facher Überschreitung des jeweiligen RAK-Wertes).

In den Schöpfproben der landwirtschaftlichen Messstellen liegt der Median der RAK-normierten Konzentrationen kaum niedriger (Abbildung 35 b). Wegen der grundsätzlich hohen Variationsbreite der Einzelkonzentrationen (siehe Kapitel 3.1.1.1) treten einzelne hohe Spitzen auf, die zu Überschreitungen des Quotienten von 1 für die Stoffe führen, die sehr niedrige RAK-Werte aufweisen (siehe oben).

Abbildung 35: RAK-normierte Konzentrationen für a) ereignisbezogene Proben (n=335) und b) Schöpfproben (n=551). Es sind nur Proben der landwirtschaftlichen Messstellen enthalten (> 40 % landwirtschaftlicher Anteil).



Die einzelnen Messungen sind als graue Punkte erkennbar. Nullwerte der gemessenen Konzentrationen sind nicht in die Kalkulation der Grafik eingeflossen. Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

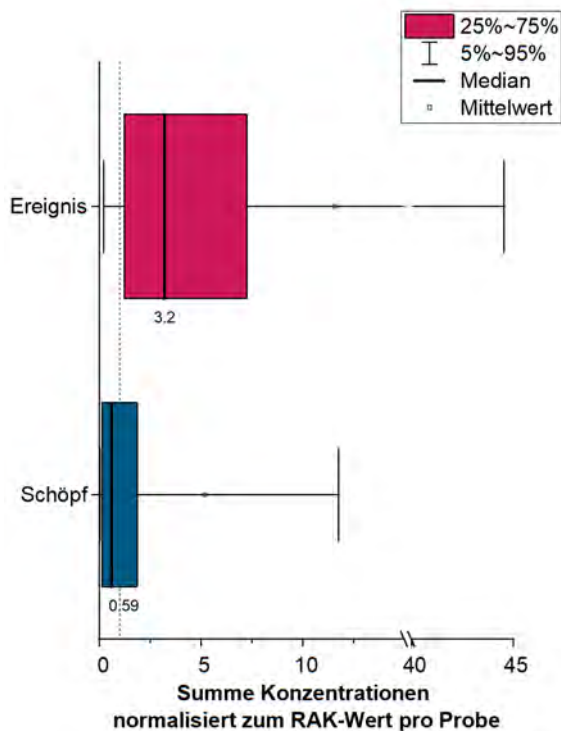
Gesamtbelastung der Proben

Die auf den jeweiligen RAK-Wert normalisierten Konzentrationen der Wirkstoffe in einer Probe können aufsummiert werden. Dabei kann es bedeuten, dass nur ein Wirkstoff in einer seinem RAK-Wert entsprechenden Konzentration auftritt, oder auch 10 Stoffe zu jeweils 10 % ihres RAK-Wertes. Insofern kann diese Summe als ein grobes Maß für die Gesamtwirkungsbelastung einer Probe durch alle darin enthaltenen Wirkstoffe angesehen werden. Bei der Interpretation dieser Werte ist allerdings zu berücksichtigen, dass für die Ableitung der RAK-Werte für verschiedene Wirkstoffe Wirkungen auf jeweils andere Organismengruppen maßgeblich sein können.

Für die ereignisbezogenen Proben der landwirtschaftlichen Messstellen liegt der Median dieser Summe mit einem Wert von 3 deutlich über 1 (Abbildung 36, ‚Ereignis‘). In 25 % der Proben wird ein Wert von 7 überschritten, in 5 % der Proben sogar ein Wert von 47.

Bei den Schöpfproben liegt die Gesamtbelastung niedriger (Abbildung 36, ‚Schöpf‘). Hier wird in der Hälfte der Proben ein Wert von 0,6 überschritten, 25 % der Proben liegen oberhalb von 2.

Abbildung 36: Summierte RAK-normierte Konzentrationen pro Probe für die Ereignisproben (,Ereignis', n=335) und den Schöpfproben (,Schöpf', n=551) der landwirtschaftlichen Messstellen (> 40 % landwirtschaftlicher Anteil). Summiert wurden die 78 Substanzen, für die RAK-Werte vorlagen. Eine gestrichelte Linie zeichnet die normalisierte RAK-normierte Konzentration von 1 ein, weiter hin unterhalb der Boxen die jeweiligen Median-Werte dargestellt.



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

3.1.1.2.6 Vergleich der Befunde mit den Ergebnissen des Monitorings nach WRRL in zwei Bundesländern

Für die im Rahmen dieser Studie bei den RAK-Überschreitungen auffälligen Wirkstoffe wurde geprüft, ob die regulär im Rahmen der Gewässerüberwachung der Bundesländer erhobenen Daten in 2018 und 2019 ein ähnliches Bild liefern, wie die Pilotphase des Kleingewässermonitorings. Für einige der in Tabelle 8 aufgeführten Stoffe war allerdings die Einhaltung der RAK-Werte nicht zu überprüfen, da die Bestimmungsgrenze in den Messprogrammen der Länder oberhalb der RAK-Werte lag. Hier werden erst Konzentrationen deutlich über dem RAK-Wert detektiert. Dies waren:

- Clothianidin in Bundesland A und B
- Fipronil in Bundesland B
- Imidacloprid in Bundesland A und teilweise Bundesland B
- Thiacloprid in Bundesland A und B

Diese höheren Bestimmungsgrenzen sind darauf zurückzuführen, dass die Untersuchungen der Bundesländer auf die Einhaltung der Qualitätskriterien nach WRRL erfolgen. Die dabei anzuwendenden Umweltqualitätsnormen (UQN) liegen für die genannten Stoffe höher als die RAK-Werte oder es wurde im Länder-Monitoring gar nicht die Einhaltung bestimmter Werte geprüft. Dem ist die jeweilige Analytik angepasst.

Tabelle 8: Prozentuale Häufigkeit von RAK-Überschreitungen an den landwirtschaftlichen Messstellen des KgM-Monitorings mit der WRRL-Überwachung zweier Bundesländer (für 2018 und 2019). Dargestellt sind Prozent der Proben, in denen eine RAK-Überschreitung detektiert wurde. *Bestimmungsgrenze oberhalb des RAK-Wertes.

Substanz	Prozent der Proben mit Konzentrationen über RAK-Wert			
	Ereignis	Schöpf	Bundesland A	Bundesland B
Clothianidin	14,33	5,26	> 0,97*	> 0,54*
Diflufenican	4,18	0,54	0,78	0,94
Dimethenamid	2,99	0,36	0,00	0,067
Fipronil	12,54	7,44	nicht bestimmt	> 1,94*
Imidacloprid	8,36	3,09	> 2,52*	8,17
Lenacil	5,07	0,54	0,00	0,067
Nicosulfuron	5,07	0,91	1,55	0,00
Terbuthylazin	5,37	0,91	0,00	0,06
Thiacloprid	34,33	9,26	> 0,97*	> 1,16* (teilweise)
Thiamethoxam	3,88	0,91	0,00	0,00

Auswahl der PSM-Stoffe: Substanzen, die im KgM-Monitoring und in mindestens einem Bundesland gemessen wurden und die außerdem mit mehr als 0 % der Proben über der Bestimmungsgrenze des jeweiligen Bundeslandes liegen. Probenzahlen: 335 ereignisbezogenen Proben, 551 Schöpfproben, 516 Proben in Bundesland A, zwischen 201 und 1680 Proben in Bundesland B.

Wie Tabelle 8 zeigt, liegt die Häufigkeit von RAK-Überschreitungen im Messprogramm der beiden Bundesländer für viele der Wirkstoffe zumeist mindestens eine Größenordnung (Faktor 10 und mehr) niedriger als bei den Ereignisproben des Kleingewässermonitorings.

Das Neonicotinoid Imidacloprid weicht von diesem Bild ab. Hier zeigen alle vier Probengruppen (Ereignisprobe, Schöpfprobe, Bundesland A, Bundesland B) ähnlich häufige RAK-Überschreitungen (2 bis 8 %; Tabelle 8).

Für die 551 Schöpfproben ist der Unterschied in der Überschreitungshäufigkeit im Vergleich zu den Daten der beiden Bundesländer weniger drastisch, jedoch für die meisten der gezeigten Wirkstoffe noch immer klar erkennbar (Tabelle 8). Bei Diflufenican und Nicosulfuron hingegen sind keine Unterschiede in der Überschreitungshäufigkeit erkennbar.

Wegen des gleichen, von Niederschlagsereignissen unabhängigen Probenahmeprinzips zeigt der Vergleich der Schöpfproben mit den Daten des Ländermonitorings mutmaßlich den Effekt der unterschiedlichen Messstellen-Positionen. In dem vorliegenden Projekt wurden kleine, agrarisch geprägte Fließgewässer beprobt, die Messstellen der Bundesländer nach WRRL liegen auch an größeren Fließgewässern (Brinke et al 2017). Dort treten aus zwei Gründen deutlich niedrigere PSM-Konzentrationen auf:

- ▶ An größeren Gewässern ist der Anteil rein agrarischen Einzugsgebiete zumeist geringer (Brinke et al 2017).
- ▶ An größeren Fließgewässern ist der Effekt einzelner, räumlich begrenzter Niederschlagsereignisse geringer.

Insofern ist es nachvollziehbar, dass die Gewässerüberwachung der Bundesländer nach WRRL zu niedrigeren lokalen und zeitlichen Spitzenkonzentrationen von PSM-Wirkstoffen und Metaboliten führt, als das hier durchgeführte ereignisbezogene Monitoring an kleinen Fließgewässern in der Agrarlandschaft.

3.1.1.2.7 Befunde an den nicht-landwirtschaftlichen Messstellen

Die untersuchten Messstellen, die nicht landwirtschaftlich geprägt waren, wiesen durchweg wesentlich geringere Belastungen mit PSM-Wirkstoffen und Metaboliten auf, als die landwirtschaftlichen Messstellen (siehe Kapitel 3.1.1.1).

Dennoch kam es auch hier zu vereinzelt Überschreitungen von RAK-Werten. In den 27 ereignisbezogenen Proben (Flaschensammler, siehe Kapitel 2.4.1) von 9 nicht-landwirtschaftlichen Messstellen aus 2019 wies eine Probe (3,7 % aller Proben) zwei Überschreitungen auf. Von den insgesamt 94 konventionell entnommenen Schöpfproben aus den Jahren 2018 und 2019 (19 Messstellen) ergaben sich in 9 Proben (9,6 % aller Proben) an 6 Messstellen maximal 2 RAK-Überschreitungen. Diese Überschreitungen gehen auf die Stoffe Clothianidin (1 Probe, 1,1 % aller Proben), Fipronil (in 6 Proben an drei Messstellen, 6,4 % aller Proben) und Imidacloprid (in 3 Proben an drei Messstellen, 3,2 % aller Proben) zurück.

3.1.1.3 Überschreitungen von ZHK-UQN-Werten im PSM-Monitoring

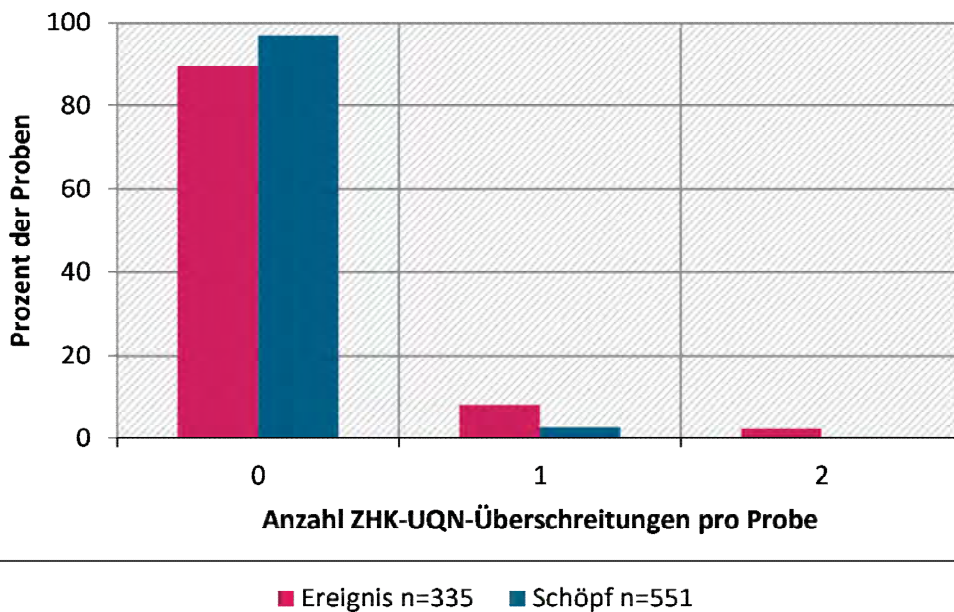
Die ZHK-UQN sind die zulässigen Höchstkonzentrationen der Umweltqualitätsnorm (UQN) für Oberflächengewässer (Anhang 6 des OGeWV), welche nach WRRL nicht überschritten werden sollten, bzw. Maßnahmen erforderlich machen um einen guten Zustand der Gewässer zu erreichen. Die ZHK-UQNs sind zum Abgleich mit einmalig gemessenen Konzentrationen gedacht. Daher wurde der Grad der Einhaltung hier mit Hilfe der Ergebnisse der einzelnen Probenkonzentrationen des Kleingewässermonitorings (Kapitel 2.5.1) geprüft.

3.1.1.3.1 Auswertung nach Proben und Messstellen

Bezüglich der Einhaltung der Qualitätskriterien nach WRRL ergibt sich ein günstigeres Bild als bezüglich der RAK-Werte (Kapitel 3.1.1.2). Das liegt vor allem daran, dass in der OGeWV ZHK-UQN Werte nur für 11 der untersuchten Wirkstoffe vorhanden sind und diese Werte sich teilweise von den RAK-Werten unterscheiden.

ZHK-UQN-Werte wurden in 10 % der ereignisbezogenen Proben („Ereignis“) und in 3 % der Schöpfproben („Schöpf“) der landwirtschaftlichen Messstellen überschritten (Abbildung 37). In 2 % der Fälle wurden bei der ereignisbezogenen Probenahme zwei ZHK-UQN Werte in einer Probe überschritten.

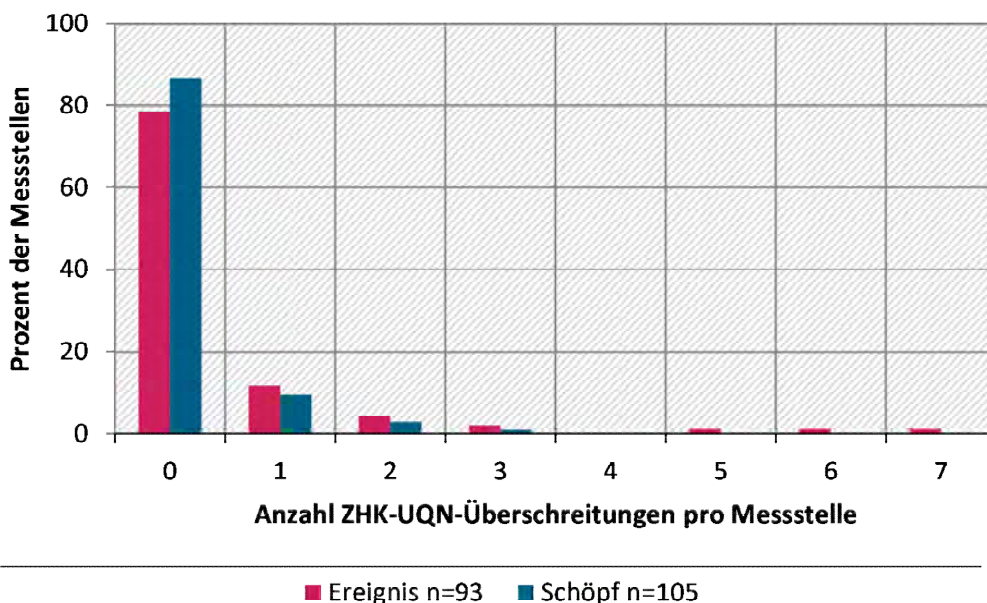
Abbildung 37: Häufigkeiten von ZHK-UQN-Überschreitungen pro Probe für die ereignisbezogenen Proben („Ereignis“, n=335) und die Schöpfproben („Schöpf“, n=551) an den landwirtschaftlichen Messstellen (> 40 % landwirtschaftlicher Anteil).



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

Auf die Messstellen bezogen kam es bei Niederschlagsereignissen an 22 % der Messstellen und bei den Schöpfproben an 13 % der Messstellen zu ZHK-UQN-Überschreitungen (Abbildung 38).

Abbildung 38: Häufigkeiten der ZHK-UQN-Überschreitungen an den landwirtschaftlichen Messstellen (> 40 % landwirtschaftlicher Anteil) mit ereignisbezogener Probenahme („Ereignis“, n=93) und mit Schöpfproben („Schöpf“, n=105).



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

3.1.1.3.2 Auswertung nach Stoffen

Für die Überschreitung der ZHK-UQN Werte in der ereignisbezogenen Beprobung der landwirtschaftlichen Messstellen sind hauptsächlich die Wirkstoffe Flufenacet (7 % der Proben) und Nicosulfuron (5 % der Proben; Tabelle 9) verantwortlich. Die häufigen Überschreitungen für Flufenacet in Bezug auf seinen ZHK-UQN-Wert rühren daher, dass dieser Wert mit 0,2 µg/L deutlich niedriger liegt als der entsprechende RAK-Wert (12 µg/L).

Ein gegenüber dem bisher gültigen und im KgM genutzten um zwei Größen niedrigerer RAK Wert von 0,194 µg/L wurde im Zuge der EU Wirkstoffgenehmigung des Flufenacets erarbeitet, hat aber zum Zeitpunkt des KgM noch keine Gültigkeit gehabt. Mit diesem neuen RAK-Wert würde zwangsläufig auch die Häufigkeit von RAK-Wert-Überschreitungen für Flufenacet viel höher ausfallen. Ansonsten treten ZHK-UQN Überschreitungen nur in Einzelfällen auf (Tabelle 9).

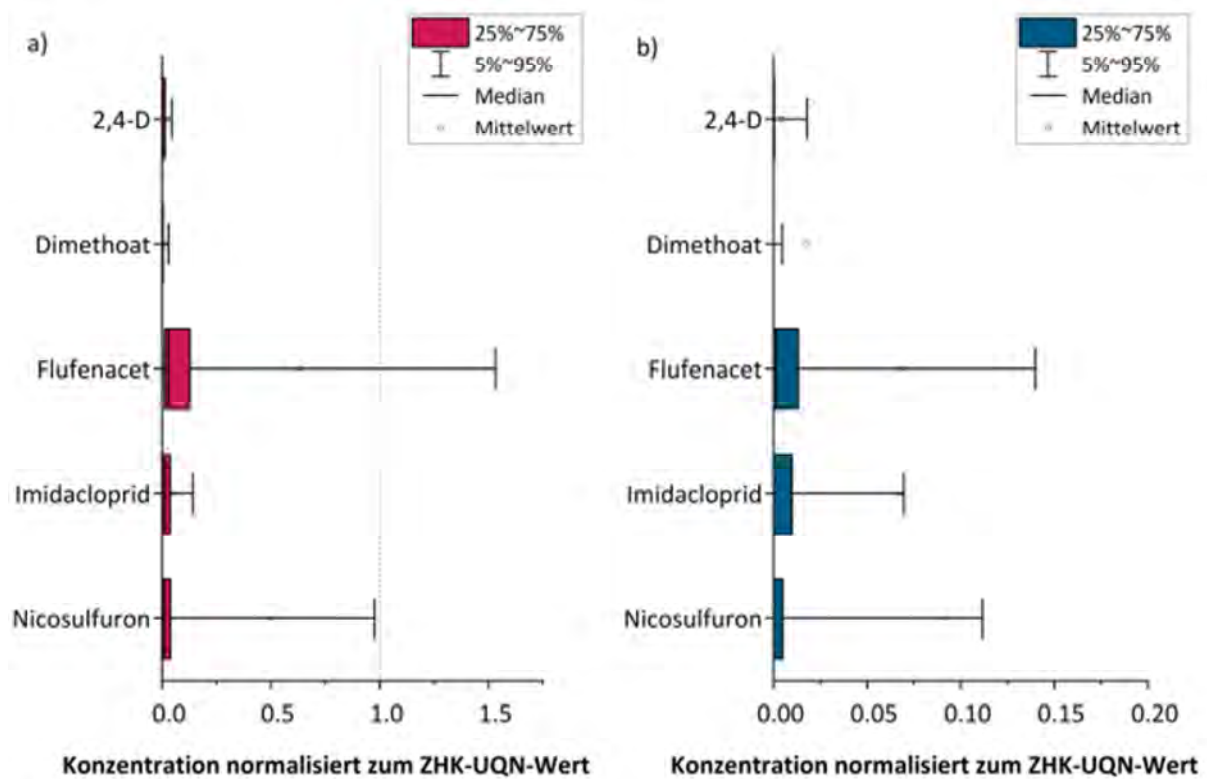
Tabelle 9: Prozentuale Häufigkeiten der ZHK-UQN-Überschreitungen in den ereignisbezogenen Proben und den Schöpfproben für die PSM-Wirkstoffe mit den meisten Überschreitungen. Zusätzlich Angabe, an wie vielen Messstellen (MST) die jeweiligen Überschreitungen auftraten. Es sind nur Proben der landwirtschaftlichen Messstellen enthalten (> 40 % landwirtschaftlicher Anteil).

Substanz	ZHK-UQN-Wert [µg/L]	Anzahl Überschreitungen Ereignisproben (MST)	Prozent der Überschreitungen (MST)	Anzahl Überschreitungen Schöpfproben (MST)	Prozent der Überschreitungen (MST)
Flufenacet	0,2	22 (14)	7 (15)	9 (8)	1,63 (8)
Nicosulfuron	0,09	17 (10)	5 (11)	5 (5)	0,91 (5)
Imidacloprid	0,1	3 (2)	0,9 (2)	1 (1)	0,18 (1)
2,4-D	1	1 (1)	0,3 (1)	0	0
Dimethoat	1	0 (0)	0	2 (2)	0,36 (2)
Aclonifen	0,12	0 (0)	0	1 (1)	0,18 (1)
Bifenox free acid	0,04	0 (0)	0	1 (1)	0,39 (2)

Abbildung 39 a) illustriert, dass die Höhe der ZHK-UQN-Überschreitung in der ereignisbezogenen Beprobung der landwirtschaftlichen Messstellen bei Flufenacet und Nicosulfuron moderat ist; nur 5 % der Proben überschreiten den Grenzwert um mehr als 75 % (normalisierter Wert größer 1,75). Für die anderen vier gezeigten Stoffe sind Überschreitungen der ZHK-UQN offensichtlich Einzelfälle; alle statistischen Größen, einschließlich des 95 %-Perzentil-Wertes, liegen zumeist deutlich unterhalb von 1.

Für die Schöpfproben liegen die Werte durchgängig eine Größenordnung niedriger (Abbildung 39 b).

Abbildung 39: ZHK-UQN-normierte Konzentrationen an den landwirtschaftlichen Messstellen (> 40 % landwirtschaftlicher Anteil) für a) ereignisbezogene Proben und b) Schöpfproben; die beiden Graphiken haben unterschiedliche Skalierungen.



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

3.1.1.3.3 Vergleich der ZHK-UQN-Überschreitungen mit Daten zweier Bundesländer

Auch für die ZHK-UQN-Werte kann ein Vergleich mit den Befunden aus dem Kleingewässermonitoring der zwei Bundesländer vorgenommen werden (Tabelle 10). Für Flufenacet zeigt sich, wie zuvor bei vielen der RAK-Überschreitungen, eine um etwa den Faktor 10 höhere Häufigkeit in der ereignisbezogenen Beprobung der Pilotphase KgM. Dies dürfe auch hier, wie in Kapitel 3.1.1.2.5, auf die andere Positionierung der Messstellen im Vergleich zur Gewässerüberwachung nach WRRL und die ereignisbezogene Beprobung zurückzuführen sein. Bei Nicosulfuron ist die Häufigkeit von Überschreitungen in den verschiedenen Untersuchungen, wie schon bei den RAK-Überschreitungen, eher vergleichbar.

Tabelle 10: Vergleich der ZHK-UQN-Überschreitungen der landwirtschaftlichen Messstellen des KgM-Monitorings mit der WRRL-Überwachung zweier Bundesländer (Daten von 2018 und 2019). Dargestellt sind Prozent der Proben, in denen eine ZHK-UQN-Überschreitung detektiert wurde. *Bestimmungsgrenze oberhalb des ZHK-UQN-Wertes.

Substanz	Prozent der Proben, die größer als der ZHK-UQN-Wert sind			
	Ereignis	Schöpf	Bundesland A	Bundesland B
2,4-D	0,30	0	0,00	0,00
Dimethoat	0	0,36	0,00	0,00

Substanz	Prozent der Proben, die größer als der ZHK-UQN-Wert sind			
	Ereignis	Schöpf	Bundesland A	Bundesland B
Flufenacet	6,57	1,63	0,97	0,40
Imidacloprid	0,90	0,18	0,19*	0,21*(teilweise)
Nicosulfuron	5,07	0,91	1,55	0,00

Auswahl der PSM-Stoffe: Substanzen, die im KgM-Monitoring und in mindestens einem Bundesland gemessen wurden und die außerdem mit mehr als 0 % der Proben über der Bestimmungsgrenze des jeweiligen Bundeslandes liegen. Probenzahlen: 335 ereignisbezogene Proben, 551 analog zu WRRL genommene Schöpfproben, 516 Proben in Bundesland A, zwischen 549 und 1680 Proben in Bundesland B.

3.1.1.3.4 Nicht-landwirtschaftliche Messstellen

An den Messstellen, die nicht landwirtschaftlich geprägt sind, trat weder bei den ereignisbezogenen 27 Probenahmen an 9 Messstellen noch den 94 Schöpfprobenahmen an 24 Messstellen eine Überschreitung von ZHK-UQN-Werten für die untersuchten Stoffe auf.

3.1.1.4 Überschreitungen von JD-UQN-Werten im PSM-Monitoring

Laut Oberflächengewässer-Verordnung (OGewV) gelten die Jahresdurchschnittswerte (JD-UQN) als eingehalten, „wenn das arithmetische Mittel der zu unterschiedlichen Zeiten im Zeitraum von einem Jahr an jeder repräsentativen Überwachungsstelle in dem Oberflächenwasserkörper gemessenen Konzentrationen kleiner oder gleich der Umweltqualitätsnorm ist.“

In dem zugehörigen Guidance Dokument wird weiter ausgeführt: „When the exposure pattern for a substance is known to be episodic, e.g. many pesticides, the averaging period may be a shorter period than a year. This is case-specific but is determined by the expected exposure pattern, not (by) toxicology“ (TGD for deriving EQS No. 27, Europäische Kommission 2011a). Da das Expositionsmuster für PSM-Wirkstoffe tatsächlich episodisch ist, sind nach diesem Dokument nicht alle über ein Jahr gemessener Konzentrationen zur Berechnung des arithmetischen Mittels heranzuziehen, sondern lediglich die Konzentrationen, die in der Anwendungszeit der PSM ermittelt wurden.

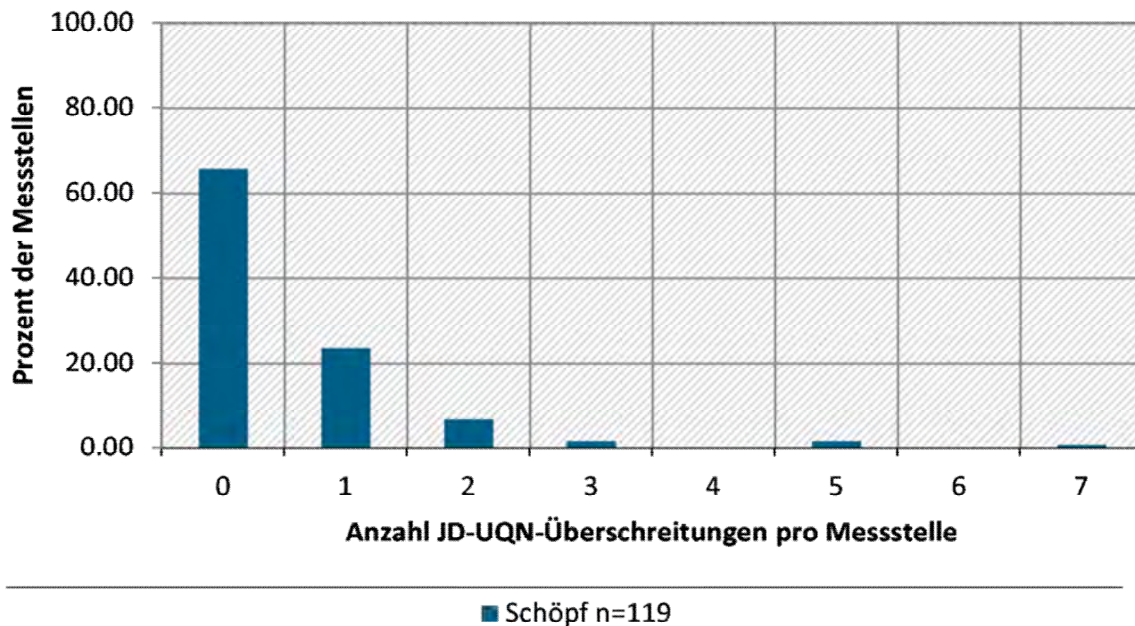
Der im Kleingewässermonitoring (Kapitel 2.5.1) erhaltene Datensatz umfasst die Zeiträume April bis Juni 2018 und April bis Juli 2019, also die Anwendungszeit der PSM. Mit diesem Datensatz kann dementsprechend auch die Einhaltung der JD-UQN-Werte überprüft werden.

3.1.1.4.1 Auswertung nach Messstellen

Für alle landwirtschaftlichen Messstellen wurden die arithmetischen Mittelwerte der Konzentrationen in den Schöpfproben berechnet und mit den 24 in der OGewV enthaltenen JD-UQN verglichen.

Gemäß dieser Auswertung wurden in ca. 65 % der Messstellen die JD-UQN eingehalten. An gut 20 % der Messstellen kam es zur Überschreitung der JD-UQN für einen PSM-Wirkstoff, in etwa 10 % der Fälle ergaben sich Überschreitungen für zwei PSM-Wirkstoffe. Vereinzelt traten auch drei, fünf und sogar sieben Überschreitungen an einer Messstelle auf (Abbildung 40).

Abbildung 40: Häufigkeiten der JD-UQN-Überschreitungen an den landwirtschaftlichen Messstellen (> 40 % landwirtschaftlicher Anteil) für die Schöpfproben (n=119).



Wurde eine Messstelle in 2018 und 2019 beprobt, so wurden die Jahre getrennt gezählt. Daher ergeben sich 119 statt 105 Messstellen. Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

Somit sind Überschreitungen der JD-UQN etwa doppelt so häufig wie Überschreitungen der ZHK-UQN (vergleiche Kapitel 3.1.1.3), obwohl sich die JD-UQN eben nicht auf Einzelereignisse, sondern auf längere Zeiträume beziehen (in dieser Pilotstudie 2 – 3 Monate, $n > 3$).

Für die größere Häufigkeit der Überschreitung der JD-UQN gibt es zwei Gründe:

- ▶ Die zulässigen JD-UQN-Konzentrationen der PSM-Wirkstoffe liegen wegen der erhöhten Dauer der Exposition niedriger als die ZHK-UQN, da ein Schutz der aquatischen Gemeinschaft bei andauernder Belastung über längere Zeiträume gewährleistet werden soll. Die JD- und die ZHK-UQN unterscheiden sich zwischen einer (Flufenacet: 0,04 statt 0,2 $\mu\text{g/L}$) und zwei Größenordnungen (Imidacloprid: 0,002 statt 0,1 $\mu\text{g/L}$).
- ▶ JD-UQN Werte sind für eine größere Zahl an Wirkstoffen abgeleitet. Von den hier untersuchten Wirkstoffen gibt es für 24 Stoffe JD-UQN-Werte, aber nur für 11 auch ZHK-UQN-Werte.

3.1.1.4.2 Auswertung nach Wirkstoffen

Für die Überschreitung der JD-UQN an den landwirtschaftlichen Messstellen sind mit Imidacloprid, Flufenacet, Nicosulfuron und Diflufenican vier Wirkstoffe verantwortlich, deren JD-UQN im niedrigen Nanogramm-pro-Liter-Bereich liegen (Tabelle 11). Die drei erstgenannten PSM-Wirkstoffe führen auch bei den ZHK-UQN zu den häufigen Überschreitungen (siehe Kapitel 3.1.1.3.2). Insofern ergibt sich in stofflicher Hinsicht bei den UQN-Überschreitungen ein konsistentes Bild.

An fünfter Stelle folgen dann mit Überschreitungen an jeweils 5 % der Messstellen die Herbizide Terbutylazin und S-Metolachlor, die JD-UQN-Wert von 0,5 µg/L und 0,2 µg/L aufweisen.

Tabelle 11: Prozentuale Häufigkeiten der JD-UQN-Überschreitungen in den regulär entnommenen Schöpfproben pro landwirtschaftliche Messstelle (> 40 % landwirtschaftlicher Anteil) für die PSM-Wirkstoffe.

Substanz	JD UQN [µg/L]	Prozent Überschreitungen der Messstellen (absolute Zahl der Messstellen)
Imidacloprid	0,002	18 (22)
Flufenacet	0,04	9 (11)
Nicosulfuron	0,009	8 (10)
Diflufenican	0,009	5 (6)
Terbutylazin	0,5	4 (5)
S- Metolachlor	0,2	4 (5)
Bentazon	0,1	3 (3)
Dimethoat	0,07	2 (2)
MCPA	2	2 (2)
Epoxiconazol	0,2	1 (1)

3.1.1.5 Zeitgemittelte Konzentrationen polarer PSM-Wirkstoffe (Passivsammler)

Die Darstellungen und Diskussionen im folgenden Abschnitt beziehen sich auf Ergebnisse aus dem Jahr 2018, die Auswertung der Passivsammler-Analysen aus 2019 sind noch nicht abgeschlossen und werden vom UFZ-Department Ökologische Chemie weitergeführt.

Die eingesetzten Passivsammler akkumulierten die PSM-Wirkstoffe aus dem Fließgewässer über einen Zeitraum von durchschnittlich drei Wochen.

Für die hier genutzte Chemcatcher (CC)-Version berechnet man die minimal bestimmbare Konzentration im Gewässer, den Sammel-Grenzwert (im engl. als „Sampling Limit“ bezeichnet, vergleiche z. B. Chepchirchir et al. 2020), indem man in die Formel für die zeitgemittelte Konzentration (siehe Kapitel 2.5.2) als Analytmasse den Wert für die Bestimmungsgrenze (pro CC-Extrakt) einsetzt. Unter zusätzlicher Annahme einer Sammelrate (RS) bei einem Median der 2018er Fließgeschwindigkeiten ($v=14,6$ cm/s) sowie einer Expositionszeit der CC von 21 Tagen Werte, erhält man Werte, die 1-2 Größenordnung niedriger sind als die Bestimmungsgrenzen für die Analysen der Wasserproben (siehe Anhang A.7.2).

Die Präzision der CC-Ergebnisse lässt sich anhand der Variationskoeffizienten der zeitgemittelten Konzentration der jeweils doppelt im Feld exponierten Sammler abschätzen. Hier ergibt sich ein uneinheitliches Bild mit Werten von kleiner 10 % bis größer 100 %, abhängig von den Analyten und insbesondere von deren Konzentrationsbereich im CC-Extrakt. Bei niedriger Gewässerbelastung machen sich geringe Unterschiede in der Umströmung der Sammler aufgrund unterschiedlicher Ausrichtung usw. wahrscheinlich stärker bemerkbar.

Für das Jahr 2018 kann man zusammenfassen, dass der prozentuale Anteil an Proben mit Positivbefund (> NWG) für 53 der 91 analysierbaren PSM (und ihrer Metabolite) in den Chemcatcher-Proben bei über 50 % liegt. Bei 25 Analyten davon ist der Anteil über 75 %. Dies sind die Insektizide (und Metabolite) Imidacloprid und Thiacloprid amid, die Herbizide Flufenacet, Metazachlor, Metazachlor-ESA, S-Metolachlor, Metolachlor-ESA, Terbutylazin, Terbutylazine-desethyl-2-hydroxy und die Fungizide Azoxystrobin acid, Boscalid, Epoxiconazol, Fluxapyroxad, Prothioconazole-desthio und Tebuconazol. Der Abwasser-Marker Coffein wurden in allen Proben nachgewiesen, die Arzneistoffe Diclofenac und Carbamazepin in 58 % bzw. 81 % sowie Benzotriazol in 96 % aller CC-Proben.

Die Median- und Maximalwerte für die einzelne Analyten sowie die pro Sammler erhaltenen Summen an polaren PSM, PSM-Metaboliten und Abwasser-Markern kann man (für 2018) dem Anhang A.7.3 entnehmen.

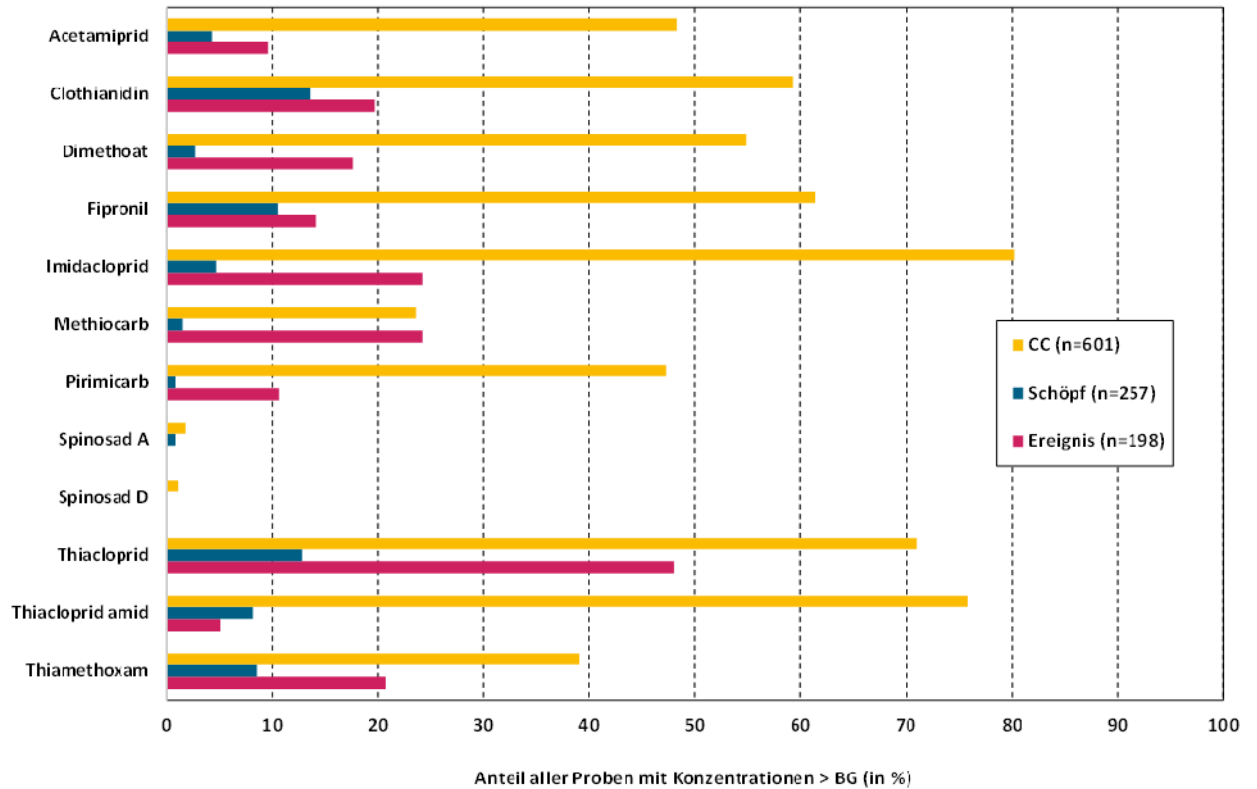
3.1.1.6 Vergleich der Ergebnisse aus den verschiedenen Probenahme-Methoden

Die Darstellungen und Diskussionen im folgenden Abschnitt beziehen sich auf Ergebnisse aus dem Jahr 2018, die Auswertung der Passivsammler-Analysen aus 2019 werden vom UFZ-Department Ökologische Chemie weitergeführt.

Ein Vergleich zwischen allen Schöpfproben, ereignisbezogenen Wasserproben und CC hinsichtlich der prozentualen Anteile von Proben mit Konzentrationen oberhalb der jeweiligen analytischen Bestimmungsgrenze (BG) zeigt, dass die mit den CC-Messwerten abgeschätzten Konzentrationen zumeist höher liegen, insbesondere gegenüber denen der diskreten Schöpfproben (Abbildung 41, Abbildung 42, Abbildung 43 und Abbildung 44).

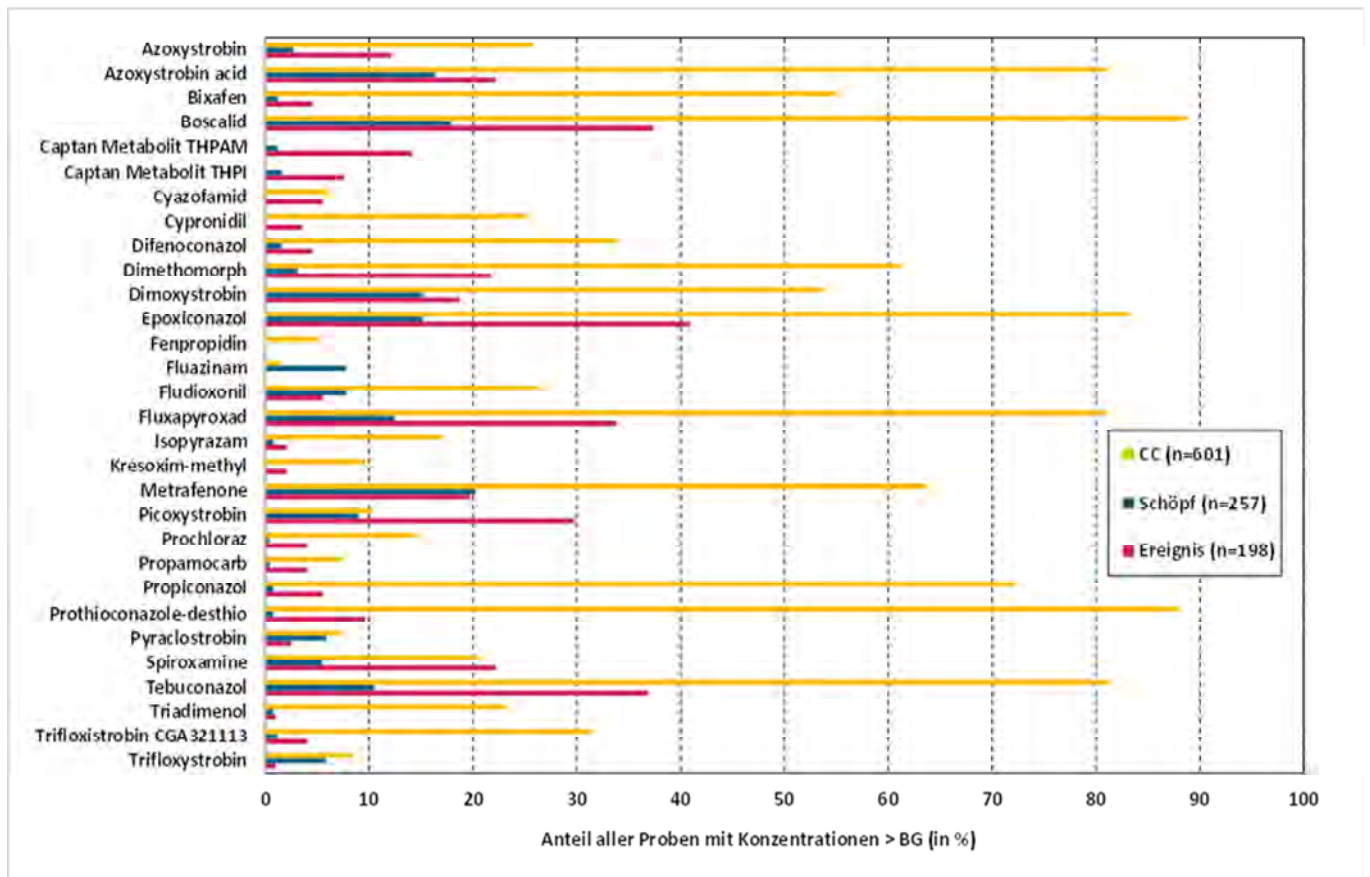
Es gibt hierbei Ausnahmen für die Herbizide Prosulfuron und Nicosulfuron und das Insektizid Spinosad D, für welche die 2018 als Sammelphase im CC eingesetzte Empore Disk SDB-RPS offensichtlich ungeeignet ist.

Abbildung 41: Vergleich der prozentualen Anteile der Befunde > Bestimmungsgrenze (BG) bei Schöpfproben, Ereignisproben und Chemcatchern aus dem Jahr 2018, dargestellt für die analysierten Insektizide.



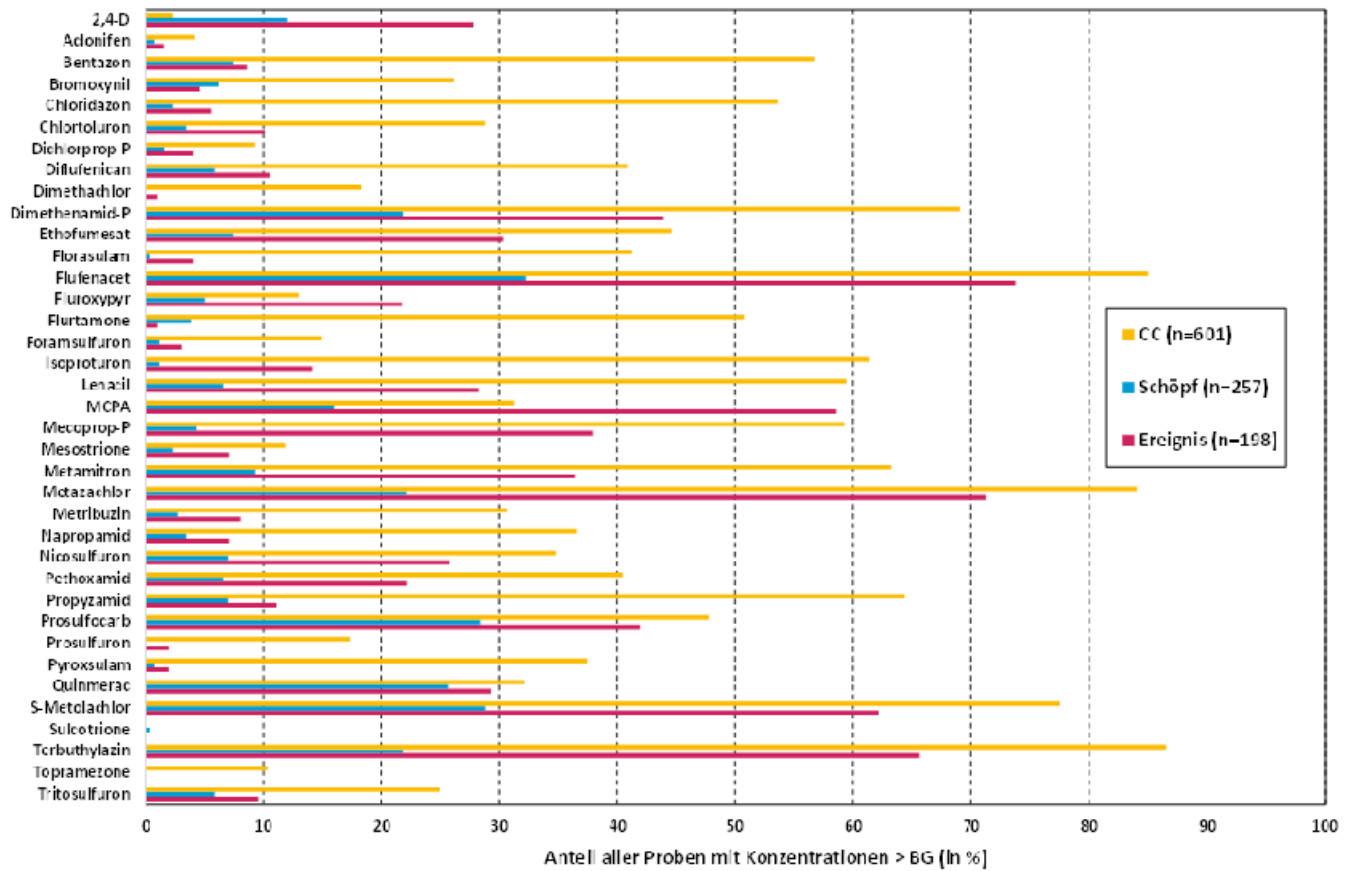
Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

Abbildung 42: Vergleich der prozentualen Anteile der Befunde > Bestimmungsgrenze (BG) bei Schöpfproben, Ereignisproben und Chemcatcher aus dem Jahr 2018, dargestellt für die analysierten Fungizide und einige ihrer Metabolite.



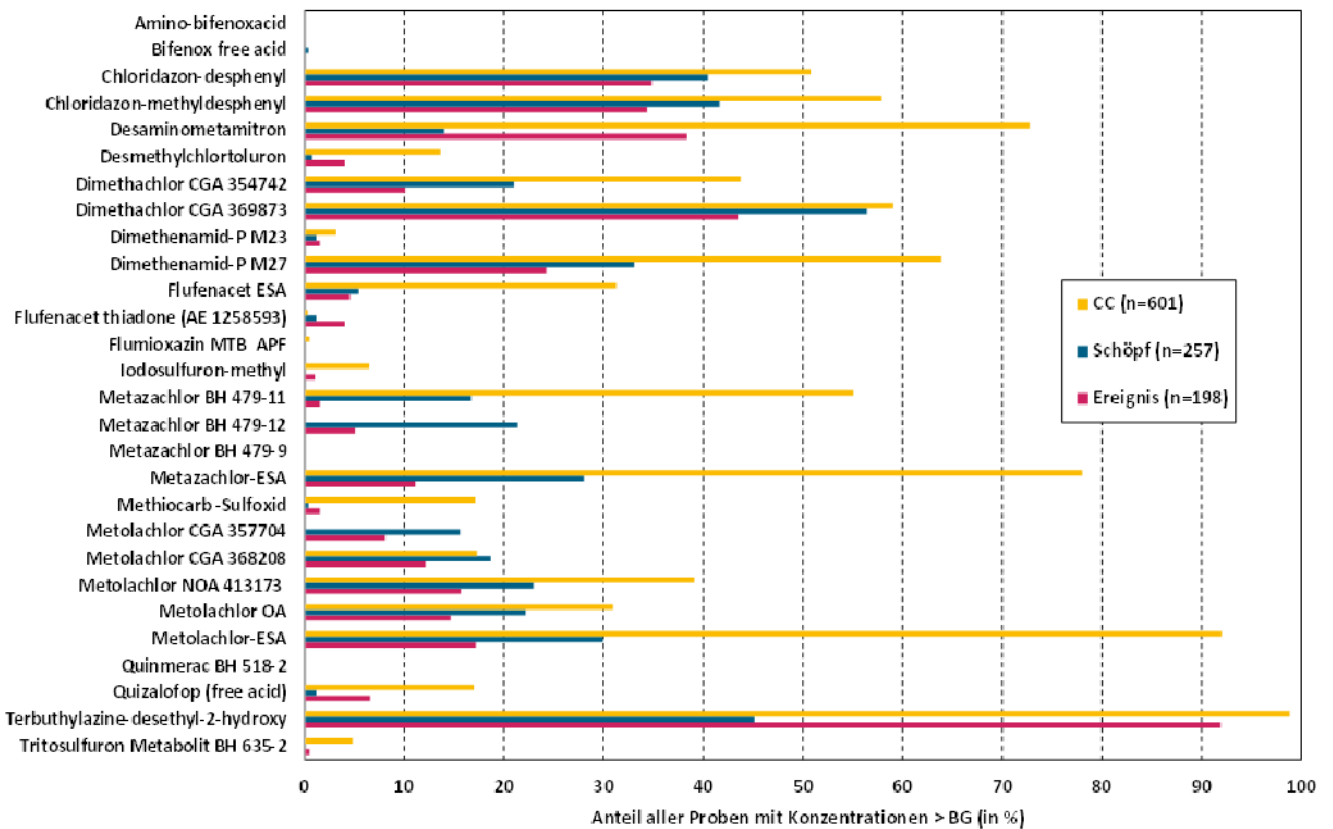
Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

Abbildung 43: Vergleich der prozentualen Anteile der Befunde > Bestimmungsgrenze (BG) bei Schöpfproben, Ereignisproben und Chemcatcher aus dem Jahr 2018, dargestellt für die Herbizide.



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

Abbildung 44: Vergleich der prozentualen Anteile der Befunde > Bestimmungsgrenze (BG) bei Schöpfproben, Ereignisproben und Chemcatcher aus dem Jahr 2018, dargestellt für die Herbizid-Metabolite.



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

Bei den Herbizid-Metaboliten zeigt sich, dass die polaren Substanzen Metazachlor BH 479-12 und Metolachlor CGA 357704 eine geringe Affinität zur CC-Sammelphase haben oder von der Schutzmembran (PES) zurückgehalten werden. Dies kann auch beim Herbizid 2,4-D und beim Fungizid Fluazinam und den Captan-Metaboliten der Fall sein.

Beim Vergleich von Passivsammler und Wasserproben ist zu berücksichtigen, dass die Schöpfprobe nur den Belastungszustand des Gewässers zum Zeitpunkt der Probenahme abbildet, wohingegen der Passivsammler die PSM-Belastung über den Zeitraum von drei Wochen integriert (kontinuierliche Grundbelastung + eventuelle Belastungsspitzen). Sollen Wasserproben ein repräsentatives Bild der Belastung von Kleingewässern mit PSM-Wirkstoffen ergeben, insbesondere bei fluktuierenden Stoffkonzentration bzw. Konzentrationsspitzen, so müssen sie in sehr kurzen zeitlichen Abständen (mindestens täglich) genommen werden (Morrison et al. 2016; Norman et al. 2020).

Prüft man die zeitgemittelten Konzentrationen gegen regulatorisch akzeptable Konzentrationen (RAK), obwohl letztere sich auf eine „Gesamtwasserprobe“, d.h. nicht nur auf die direkt gelöste Stoffkonzentration bezieht, so erhält man 2018 für Thiacloprid 94 Überschreitungen an 26 (von 70) Messstellen, bei Imidacloprid 23 Überschreitungen an 13 Messstellen, bei Clothianidin 15 Überschreitungen an 8 Messstellen und für Fipronil 16 RAK-Überschreitungen an 6 Messstellen. Bei Thiacloprid und Imidacloprid ist das deutlich häufiger als in den Schöpfproben.

Ereignisproben liegen bei Thiacloprid und Imidacloprid etwas niedriger, bei Clothianidin und Fipronil ca. um ein Drittel höher als die CC-Befunde.

Weiterführende Betrachtungen zum Vergleich der CC-Befunden mit denen von Ereignis-Wasserproben erfordern eine standortspezifische und zeitlich differenziertere Herangehensweise, um zwischen kontinuierlichen, diffusen Einträgen von einzelnen PSM (über Versickerung und Drainage) und ereignisbezogenen Einträgen (durch oberflächigen Abfluss bei Niederschlag) unterscheiden zu können.

Schlussfolgernd ist festzustellen, dass der Chemcatcher als „Frühwarnsystem“ eingesetzt werden kann, um überblicksweise längerfristige und großflächigere Einträge polarer PSM-Wirkstoff in Oberflächengewässer zu erkennen, aber auch als Instrument für die operative und investigative Überwachung des Gewässerzustandes gemäß WRRL. Beachtet werden muss dabei der geeignete Ausbringungszeitraum der Sammler, um in der integrativen Phase der passiven Probenahme zu bleiben (vergleiche dazu DIN EN ISO 5667-23:2011). Außerdem muss die Eignung der speziellen Sammelphase (Disk) und Schutzmembran für die Erfassung der Zielsubstanzen gegeben sein bzw. untersucht werden. Ein kürzlich erschienener Übersichtsartikel (Taylor et al. 2020) gibt weitere wertvolle Hinweise zum Einsatz von Passivsammlern für das Monitoring polarer PSM in Gewässern. Die Verbindung der hiermit festgestellten Belastung mit der ökologischen Wirkung muss in weiterführenden Untersuchungen geklärt werden.

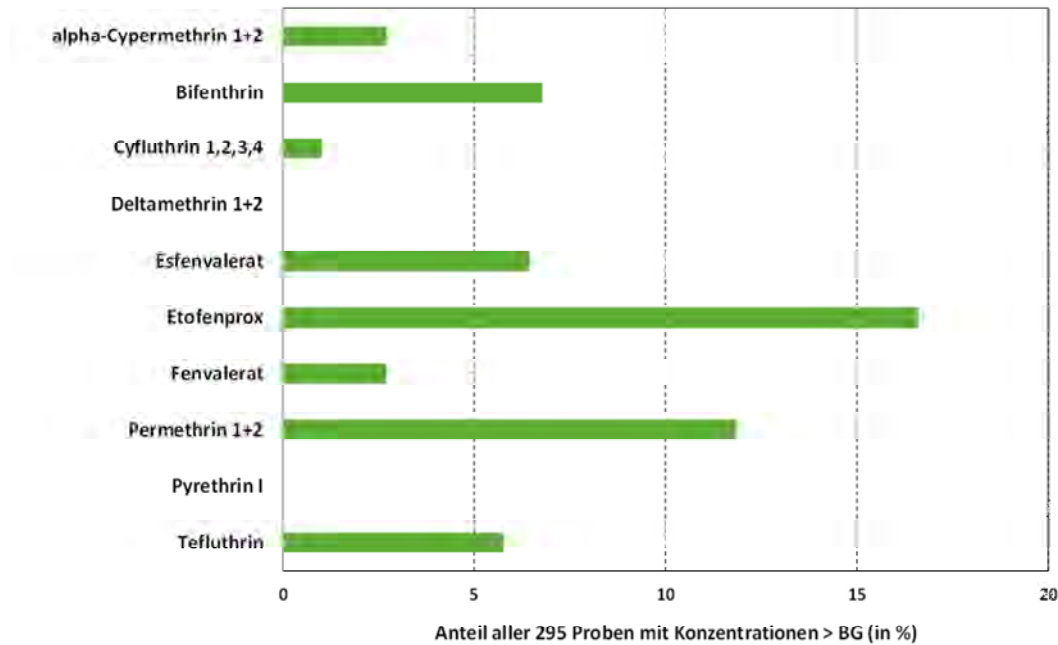
3.1.2 Zeitgemittelte Konzentrationen unpolarer PSM (Passivsammler)

Die hier dargestellten Ergebnisse beruhen auf Daten aus 2018. Die Auswertung der Daten aus 2019 dauert noch an und wird vom UFZ-Department Ökologische Chemie weitergeführt.

Die analytischen Bestimmungsgrenzen der Zielanalyte und die abgeschätzten Sammelgrenzwerte für 21 Tage Expositionsdauer der Sorb-Stars und R_s -Werte beim Median aller 2018 gemessenen Fließgeschwindigkeiten sind in Anhang A.8.1 zusammengestellt.

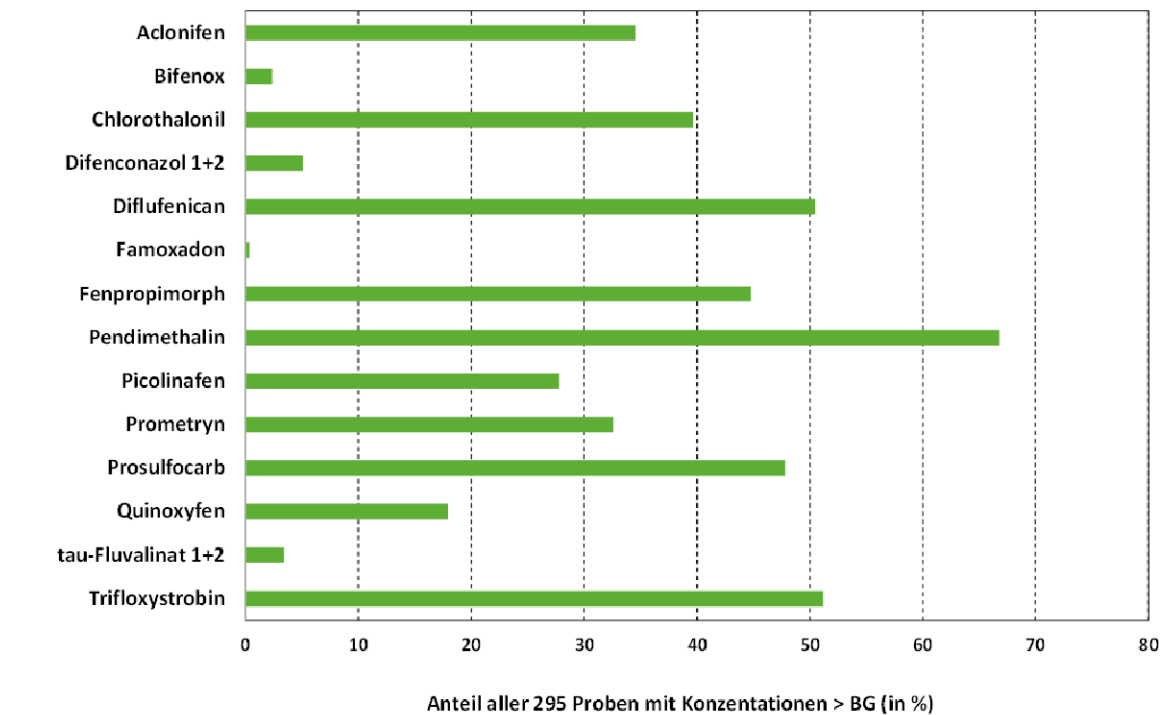
Bei den unpolare PSM-Wirkstoffen, zumeist Insektizide, ergibt sich aus den Analysen der Sorb-Stars des Jahres 2018 folgendes Bild: Die analysierten Pyrethroide sind in weniger als 20 % der Proben bestimmbar (Abbildung 45), wohingegen die anderen hydrophoben PSM-Wirkstoffe in 20 bis 60 % der Proben quantifiziert werden konnten (Abbildung 46). Die Mediane, 90 %-Perzentile und Maximalwerte der einzelnen Analyten sowie die pro Sammler erhaltenen Summen an unpolaren PSM werde (für 2018) in Anhang A.8.2 aufgelistet.

Abbildung 45: Prozentualer Anteil der Befunde > Bestimmungsgrenze (BG) für Pyrethroide bei allen eingesetzten Sorb-Stars aus dem Jahr 2018 (für Deltamethrin und Pyrethrin gab es kaum Positivbefunde).



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

Abbildung 46: Prozentualer Anteil an Befunde > Bestimmungsgrenze (BG) für unpolare PSM-Wirkstoffe (außer Pyrethroide) bei allen Sorb-Stars aus dem Jahr 2018.



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

Die Prüfung gegen die regulatorisch akzeptablen Konzentrationen ergab nur für Diflufenican fünf Überschreitungen an vier Messstellen (in vier verschiedenen Bundesländern).

Bei den geringen Konzentrationen an unpolaren PSM-Wirkstoffen pro Sammler (mit dem 90 %-Perzentil von 16,6 ng/L für deren Summe und insbesondere dem für die Summe der Pyrethroide von 0,34 ng/L) muss beachtet werden, dass diese Substanzen aufgrund ihrer physikochemischen Stoffeigenschaften nur zu einem sehr geringen Teil (frei) gelöst im Wasser vorkommen (siehe Werner und Young 2018; Lu et al. 2019). Sie sind im Gewässer größtenteils kolloidal und partikulär gebunden und diese Anteile werden mit dem verwendeten Passivsammler nicht erfasst. Die praktische Bestimmung der sorbierten Substanzfraktion ist allerdings schwierig bzw. nur indirekt möglich. Hierfür bedarf es aufwendiger Beprobungen, z. B. großvolumiger Wasserproben, und Aufarbeitungsmethoden, wie sequentieller Filtrationen, nichtabreichernde Mikroextraktion der Filtrate, ihre Totalextraktion, einer Bestimmung der Partikeln im Wasser usw.

Abschließend ist zu resümieren, dass der Sorb-Star als Passivsammler Vorteile bietet (keine Konditionierung nötig, auch dotierbar mit PRCs (dotierte Referenzsubstanz), einfache Handhabung). Er hat aber den Nachteil einer kleinen Austauschfläche für die Stoffaufnahme. Silikonfolie mit größerer Oberfläche (Sammelrate) wäre hier eine Alternative (Moschet et al. 2014; Kraus et al. 2015; Becker et al. 2020).

3.1.3 Schwebstoffanalyse

Die vorliegenden Ergebnisse beruhen auf Daten aus 2018. Die Auswertung für 2019 und eine somit abschließende Aussagekraft bezüglich der Befunde während der zweijährigen Pilotphase dauern noch an und werden vom UFZ-Department Wirkungsorientierte Analytik (PD Dr. Brack) weitergeführt.

Insgesamt konnten für 48 Ereignisproben von 26 Messstellen eine für die Analytik ausreichende Menge an Schwebstoffen (> 0,2 g) aus etwa 1 Liter gewonnen werden, wobei die in den Probenahmeflaschen gefundenen Schwebstoffgehalte bis ca. 5 g/L reichten. In 22 Proben von 16 Messstellen konnte jeweils mindestens ein Pyrethroid bzw. Chlorpyrifos detektiert werden, wobei maximal drei Wirkstoffe in einer Probe auftraten. An vier Messstellen wurden jeweils bis zu drei Substanzen in einzelnen Proben gefunden, an sechs Messstellen jeweils bis zu zwei Substanzen. Die Wirkstoffe Cyfluthrin, Cypermethrin, Fluvalinate, Deltamethrin, Bifenthrin und Transfluthrin wurden in keiner Probe detektiert. In Tabelle 12 sind die Befunde für die anderen sieben Wirkstoffe zusammengefasst. Die höchsten Konzentrationen wurden im Median für Cyhalothrin und Acrinathrin gefunden, darüber lagen die beiden Befunde für Esfenvalerat.

Tabelle 12: Anzahl der Positivbefunde, Maximal-, Median und Minimalkonzentrationen von sechs ausgewählten Pyrethroiden und Chlorpyrifos in 48 Schwebstoffproben aus Regenerenignissen. Es sind nur Daten aus 2018 enthalten.

	Anzahl Positivbefunde	Minimum [ng/g Schwebstoff]	Median [ng/g Schwebstoff]	Maximum [ng/g Schwebstoff]
Tefluthrin	9	0,3	1,0	8,0
Chlorpyrifos	1	8,1	-	8,1
Cyhalothrin	3	4,5	16,0	46,0
Acrinathrin	7	3,7	25,0	182,0

	Anzahl Positivbefunde	Minimum [ng/g Schwebstoff]	Median [ng/g Schwebstoff]	Maximum [ng/g Schwebstoff]
Permethrin	6	3,6	7,8	24,0
Etofenprox	10	0,5	1,6	3,3
Esfenvalerat	2	51,0	-	80,0

3.1.4 Einfluss urbaner Belastung

Die Ergebnisse des gesamten Kapitels 3.1.4 beruhen auf Daten aus 2018. Die Auswertung für 2019 und eine somit abschließende Aussagekraft bezüglich der Befunde durch die Screening-Analyse während der zweijährigen Pilotphase dauern noch an (siehe Kapitel 2.5.5).

Die Belastung von Gewässern durch den Eintrag von Mikroverunreinigungen aus urbanen Quellen durch geklärtes oder ungeklärtes Abwasser ist für viele Gewässer hinreichend dokumentiert (Pereda et al. 2020; Häder et al. 2020). Jedoch ist der Umfang der Einträge aus Siedlungsbereichen für kleine, agrargeprägte Fließgewässer und der Einfluss von Abflussereignissen nur wenig untersucht (Nsenga Kumwimba et al. 2018). Nachfolgend wird das Auftreten punktuell eingeleiteter Substanzen urbaner Herkunft an den projektbezogenen Messstellen dargestellt, eine ökotoxikologische Bewertung dieser Befunde wird in Kapitel 3.1.5.1 vorgenommen. Die nachfolgenden Ergebnisse basieren auf Messstellen von 2018, wobei eine Messstelle aufgrund von drei bekannten Kläranlagen (Einwohnergleichwert > 25.000, Größenklasse 4) im Oberlauf aus den Analysen ausgeschlossen wurde (somit insgesamt 69 Messstellen).

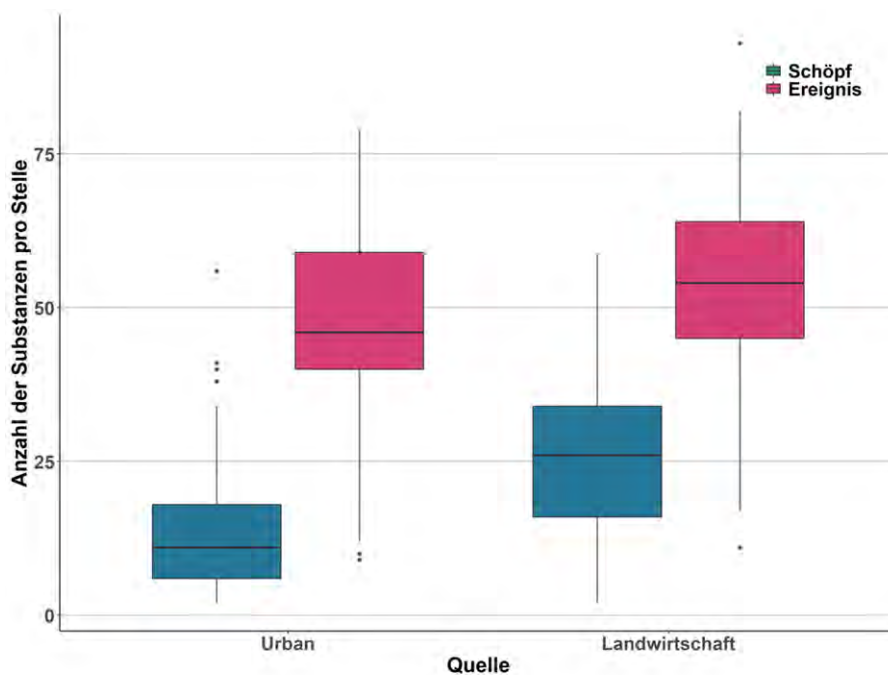
3.1.4.1 Auftreten von Stoffen aus diffusen und punktuellen Quellen

Mittels der Screening-Analytik wurden die entnommenen Wasserproben der Messstellen auf 385 Substanzen analysiert (Kapitel 2.5.5), welche anthropogene Substanzen, wie Pharmazeutika, Industriestoffe, andere typisch urbane Stoffe, aber auch PSM-Wirkstoffe umfassen. Ziel dieses Kapitels ist es, die PSM-Wirkstoffe mit den urbanen Stoffen abzugleichen und herauszufinden, welche Rolle urbane Stoffe in agrargeprägten kleinen Fließgewässern spielen. Die PSM-Wirkstoffe aus der Screening-Analyse und der Target-Analyse (Kapitel 2.5.1) überschneiden sich teilweise. Da es sich jedoch bei der Screening-Analyse um eine sogenannte Non-Target-Analyse handelt, welche allgemein ungenauer als eine Target-Analyse ist, wurden in diesem Kapitel die PSM-Wirkstofffunde der Target-Analyse herangezogen. Weiterhin wurden die Daten um die 75 PSM-Wirkstoffe erweitert, welche in der Screening-Analyse untersucht wurden, in der Target-Analytik jedoch nicht. Um diese zusammengeführte Wirkstoffliste von der Stoffliste der Target-Analytik des Kleingewässermonitorings abzugrenzen, wird hierfür der Begriff „Screening-PSM“ eingeführt. In der Anhangstabelle A.6 befinden sich somit die Wirkstoffliste aus der Target-Monitoring-Analyse (Kapitel 2.5.1), die urbanen Substanzen aus der Screening-Analyse (Kapitel 2.5.5) sowie weitere PSM-Wirkstoffe, die nur in der Screening-Analyse (Kapitel 2.5.5) untersucht wurden.

Für die folgenden Analysen wurden die Substanzen nach ihrem Anwendungsbereich (landwirtschaftliche und urbane Quelle) gruppiert. Der Anwendungsbereich gibt den entsprechenden Eintragspfad vor, sodass Stoffe landwirtschaftlichen Ursprungs als diffuser Eintrag und Stoffe aus urbanen Quellen als punktueller Eintrag klassifiziert wurden (siehe Anhang A.6).

Abbildung 47 vergleicht die Anzahl der detektierten Substanzen pro Messstelle in Bezug auf den zugewiesenen Anwendungsbereich sowie die Probenahme-Methode. Hierbei zeigt sich, dass bei Proben, die während eines Regenereignisses gezogen wurden, die Anzahl der detektierten Substanzen der Anwendungsbereiche um den Faktor 2,5 zunimmt. Die große Anzahl der Substanzen aus dem landwirtschaftlichen Anwendungsbereich (im Mittel 54,9 Substanzen in den Ereignisproben und 25,9 in den Schöpfproben) lassen sich durch die Messstellenauswahl erklären, da die Mehrheit der Messstellen einen großen Anteil landwirtschaftlicher Nutzflächen im Einzugsgebiet hat (im Mittel 55 %) und im Verhältnis einen kleinen Anteil urbaner Flächen (im Mittel 7 %). Obwohl bei der Messstellenauswahl urbane Eintragspfade möglichst ausgeschlossen werden sollten (Kapitel 2.1.1 und 2.13), sind viele Substanzen aus urbanen Eintragspfaden in den Proben zu finden (im Mittel 58 Substanzen in den Ereignisproben und 18 in den Schöpfproben). In Abbildung 47 wird deutlich, dass die ereignisbezogene Probenahme eine vollständigere Erfassung der Belastungssituation von organischen Schadstoffen, zusätzlich zu den Screening-PSM-Wirkstoffen, ermöglicht.

Abbildung 47: Vergleich der gefundenen Substanzanzahl pro Messstelle in Bezug auf deren Anwendungsbereich. Es wird zwischen landwirtschaftlicher und urbaner Eintragsquelle sowie zwischen den Schöpfproben und den ereignisbezogenen Proben unterschieden. Es sind 69 Messstellen aus dem Jahr 2018 enthalten.



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

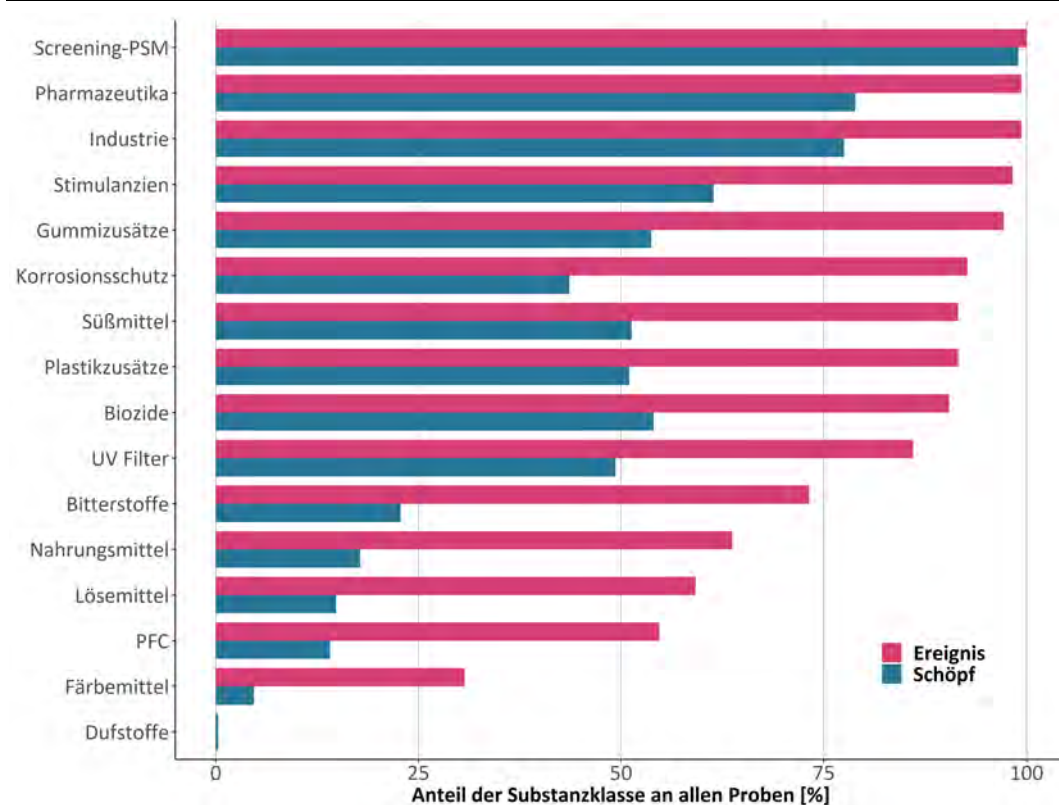
Die detektierten Substanzen wurden anschließend in 16 Substanzklassen eingeteilt, je nach ihrem Anwendungsgebiet. Die verschiedenen Substanzklassen lassen sich der Tabelle 13 entnehmen.

Wie sich das prozentuale Auftreten (> LOD) der einzelnen Substanzklassen in den einzelnen Proben darstellt, wird in Abbildung 48 deutlich. Nahezu alle Substanzklassen werden (im Mittel über alle Klassen) doppelt so häufig in den Ereignisproben gefunden. Screening-PSM-Wirkstoffe (ohne Biozid-Wirkstoffe) wurden in nahezu allen Proben gefunden. Auch Pharmazeutika (99 % der Ereignisproben und 78 % der Schöpfproben) und Industriechemikalien (99 % der

Ereignisproben und 77 % der Schöpfproben) wurden in der Mehrheit der Proben nachgewiesen. Die anderen Substanzklassen aus punktuellen Quellen (urban) hingegen sind mit über 78 % in den Ereignisproben vertreten. Besonders groß ist die prozentuale Erhöhung der Positivbefunde zwischen Ereignis- und Schöpfprobe z. B. bei den Substanzklassen Färbemittel, PFC's und Lösemittel, aber auch den Bioziden.

Um eine Kontamination der Proben zu verhindern, wurden bei der Probenahme nur Materialien ohne Plastikzusätze verwendet, wie Teflon und Glas.

Abbildung 48: Prozentualer Anteile der Positivbefunde von 16 Substanzklassen in den Ereignis- und Schöpfproben. Es wurden die Proben der landwirtschaftlichen als auch die nicht-landwirtschaftlichen Messstellen aus dem Jahr 2018 (69 Messstellen) in die Analysen einbezogen.



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

Das durchschnittliche Vorkommen der 16 Substanzklassen in absoluten Zahlen zeigt Tabelle 13. Am häufigsten wurden die Screening-PSM-Wirkstoffe gemessen, die aus der Landwirtschaft in die Kleingewässer gelangt sind. Durchschnittlich wurden von den insgesamt 180 analysierten Screening-PSM-Wirkstoffen 26 PSM-Wirkstoffe in den Schöpfproben gemessen, während in den Ereignisproben im Durchschnitt 54 PSM-Wirkstoffe nachgewiesen werden konnten. Bei den Pharmazeutika wurden im Durchschnitt sieben Substanzen in den Schöpfproben und 21 Substanzen in den Ereignisproben detektiert.

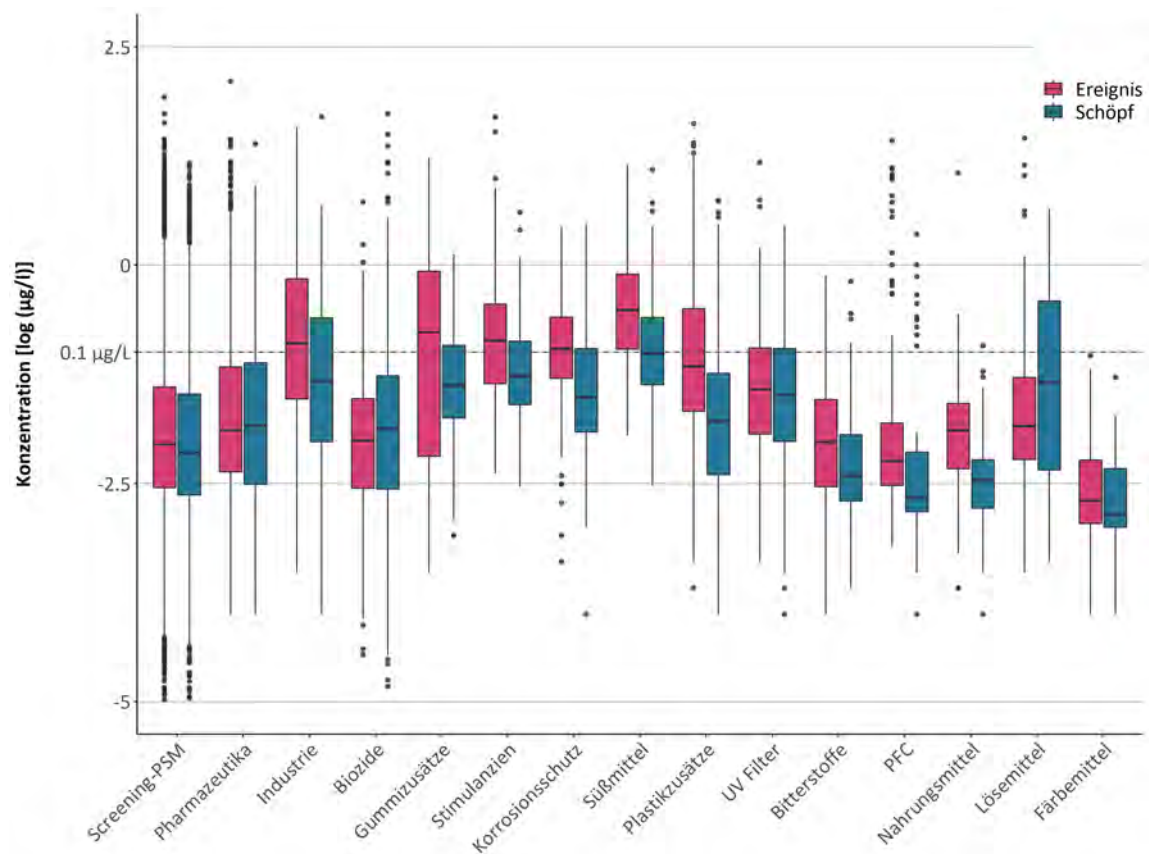
Tabelle 13: Gemittelte Anzahl der detektierten Substanzen pro Substanzklasse und nach Probenahme-Methode. Weiter ist die Anzahl der insgesamt analysierten Substanzen für jede Substanzklasse angegeben. Es sind die Proben aller landwirtschaftlicher sowohl nicht-landwirtschaftlicher Messstellen enthalten, bei denen eine Substanz der jeweiligen Substanzklasse detektiert wurde. Es sind nur Daten aus dem Jahr 2018 enthalten.

Substanzklasse	Anzahl der analysierten Substanzen	Ereignisprobe	Schöpfprobe
Screening-PSM	180	54	26
Pharmazeutika	146	21	7
Industrie	32	10	3
Biozide	27	4	2
Plastikzusätze	11	3	1
Gummizusätze	8	2	1
Per- und Polyfluorierte Chemikalien (PFC)	7	1	1
Lösemittel	7	1	1
UV Filter	5	2	1
Süßmittel	4	3	2
Stimulanzen	3	3	2
Korrosionsschutz	3	2	2
Färbemittel	2	1	1
Nahrungsmittel	2	2	1
Duftstoffe	1	0	1

Nicht nur die Häufigkeit der Positivbefunde in den Proben ist höher, sondern auch die mittlere Konzentration der Substanzklassen ist in den ereignisbezogenen Proben um den Faktor 4 höher als in den Schöpfproben. Abbildung 49 zeigt die Verteilung der gemessenen, logarithmierten Konzentrationen der Substanzklassen je nach Probenahme-Methode. Ein Unterschied zwischen den gemessenen Konzentrationen in Ereignis- und Schöpfproben wird bei fast allen Substanzklassen deutlich. Während bei den Pharmazeutika, Repellents und Lösemittel die Konzentration (Median) in den Schöpfproben höher oder in etwa gleich hoch ist wie in den Ereignisproben, ist ein umgekehrtes Bild bei den 13 anderen Substanzklassen zu sehen. Besonders die Gummizusätze und Plastikzusätze zeigen dabei eine 4-fache Erhöhung in den Ereignisproben. Somit wird deutlich, dass gerade während Regenereignissen vermehrt diese Stoffe in die Kleingewässer eingetragen werden. Der erhöhte Eintrag von Gummizusätzen und Plastikartikeln in den Ereignisproben lässt auf den vermehrten Eintrag durch Reifenabrieb von

Straßen schließen (Magnusson et al. 2016; Horten et al. 2017; Vijayan et al. 2019; Müller et al. 2020), da in den Einzugsgebieten oberhalb der Messstellen keine anderen Quellen für diese Stoffgruppen vorhanden sind.

Abbildung 49: Verteilung der mittleren Konzentration der Substanzklassen im Rahmen der Screening-Analyse. Es werden die ereignisbezogenen Proben von den Schöpfproben unterschieden. Es sind die Proben der landwirtschaftlichen und nicht-landwirtschaftlichen Messstellen aus dem Jahr 2018 enthalten (69 Messstellen).



In der Substanzklasse Duftstoffe gab es einen Messwert in einer Schöpfprobe, in der für die Substanz ISO E Super eine Konzentration von 0,0091 µg/L detektiert wurde und daher nicht als Boxplot dargestellt werden kann. Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

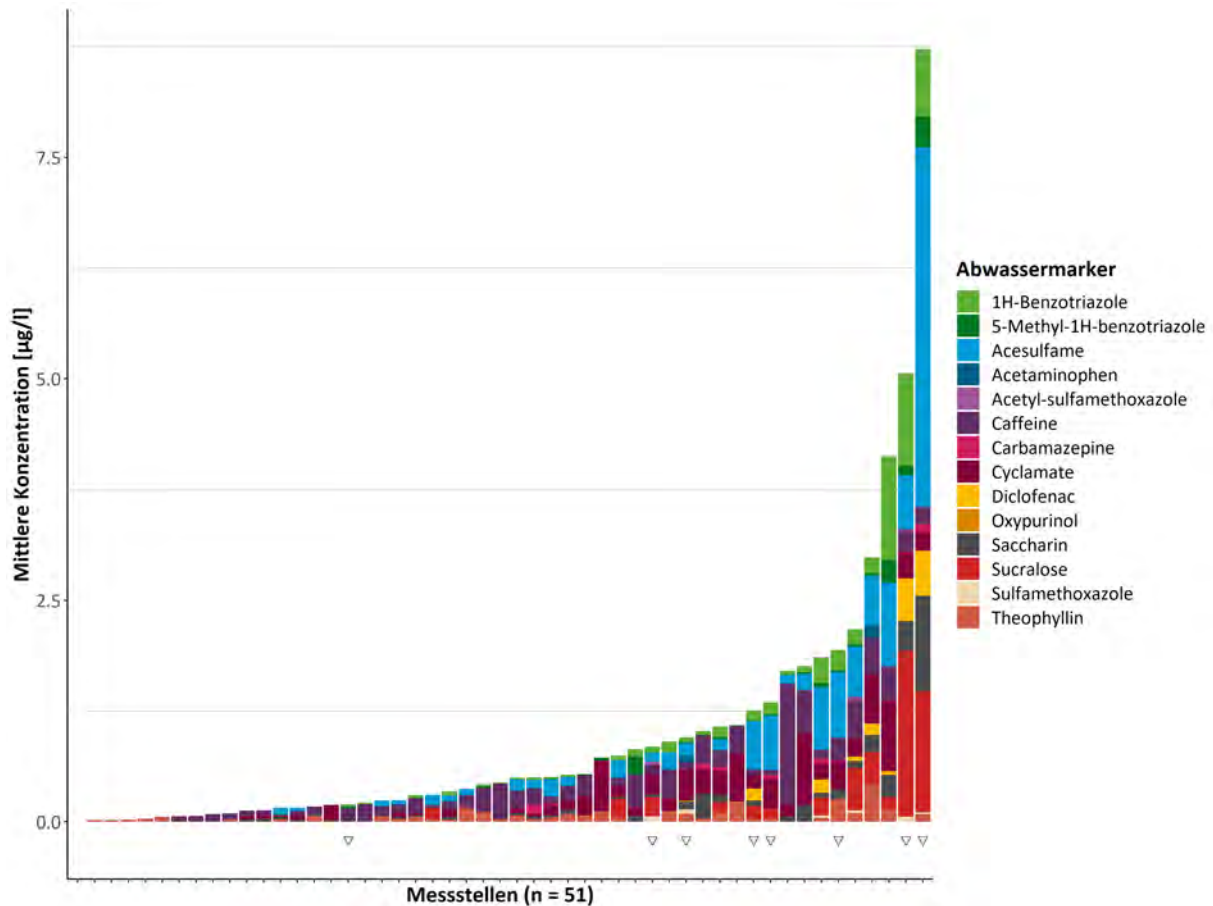
Die Ergebnisse zeigen, dass die ereignisbezogene Probenahme nicht nur bei den PSM-Wirkstoffen höhere Konzentrationen als die Schöpfproben nachweisen, sondern auch bei Substanzen aus den urbanen Anwendungsbereichen. Die Informationen der Ereignisproben sind somit relevant für die Quantifizierung des chemischen Belastungszustandes. Obwohl die Substanzen aus urbanen Anwendungsgebieten in teils höheren Konzentrationen vorgefunden wurden als PSM-Wirkstoffe, ist die Wirkweise auf aquatische Organismen, wie Makroinvertebraten, gering einzuschätzen, da sie nicht wie PSM-Wirkstoffe spezifisch auf zum Beispiel Insekten wirken (siehe näheres Kapitel 3.1.5.1). Die geringe Wirkung von anthropogenen Substanzen im Vergleich zu PSM-Wirkstoffen in Kleingewässern konnte ebenfalls von Munz et al. (2017) bereits festgestellt werden. Die Autoren merkten allerdings an, dass für die vollständige Bewertung der Effekte anthropogener Substanzen die Datenbanken hinsichtlich der Toxizität erweitert werden müssen.

3.1.4.2 Abschätzung des Eintrags von Abwässern anhand von Marker-Substanzen

Ein Vorkommen von Siedlungsabwasser in Fließgewässern lässt sich durch Marker-Substanzen feststellen (Lim et al. 2017). Lim et al. (2017) verwendeten hierfür eine Vielzahl von Substanzen aus unterschiedlichen Substanzklassen. Hierzu zählen die Korrosionsschutzmittel Benzotriazol und Methylbenzotriazol (Hauptquelle Spülmaschinenmittel), die Süßstoffe Acesulfam, Cyclamat, Saccharin und Sucralose, die Nahrungsmittel Coffein und sein Metabolit Theophyllin sowie die Arzneimittel Acetaminophen, Carbamazepin, Oxypurinol, Diclofenac, Sulfamethoxazol und dessen Metabolit Acetyl-Sulfamethoxazol. Diese können üblicherweise häuslichen Abwässern zugeordnet werden. In Einzelfällen können diese auch von Agrarflächen ausgeschwemmt werden, sofern dort Klärschlamm aus kommunalen Kläranlagen aufgebracht wurde. Da selbst für diese Marker keine ganz eindeutige Herkunftsquelle bestimmt werden kann, kann der Eintrag von Abwässern somit nur ganz grob abgeschätzt werden und muss mit gebührender Vorsicht diskutiert werden.

Abbildung 50 zeigt die mittleren Konzentrationen der 14 gemessenen Abwassermarker (siehe Aufzählung oben) in den Schöpfproben von 51 Messstellen, an denen mindestens eine Marker-Substanz gefunden wurde. An 18 Messstellen wurden keine Abwassermarker nachgewiesen. Die Mehrheit der 51 mit Abwassermarkern gemessenen Messstellen wies eine geringe Konzentration von Abwassermarkern auf (weniger als 2 µg/L). An vier Messstellen wurden überproportional viele Abwassermarker gefunden. Besonders Methylbenzotriazol (in 30 % der Schöpfproben), Cyclamat (35 %), Coffein (47%), Saccharin (36 %) und Theophyllin (37 %) wurden häufig gemessen. Zudem wird deutlich, dass an den Messstellen, wo allgemein viele Abwassermarker auftreten, besonders die Substanzen Benzotriazole, Carbamazepin und Diclofenac häufiger auftraten. Der Marker Oxypurinol (Pharmazeutikum-Metabolit) ist in den Schöpfproben nicht auffällig aufgetreten. An 27 % der Messstellen wurden in den Schöpfproben mittlere Marker-Konzentrationen von über 1 µg/L gefunden.

Abbildung 50: Mittlere Konzentration von 14 ausgewählten Abwassermarkern in den Schöpfproben von 51 Messstellen, an denen mindestens eine Marker-Substanz gefunden wurde. Es sind nur Daten aus dem Jahr 2018 enthalten. Dreiecke markieren Messstellen mit einer Kläranlage (Größenklasse < 3) im Oberlauf.



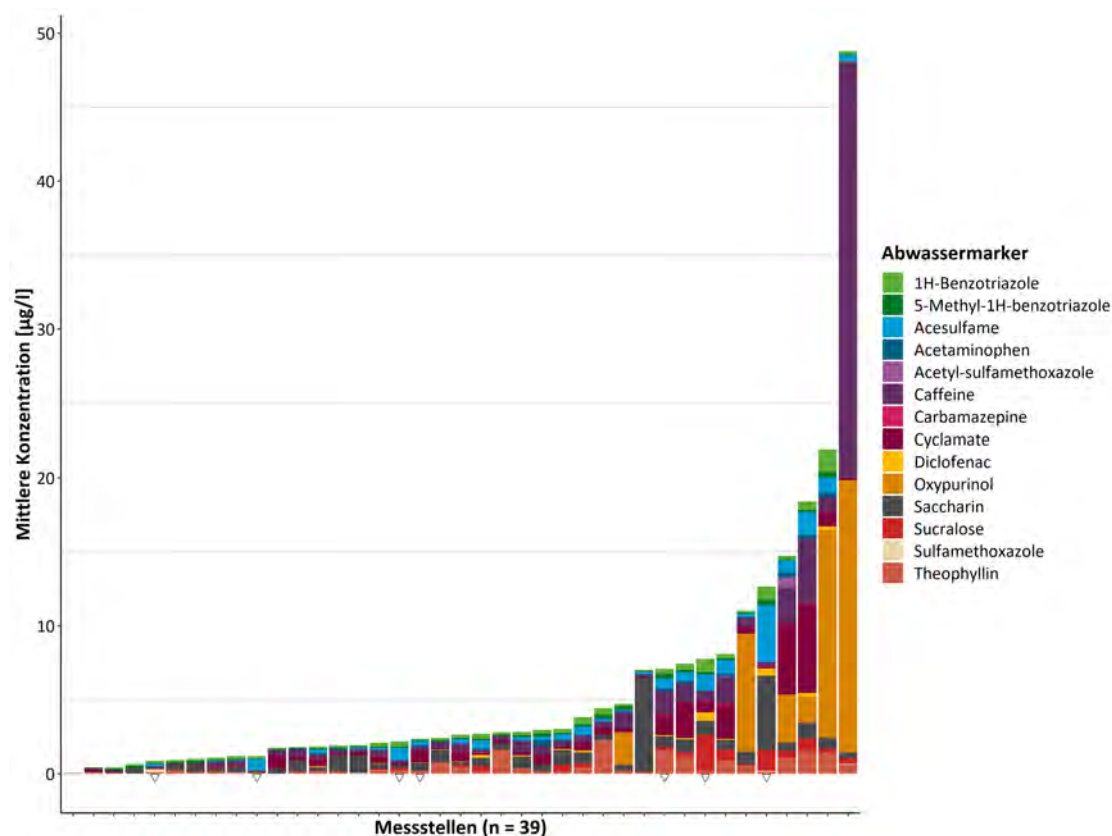
Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

Diese Ergebnisse zeigen, dass an 73 % der Messstellen (51 von 69 Messstellen aus 2018) ein kontinuierlicher Eintrag von urbanen Stoffen erfolgt. Hierunter befinden ebenfalls die Messstellen, welche im Nachhinein nachweislich eine kleine Kläranlage (kleiner Größenklasse 3, bzw. kleiner 3.000 Einwohner) im Oberlauf aufweisen (siehe Kapitel 2.13).

In den Ereignisproben treten Abwassermarker an 83 % der Messstellen auf (39 von insgesamt 47 Messstellen, an denen mindestens ein Regenereignis stattfand). Die folgenden Marker kommen besonders häufig in den Ereignisproben vor: Methylbenzotriazol (in 91 % der Ereignisproben), Cyclamat (78 %), Koffein (84 %), Saccharin (82 %) und Theophyllin (82 %). Gemittelt über alle Marker treten sie um den Faktor 2,4 häufiger in den Ereignisproben als in den Schöpfproben auf und können individuell betrachtet (z. B. Acetaminophen) deutlich über 10-fach häufiger auftreten. Abwassermarker treten weiterhin nicht nur häufiger während Regenereignissen auf, sondern auch in erhöhter Konzentration. Abbildung 51 zeigt die mittlere Konzentration der Abwassermarker in den Ereignisproben an 39 Messstellen, an welchen ein Regenereignis stattfand und eine solche Substanz gefunden wurde. An 82 % der Messstellen wurden während Regenereignissen durchschnittliche Marker-Konzentrationen von über 1 µg/L gefunden.

Auch bei den Ereignisproben wiesen einzelne Messstellen besonders hohe Marker-Konzentrationen auf. Auffällig ist die Zusammensetzung der Substanzen an den Messstellen: In den Ereignisproben fanden sich andere Abwassermarker mit höheren mittleren Konzentrationen als in den Schöpfproben. Besonders Pharmazeutika sind hier auffällig, wie Diclofenac und Oxypurinol. Letzteres ist in den Schöpfproben nur in sehr geringen Mengen vorzufinden (Abbildung 50). Diese unterschiedlichen Muster lassen darauf schließen, dass während Regenereignissen weitere Belastungsquellen zusätzlich aktiviert werden. Hierbei könnte es sich um kleine Kläranlagen oder Regenwasserüberläufe einer Mischkanalisation handeln.

Abbildung 51: Mittlere Konzentration von 14 ausgewählten Abwassermarkern in den Ereignisproben von 39 Messstellen aus dem Jahr 2018, an denen sowohl ein Regenereignis stattfand sowie mindestens eine der Substanzen gefunden werden konnte. Dreiecke markieren Messstellen mit einer Kläranlage (Größenklasse < 3) im Oberlauf der Messstelle.

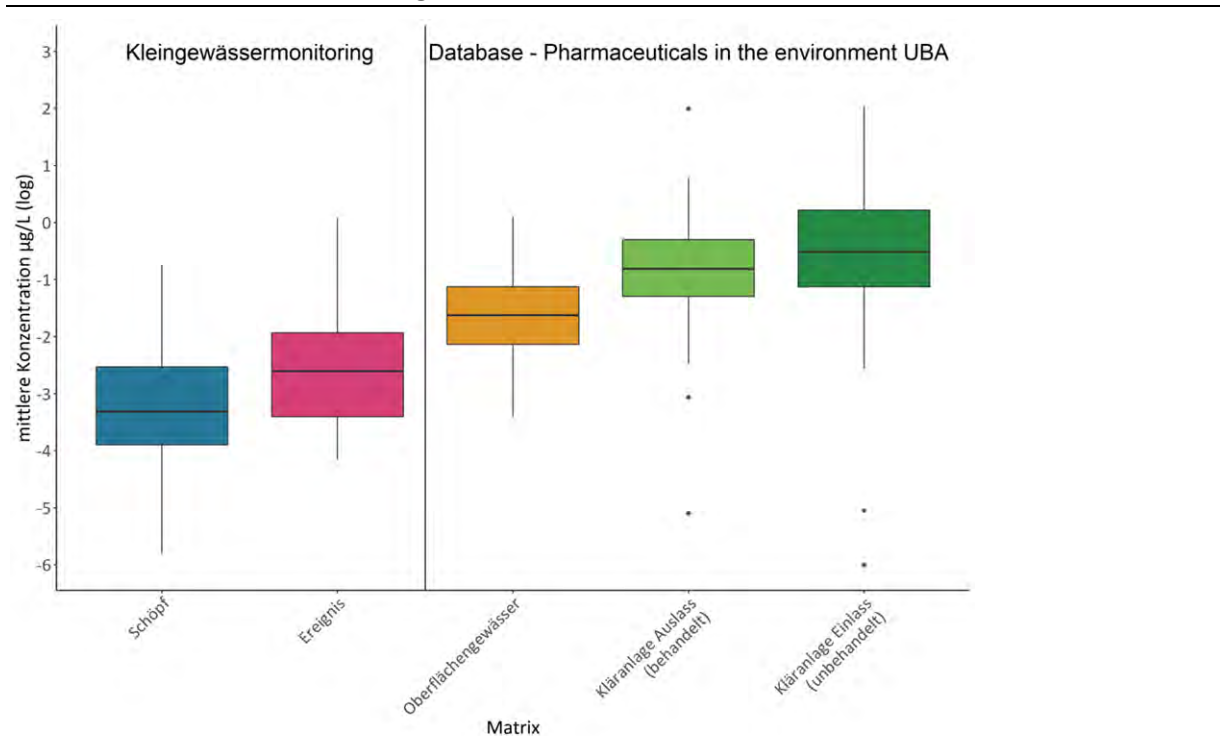


Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

Um Hinweise zu erhalten, ob die Einträge durch geklärtes oder ungeklärtes Abwasser erfolgen, wurde das Verhältnis leicht abbaubarer zu persistenten Abwassermarkern betrachtet. Für das Verhältnis wurden die Stoffe Cyclamat, Coffein und Saccharin als leicht abbaubare Stoffe, und Acesulfam, Carbamazepin und Sucralose als persistente Stoffe gegenübergestellt (Zirlewagen et al. 2016, Tran et al. 2014a, Tran et al. 2014b, Sidhu et al. 2013). Es wurde für jede Messstelle die Konzentrationen der genannten Stoffe aufsummiert und anschließend das Verhältnis der beiden Gruppen berechnet (Abbildung 53). Ein Vergleich der in diesem Projekt gemessenen Konzentrationen von Abwassermarkern mit Werten der Literatur (siehe Lim et al. 2017), zeigt, dass die Abwassermarker im weltweiten Vergleich für Oberflächenwasser in ähnlichen

Konzentrationen (< 50 ng/L pro Substanz) bis hin zu höheren Konzentrationen vorgefunden werden. Im Vergleich mit Werten aus Abwässern liegen die Konzentrationen deutlich unterhalb dieses Bereichs. Weiterhin wurde die mittlere Konzentration der hier gemessenen 61 Pharmazeutika mit der Datenbank „Pharmaceuticals in the environment“ des Umweltbundesamtes (UBA 2019; Liste der ausgewählten Pharmazeutika siehe Anhang A.6) verglichen. Hierbei zeigte sich, dass die mittlere Konzentration dieser Pharmazeutika in den Ereignisproben etwa um den Faktor 200 geringer sind (Abbildung 52). Aus der Literaturdatenbank des UBA wurden nur Daten verwendet die in Ost- und Westeuropa erhoben wurden. Die enthaltenen Gewässer umfassen allerdings auch deutlich größere Flüsse, bei denen im Oberlauf mehrere Kläranlagen einer höheren Größenklasse (> 2) einleiten.

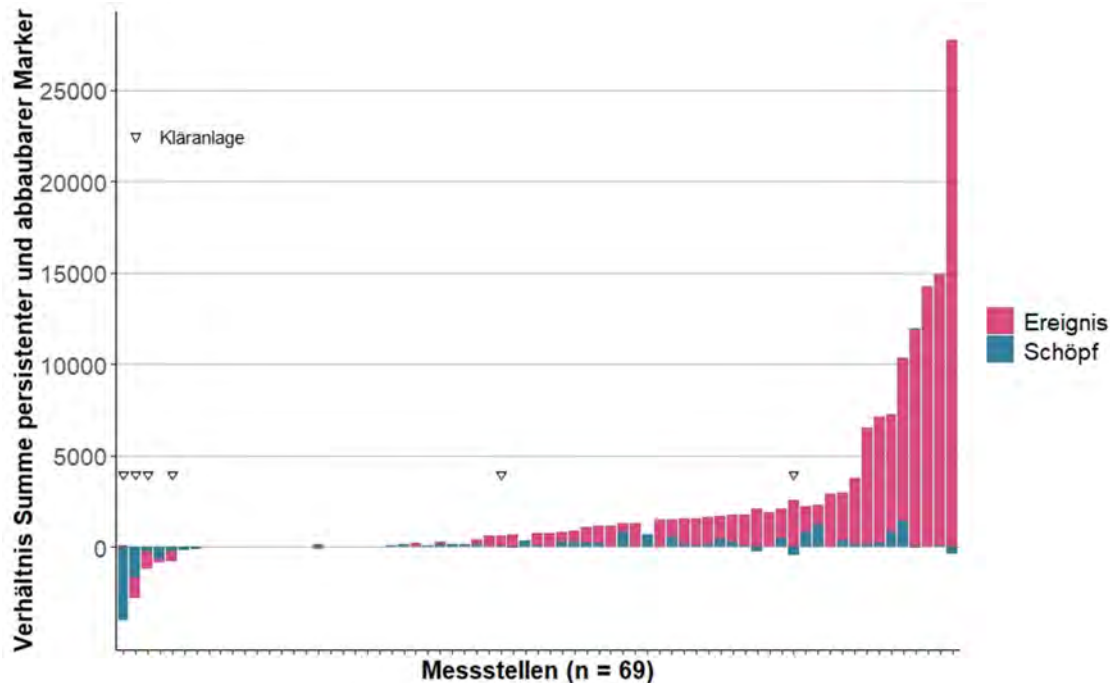
Abbildung 52: Vergleich der gemessenen mittleren Konzentration von 61 Pharmazeutika (aufgeteilt in Schöpf- und Ereignisproben) des Kleingewässermonitorings und der UBA-Datenbank (UBA 2019). Es werden nur Werte aus der UBA-Datenbank dargestellt, die in den Matrices Oberflächengewässer und Kläranlagen Ein- und Auslass beprobt wurden. Boden-, Grundwasser-, See- und Sedimentproben wurden nicht berücksichtigt.



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

Abbildung 53 zeigt das Verhältnis der Konzentrationen von abbaubaren zu persistenten Abwassermarkern an allen in den Analysen enthaltenen 69 Messstellen (siehe Anfang des Kapitels 3.1.4.1). Die Werte sind relative Anteile. Es ist zu beachten, dass Messstellen mit Nullwerten entweder keine der Abwassermarker aufwiesen oder das Verhältnis ausgeglichen war. Für die Messstellen mit einer Kläranlage im Oberlauf zeigte sich mit einer Ausnahme, dass in den Schöpfproben mehr behandeltes als unbehandeltes Abwasser vorkam. Die meisten anderen Messstellen zeigten eine überwiegende Belastung mit ungeklärtem Abwasser, die in den Ereignisproben deutlich zunahm. Hieraus lässt sich schließen, dass während der Regenereignisse Quellen aktiviert wurden, die unbehandeltes Abwasser in die Kleingewässer eintragen.

Abbildung 53: Verhältnis von abbaubaren zu persistenten Abwassermarkern in den Schöpf- und Ereignisproben der 69 Messstellen im Jahr 2018. Messstellen mit einer identifizierten Kläranlage (kleiner Größenklasse 3, der Einwohnergleichwert ist bei allen Kläranlagen im KgM kleiner 3.000 Einwohner) im Oberlauf sind mit einem Dreieck markiert.



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

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass häusliche Abwässer an 73 % der Messstellen der agrargeprägten Kleingewässer in 2018 auftreten. Bei Regenereignissen scheinen urbane Substanzen ohne vorherige Abwasserbehandlung zusätzlich in die Oberflächengewässer zu gelangen. Die Konzentrationen sind im Vergleich zu anderen Studien und Datenbanken im Mittel deutlich geringer und daher kann davon ausgegangen werden, dass nach aktuellem Kenntnisstand nur geringe Effekte auf aquatische Organismen entstehen.

3.1.5 Toxic Unit (TU)

Da eine reine Konzentrationsangabe (wie in Kapitel 3.1.4 dargestellt) in Bezug auf die Wirkung einer Substanz auf Organismen nicht aussagekräftig ist, wurde eine entsprechende toxische Wirkung der analysierten Substanzen, bei denen es möglich war, berechnet. Die Toxic Units (TU) bieten hierbei die Möglichkeit, die toxische Wirkung auf Organismen mithilfe von bekannten Effektkonzentrationen zu berechnen (Erläuterung und Berechnung siehe Kapitel 2.6). In den untenstehenden Abbildungen werden die Toxic Units logarithmiert, sodass ein TU (log) von 0 dem LC_{50} -Wert entspricht und -3 TU (log) eine um Faktor 1.000 geringere Konzentration als der entsprechende LC_{50} -Wert aufzeigt.

3.1.5.1 Toxizitäten aus der Screening-Analyse

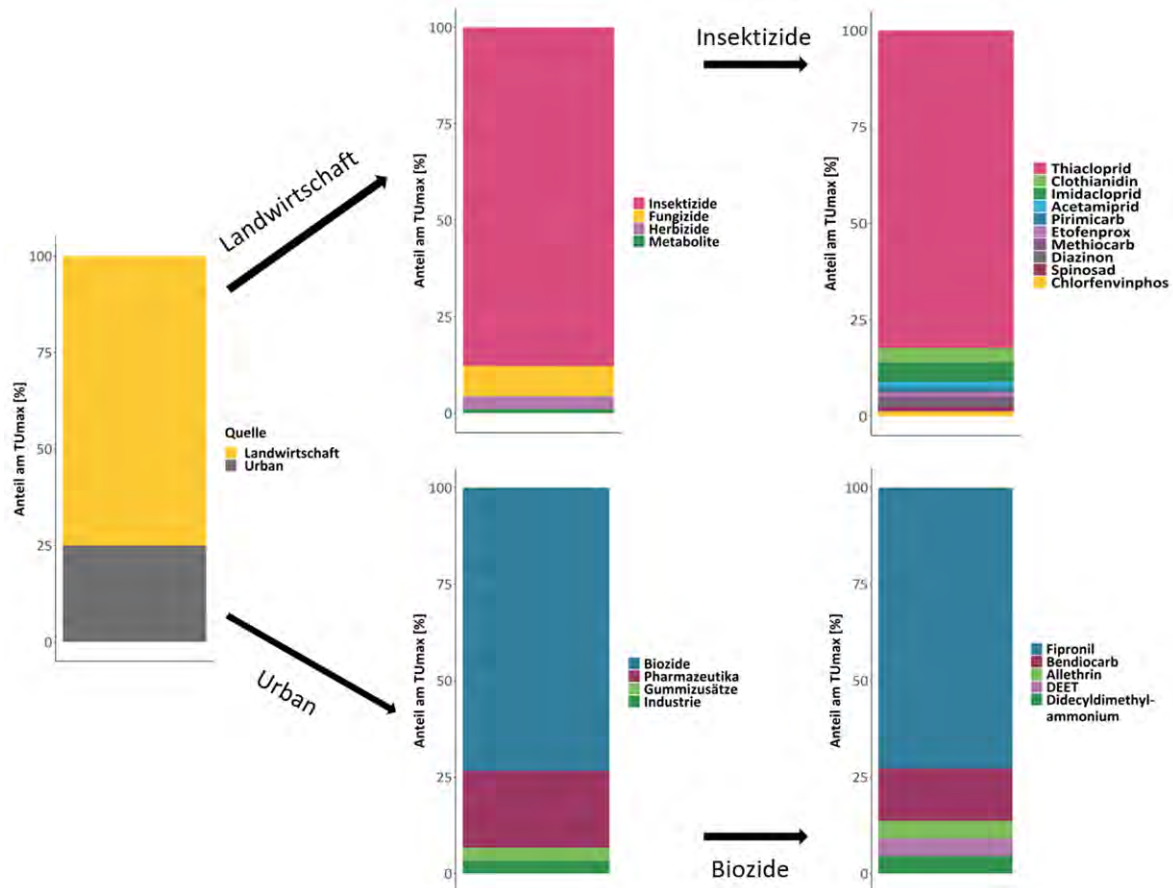
Im Nachfolgenden werden die berechneten Toxizitäten nur für aquatische Invertebraten basierend auf den Screening-Daten des Kapitels 3.1.4 dargestellt, welche um die zusätzlichen PSM-Substanzen aus der Target-Analyse (Kapitel 2.5.1) erweitert wurden. Hierbei konnten nur die Substanzen bewertet werden, von denen ökotoxikologische Effektwerte vorliegen (LC_{50} -

Werte von *Daphnia magna* oder bei PSM-Wirkstoffen *Chironomus spec.*, wenn diese vorlagen). Die Werte für die PSM-Wirkstoffe und ein Teil der Pharmazeutika basieren auf Ergebnissen von Labortests, während die LC₅₀-Werte der übrigen Substanzen aus ECOSAR-Berechnung abgeleitet wurden (TU-Berechnung siehe Kapitel 2.6.).

Die Ergebnisse der Belastung mit urbanen Ursprung (Kapitel 3.1.4) zeigen, dass ein Einfluss von häuslichen Abwässern auch an Messstellen in agrargeprägten Landschaften vorhanden ist. Viele Untersuchungen konnten belegen, dass solche Mikroschadstoffe die MZB-Gemeinschaft in Gewässern beeinflussen können (z. B. Kuzmanovic et al. 2017). Ein möglicher Einfluss an den KgM-Fließgewässerabschnitten wird daher hinsichtlich seiner ökotoxikologischen Relevanz im Folgenden bewertet.

Mithilfe der maximalen Toxizität (TU_{max}) kann an jeder Messstelle ermittelt werden, welche Stoffgruppe den höchsten toxischen Druck für Invertebraten aufzeigt und damit die Gesamtoxizität der Messstelle bestimmt. Abbildung 54 zeigt an, wie viele der 69 Messstellen aus 2018 (siehe Anfang Kapitel 3.1.4) durch die Anwendungsbereiche Landwirtschaft oder Urbaner Einfluss bezüglich der TU_{max} dominiert werden. Weiterhin sind die Anwendungsbereiche unterteilt in ihre bereits eingeführten Substanzklassen sowie in die Substanzgruppen (siehe Kapitel 3.1.4 sowie Anhang A.6). Dabei ist immer der prozentuale Anteil aller Messstellen angegeben, der durch die jeweilige Stoffgruppe die Gesamtoxizität erhält. Es wurden hierfür alle Schöpf- und Ereignisproben der Messstellen herangezogen und der invertebratenbezogene TU_{max} an jeder Messstelle bestimmt. Die linke Box der Abbildung 54 zeigt, dass der TU_{max} an 75 % der Messstellen von landwirtschaftlichen Substanzen bestimmt wird. Substanzen aus dem urbanen Anwendungsbereich verursachen bei 25 % (17 Messstellen, 4 mit bekannter Kläranlage im Oberlauf) aller Messstellen den TU_{max}. Die landwirtschaftlichen Stoffe können weiter in die Substanzklassen Insektizide, Fungizide, Herbizide und Metabolite unterteilt werden. Hierbei wird deutlich, dass der Großteil der TU_{max} gegenüber Invertebraten an den Messstellen durch die Insektizide Thiacloprid, Imidacloprid und Clothianidin beigetragen wird. Die Toxizität der Substanzen aus dem urbanen Anwendungsbereich wird von den Substanzklassen Biozide, Pharmazeutika, Gummizusätze und Industriestoffe bestimmt. Bei den Bioziden sind es die Substanzen Fipronil und Bendiocarb die hauptsächlich zum toxischen Druck beitragen. Fipronil ist seit 2013 nicht mehr als PSM-Wirkstoff zugelassen und wird daher hier als Biozid aufgeführt, da er unter anderem nach wie vor in Tiermedizin als Flohmittel angewendet. Aufgrund der hohen Persistenz von Fipronil ist nicht eindeutig zu klären, zu welchen Anteilen die gemessenen Konzentrationen aus dem Bereich der Landwirtschaft stammen oder aus urbanen Anwendungsbereichen.

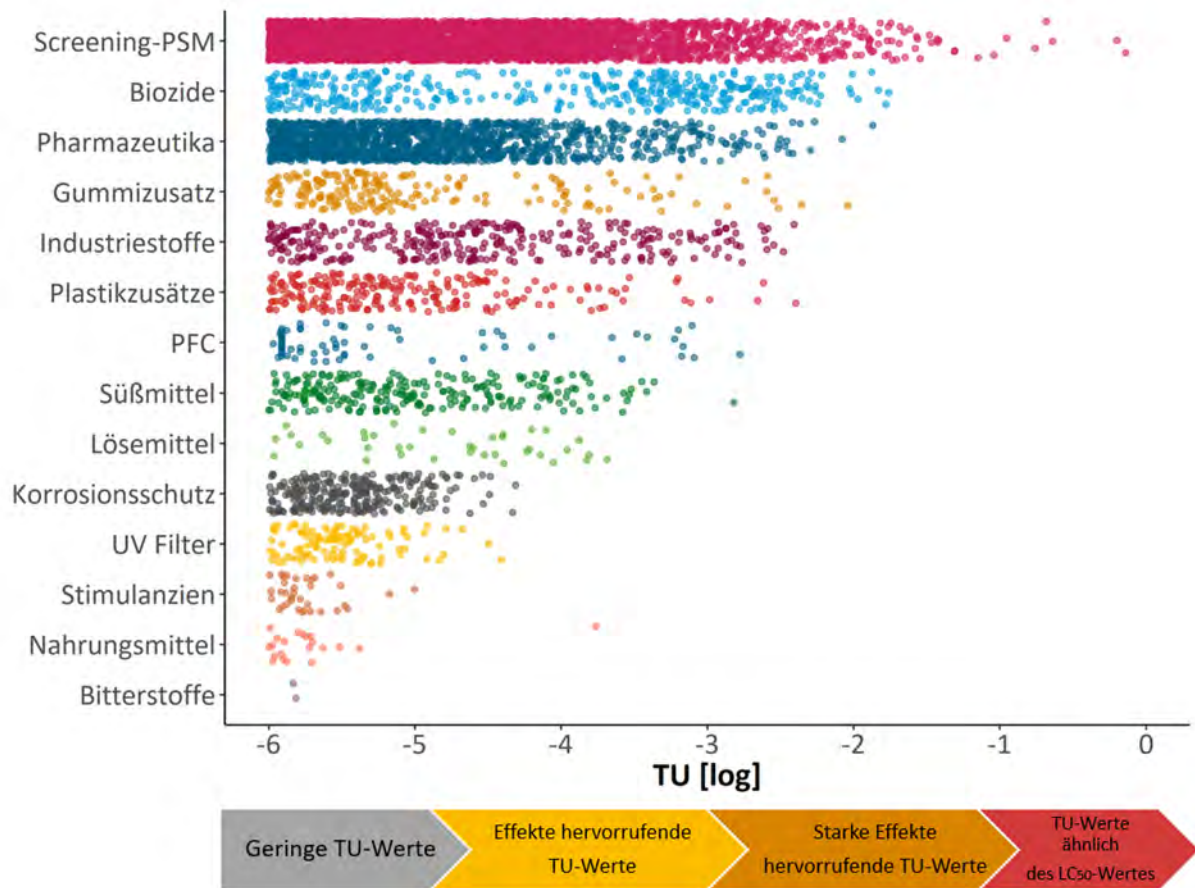
Abbildung 54: Einteilung des prozentualen Anteils der Anwendungsbereiche am TU_{max} an den 69 Messstellen. Bei den beiden Anwendungsbereichen „Landwirtschaft“ und „Urban“ wird nochmals in die Substanzklassen und weiterhin in weitere Substanzgruppen aufgeteilt. Es sind alle Schöpf- sowie Ereignisproben der 69 Messstellen aus 2018 enthalten (n=476).



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

Der Großteil des toxischen Drucks für Invertebraten in den agrargeprägten Kleingewässern geht von Insektizid-Wirkstoffen aus (91 %), die aus der Landwirtschaft kommen. Die Abbildung 55 zeigt die gemessenen Toxizitäten der einzelnen Substanzklassen. Jeder Punkt entspricht dabei einem Messwert aus einer Schöpf- oder Ereignisprobe. So wurden Screening-PSM-Wirkstoffe am häufigsten nachgewiesen und erreichen zudem die höchste Toxizität (log TU über -2,5). Neben Bioziden, treten Pharmazeutika ebenfalls häufig auf, wenn auch seltener als Screening-PSM-Wirkstoffe, und zeigen auch vereinzelt hohe Toxizitäten. Die Pharmazeutika mit den höchsten TU-Werten sind Valsartan, Amitriptyline und Metformin. Sortiert nach der Häufigkeit der Befunde folgen auf die Pharmazeutika die Gruppe der Gummizusätze, deren toxischste Werte hauptsächlich vom Wirkstoff Benzothiazole verursacht werden. Die übrigen Substanzklassen werden nur vereinzelt gemessen und sind zudem weniger toxisch.

Abbildung 55: Gemessene Toxizität der Ereignisproben der 69 Messstellen aus 2018 (n=187), aufgeteilt nach ihrer Substanzklasse. Flammschutzmittel und Duftstoffe werden in der Graphik nicht dargestellt, da sie nur unterhalb eines log TU's von -6 gemessen wurden.



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

Die Unterschiede im Vorkommen der Substanzklassen ergeben sich aus dem Eintrag aus diffusen und punktuellen Quellen. Pflanzenschutzmittel gelangen meist direkt über landwirtschaftliche Flächen in die Fließgewässer und treten aufgrund des hohen landwirtschaftlichen Flächenanteils in den Einzugsgebieten der Messstellen häufig in agrargeprägten Kleingewässern auf. Pharmazeutika treten ebenfalls sehr oft auf und gelangen jedoch meist über Punktquellen in die Gewässer.

Im Folgenden wurden die fünf Stoffe einer Substanzklasse gewählt, welche die höchste Toxizität für Invertebraten in den Ereignisproben aufweisen. In Tabelle 14 sind der Median der gemessenen Konzentrationen und der dazugehörige TU-Wert zusätzlich mit Maximalwert (log) dieser fünf Stoffe angegeben. Ein paar der dargestellten Substanzklassen weisen weniger als fünf Stoffe auf. Dies hat die Ursache darin, dass nur Substanzen dargestellt sind, die in mehr als 10 % der Ereignisproben auftreten. Die Tabelle ist so sortiert, sodass die Substanzen der jeweiligen Klassen nach dem TU_{median} absteigend dargestellt sind. Somit steht immer die Substanz mit der höchsten Toxizität im Kleingewässermonitoring 2018 an der ersten Stelle.

In Tabelle 14 wird deutlich, dass besonders die Screening-PSM-Wirkstoffe und Pharmazeutika sehr häufig an den Messstellen auftreten und hohen toxischen Druck ausüben können. Die Top

fünf Substanzen der Screening-PSM-Wirkstoffe sind im Mittel mit einem $TU_{\text{median}}(\log)$ von -3,3 toxischer als die Top fünf Substanzen der Pharmazeutika mit einem mittleren $TU_{\text{median}}(\log)$ von -4,4 und die der Biozide mit -4,2. Bei den weiteren aufgeführten Substanzklassen wird deutlich, dass wenige der Stoffe im Median eine TU höher als -4 aufweisen. Vergleicht man diese Befunde der Ereignisproben mit den der Schöpfproben (Anhang A.10), wird deutlich, dass weniger Substanzen aufgelistet sind, da die Stoffe das Kriterium nicht erfüllen, in mindestens 10 % der Schöpfproben vorzukommen. Das Stoffspektrum bei der ereignisbezogenen Probenahme ändert sich merklich und auch der jeweilige TU_{median} einer Substanz ist deutlich toxischer. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass Pharmazeutika und PSM-Wirkstoffe die Stoffgruppen mit dem höchsten toxischen Druck sind und das Auftreten stark zwischen den beiden Probenahme variieren kann. Die PSM-Wirkstoffe bestimmen jedoch in den untersuchten Proben des Kleingewässermonitorings von 2018 den toxischen Druck gegenüber Invertebraten deutlich.

Tabelle 14: Die fünf Substanzen, welche für die jeweilige Substanzklasse die höchste Toxizität aufweisen, dargestellt für die Ereignisproben. Es sind nur die Substanzen aufgeführt, welche in mindestens 10 % der Proben gefunden wurden, somit weisen teilweise Substanzklassen weniger als fünf Substanzen auf. Es sind nur Daten aus 2018 enthalten. Auf die Klassen mit sehr geringer Anzahl an Stoffen im Stoffspektrum und geringen Median-Toxizitäten wurde bei dieser Darstellung verzichtet (Nahrungsmittel, UF Filter, Lösemittel, Korrosionsschutzmittel, Bitterstoffe, Stimulanzen und Süßstoffe)

Substanz-klasse	Substanz	Vorkommen in den Ereignisproben [%]	Konzentration Median [$\mu\text{g/l}$]	Toxizität TU_{median}	Toxizität TU_{max}
Screening-PSM	Thiacloprid	94,4	0,0032	-2,5	-0,1
	Methiocarb	40,2	0,0058	-3,1	-1,8
	Trifloxstrobilin	35,8	0,0067	-3,2	-2,9
	Imidacloprid	87,7	0,0017	-3,7	-1,5
	Clothianidin	49,7	0,0042	-3,8	-2,1
Pharmazeutika	Valsartan	91,1	0,1399	-3,6	-1,9
	Losartan	39,1	0,0101	-4,3	-3,2
	Metformin	76,0	0,4345	-4,5	-2,7
	Diclofenac	58,1	0,0459	-4,7	-3,3
	N-Acetyl-4-aminoantipyrine	78,8	0,0801	-5,1	-3,6
Biozide	Allethrin	52,0	0,0209	-3,0	-2,0
	Fipronil	39,1	0,0004	-3,1	-1,8
	Bendiocarb	35,8	0,0072	-3,6	-1,8
	2-Octyl-2H-isothiazolin-3-on	15,1	0,0010	-5,3	-4,2
	Diuron	60,3	0,0075	-5,9	-3,0

Substanz-klasse	Substanz	Vorkommen in den Ereignisproben [%]	Konzentration Median [µg/l]	Toxizität TU _{median}	Toxizität TU _{max}
Per- und Polyfluorierte Chemikalien (PFC)	Perfluoroheptanoic acid	17,3	0,5813	-4,4	-2,8
	Perfluorooctanesulfonic acid	26,8	0,0030	-5,9	-4,9
	Perfluorohexanoic acid	34,1	0,0052	-6,8	-5,5
Plastikzusätze	Tri(butoxyethyl)phosphate	56,4	0,1358	-4,9	-2,4
	Diphenylphosphate	59,8	0,0562	-5,8	-4,5
	Triethylcitrate	31,3	0,7454	-5,9	-4,5
	Tris(2-chloroethyl)phosphate	21,2	0,0691	-6,2	-4,7
Gummizusätze	2-(Methylthio)benzothiazole	24,0	0,0515	-4,0	-2,9
	2-Benzothiazolesulfonic acid	97,8	0,7510	-5,6	-4,7
Industrie	Triphenylphosphine oxide	57,0	2,0659	-3,4	-2,4
	2,4-Dinitrophenol	59,2	1,0677	-4,7	-3,8
	2,4-Dichlorophenol	12,3	0,0299	-5,0	-3,4
	P-Toluenesulfonamide	52,5	0,0715	-6,0	-4,3
	N-Methyl-2-pyrrolidone	37,4	0,6588	-6,2	-4,4

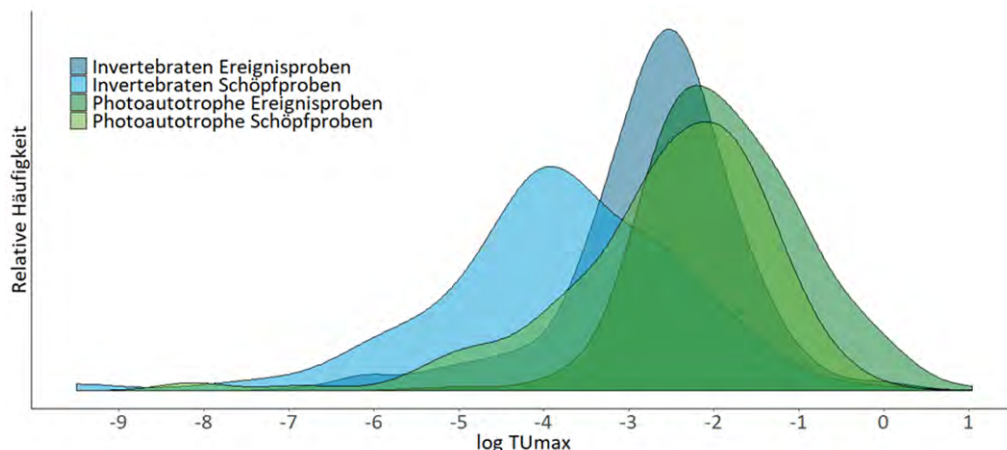
Die Toxizität und somit die Auswirkungen auf die aquatischen Invertebraten wird stark von teilweise inzwischen nicht mehr genehmigten PSM-Wirkstoffen bestimmt. Hierzu gehört die Substanz Fipronil, die seit 2013 nicht mehr zugelassen ist. Einen Sonderfall stellen die Neonikotinoide dar, da diese während des Beprobungszeitraums teilweise noch zugelassen waren. Hierzu zählen Thiachloprid, das seitdem April 2020 nicht mehr zugelassen ist und die Aufbrauchfrist am 21. Februar 2021 endet, Clothianidin bei dem die Zulassung am 31. Januar 2019 auslief, Imidacloprid und Thiamethoxam durften bis zum 18. Dezember als Beizmittel ausgesät werden. Weiterhin treten Pharmazeutika häufig und teilweise in toxischen Konzentrationen auf. Wie auch bei den Abwassermarkern (Kapitel 3.1.4.2) zeigt sich bei der Toxizität der urbanen Substanzklassen, dass sich das Substanzmuster je nach Probenahme deutlich ändern können (Tabelle 14 und Anhang A.10). Auch hier kann von einer Einleitung aus weiteren Punktquellen, wie kleinen Kläranlagen (Einwohnergleichswert < 1000), ausgegangen werden.

3.1.5.2 Toxizitäten aus dem PSM-Monitoring

Da es sich bei den PSM-Analysen aus dem Kleingewässermonitoring (Kapitel 2.5.1) um eine Target-Analyse handelt ist diese allgemein genauer als sogenannte Non-Target-Analysen, bei welcher es sich in der Screening-Analyse (Kapitel 2.5.5) handelt. Aus diesem Grund und weil lediglich für die Target-Analyse vollständige Daten aus 2018 und 2019 vorliegen, wurden für die Auswertung der biologischen Endpunkte (Kapitel 3.2) die Ergebnisse aus der Target-Analyse des Kleingewässermonitorings verwendet (Kapitel 2.5.1 und 3.1.1.1) und nicht die aus der Screening-Analyse.

Die Umrechnung dieser gemessenen Konzentrationen in TU-Werte (siehe Kapitel 2.6) zeigt sowohl für Invertebraten als auch für Photoautotrophe (Algen und aquatische Makrophyten) ein breites Spektrum an vorkommenden toxischen Druck (Abbildung 56). Während vor allem einige Schöpfproben ökologisch weniger relevante PSM-Wirkstoff-Konzentrationen aufwiesen ($\log TU_{\max}$ kleiner als -4), traten einzelne Stoffe besonders in den Ereignisproben in einem stark erhöhtem Toxizitätsbereich ($\log TU_{\max}$ größer als -2, Konzentration entspricht Faktor 100 kleiner als der akute LC_{50} -Wert) auf. Der Unterschied zwischen den Schöpf- und Ereignisprobe wird besonders deutlich für die Toxizität gegenüber Invertebraten. Rund 20 % der Ereignisproben und 9 % der Schöpfproben überschritten die Schwelle von -2 für Invertebraten. In Bezug auf Photoautotrophe überstiegen 55 % der Ereignisproben und 36 % der Schöpfproben diese Schwelle. Die Belastung durch PSM-Wirkstoffe, welche vorrangig den toxischen Druck gegenüber Invertebraten verursachen, konnte durch die ereignisgesteuerte Probenahme wesentlich besser erfasst werden. Welche Effekte diese Toxizitäten auf die Invertebratengemeinschaft ausüben, wird in Kapitel 3.2.1 beschrieben. Für Photoautotrophe wurden besonders hohe Konzentrationen gemessen, die in einigen Proben auch den jeweiligen LC_{50} -Wert überschritten ($\log TU_{\max}$ größer als 0). Eine Analyse der PSM-Auswirkungen auf die Algengemeinschaft wird in Kapitel 3.2.3 vorgenommen.

Abbildung 56: Gemessene Toxizitäten aller Wasserproben für Invertebraten und Photoautotrophe je nach Probenahme-Methode.



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

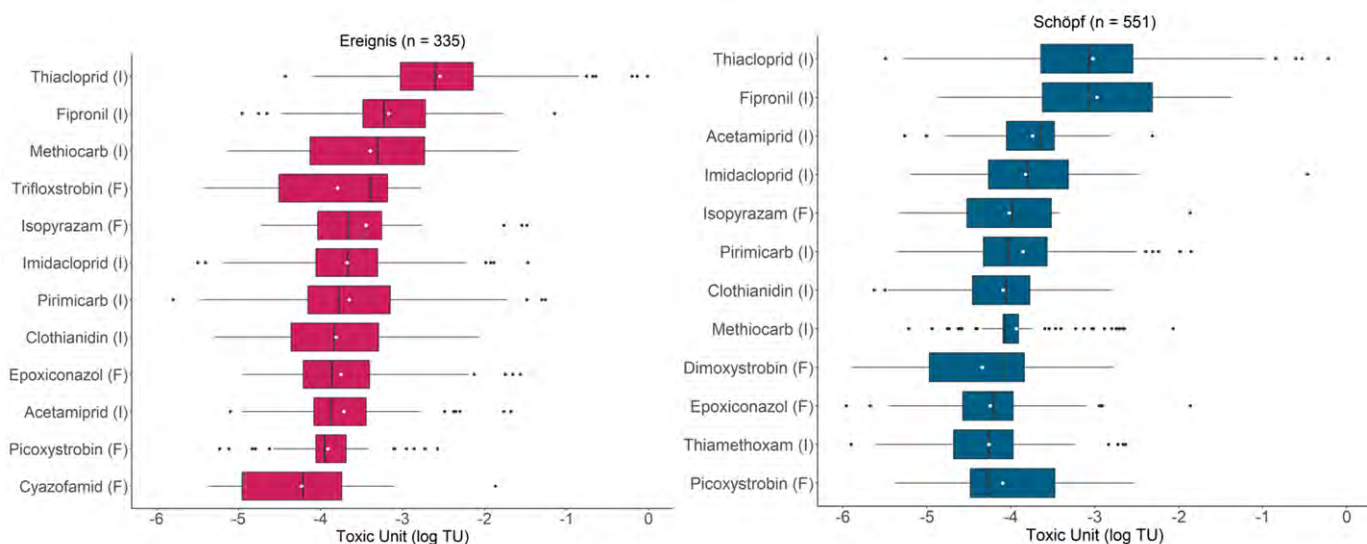
Für die Invertebraten werden die 12 toxischsten Stoffe in den Ereignis- und Schöpfproben der landwirtschaftlichen Messstellen in Abbildung 57 dargestellt (Definition für die biologische Auswertung, siehe Kapitel 2.1). Die mittlere Toxizität, dargestellt durch den TU, des toxischsten Wirkstoffs liegt für die ereignisbezogenen Proben bei einem Median von -2,6, bei den Schöpfproben bei etwa -3,05 (Abbildung 57). Fünf Prozent der ereignisbezogenen Proben überschreiten eine Toxizität von -1,17 (95 %-Perzentil), bei den Schöpfproben ist dies -1,4.

Die dargestellte Toxizität in Abhängigkeit der Probenahme-Methode hebt die Bedeutung der Niederschlagsereignisse für die Auswirkungen von PSM-Wirkstoffen auf die Biologie in kleinen Fließgewässern hervor. Während der Niederschlagsereignisse („Ereignis“) ist die Toxizität in den landwirtschaftlich geprägten Kleingewässern gegenüber der regulären Beprobung („Schöpf“) um eine Größenordnung erhöht (Abbildung 57).

Die 12 toxischsten Wirkstoffe – in Bezug auf insektizide Wirkung - die sowohl in Ereignisproben als auch in Schöpfproben gemessen wurden, gehören in die Substanzgruppe der Insektizide und

Fungizide, Metabolite und Herbizide liegen weder in Ereignisproben noch in den Schöpfproben im oberen Toxizitätsspektrum in Bezug auf die hier untersuchten biologische Endpunkte für Invertebraten und wurden daher hier nicht aufgelistet, auch wenn diese für z. B. photoautotrophe Organismen höhere Toxizitäten annehmen. Dies ist insofern nachvollziehbar, da für die Berechnung der TUs die Effektwerte (LC₅₀-Werte) von Invertebraten (Wasserfloh *Daphnia magna* oder Zuckmückenlarve *Chironomus spec.*) herangezogen wurde, welche sensibler auf Insektizide reagieren als auf z. B. Herbizide. Thiacloprid und Fipronil wurden unabhängig der Probenahme-Methode mit der höchsten Toxizität vorgefunden. Die Wirkstoffe, die in den Ereignisproben gefunden wurden, konnten in einer abweichenden Aufreihung auch in den Schöpfproben nachgewiesen werden. Nur das Fungizid Cyazofamid erscheint nicht in den 12 toxischsten Substanzen der Schöpfproben. Dahingegen enthalten die Schöpfproben das Fungizid Dimoxystrobin, das nicht in den 12 toxischsten Ereignisproben gefunden wurde. 69 Wirkstoffe von den insgesamt 108 untersuchten Stoffen (75 PSM-Wirkstoffe und 33 Metabolite) sind im Mittel in den Ereignisproben mit deutlich toxischeren Konzentrationen vorzufinden als in den Schöpfproben. Einzelne Proben erreichen für das Insektizid Thiacloprid eine Toxizität, die den LC₅₀-Wert überschreitet (TU > 0). Beide Probenahme-Methoden bilden hinsichtlich der Toxizität ein einheitliches Wirkstoff-Spektrum ab, unterscheiden sich jedoch in der Stärke und somit auch in den Auswirkungen, die die Wirkstoffe auf die ökologischen Effekte haben (Kapitel 3.2).

Abbildung 57: Toxizitätsverteilung für die 12 Stoffe mit den höchsten Median-Toxizitäten für die ereignisbezogene Probenahme (links, „Ereignis“, n=335) und für die Schöpfprobenahme (rechts „Schöpf“, n=551) an den landwirtschaftlichen Messstellen (> 20 % landwirtschaftlicher Anteil).



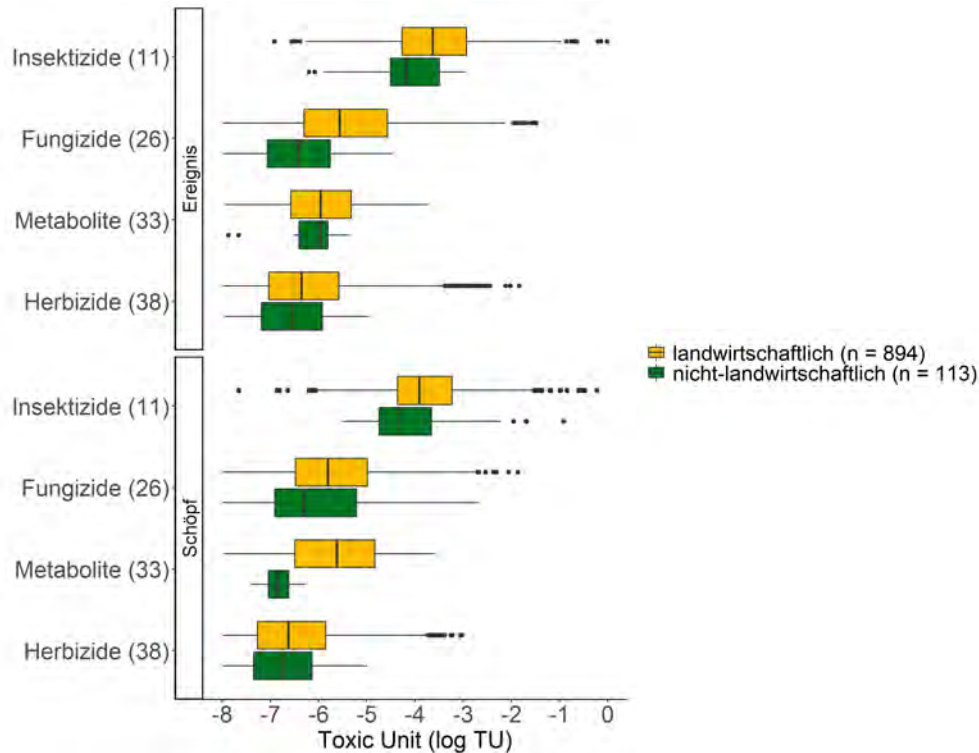
Hinter dem Wirkstoffnamen stehen in Klammern die zum jeweiligen Stoff gehörige PSM-Klasse: I: Insektizid, F: Fungizid. Der Mittelwert wird durch den weißen Punkt und der Median durch den schwarzen, senkrechten Balken in den Boxplots angegeben. Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

Im Folgenden werden die Invertebraten-bezogenen Toxizitätswerte substanzgruppenspezifisch ausgewertet. Dafür wurde beispielsweise die Insektizid-Toxizität aller Proben der landwirtschaftlichen Messstellen den Proben der nicht-landwirtschaftlichen Messstellen gegenübergestellt (Abbildung 58).

Die Analyse der Medianwerte der TUs zeigt in der Ereignisproben (oberer Teil der Abbildung 58) eine deutliche Verschiebung in den toxischen Bereich für fast alle Substanzgruppen bei den landwirtschaftlichen Messstellen gegenüber den nicht-landwirtschaftlichen Messstellen. Eine Ausnahme bilden die Metabolite, bei denen sich die TUs der Ereignisproben der landwirtschaftlichen und nicht-landwirtschaftlichen Messstellen im Mittel kaum unterscheiden (Faktor 1,009). Betrachtet man das 95 %-Perzentil der Metabolite erreichen an den landwirtschaftlichen Messstellen 5 % die ereignisbezogenen Proben deutlich toxischere Einzelwerte als an den nicht-landwirtschaftlichen Messstellen. Auch in der Gesamtbetrachtung wird bei der Aufgliederung in die Substanzgruppen deutlich, dass in den Ereignisproben die Toxizität der 38 gemessenen Herbizide für Invertebraten die geringste Rolle spielt, während elf Insektizide und 26 Fungizide an den landwirtschaftlichen Messstellen dominieren. An den nicht-landwirtschaftlichen Messstellen hingegen überwiegen nur die Insektizide, mit Abstand gefolgt von den Metaboliten, während Fungizide und Herbizide eine geringere gemittelte Toxizität gegenüber Invertebraten aufweisen.

Die Ergebnisse der Schöpfproben (unterer Abschnitt der Abbildung 58) liefern ein vergleichbares Bild. Auch in der Hintergrundbelastung scheint die Toxizität der elf gemessenen Insektizide an den landwirtschaftlichen Messstellen gegenüber anderen Substanzgruppen zu überwiegen, gefolgt von der Gruppe der Metabolite. Auffällig ist, dass der toxische Druck der Metabolite in den Schöpfproben der landwirtschaftlichen Messstellen um einen Faktor 16,6 höher ist als für die nicht-landwirtschaftlichen Messstellen. Auch im Vergleich zu den Ereignisproben weisen die Metabolite in den Schöpfproben der landwirtschaftlichen Messstellen eine im Mittel um Faktor 2 höheren toxischen Druck auf.

Abbildung 58: Toxizitätsverteilung für Invertebraten der vier Substanzgruppen gegliedert in landwirtschaftliche Messstellen (> 20 % landwirtschaftlicher Anteil; gelb) und nicht-landwirtschaftliche Messstellen (grün). Die obere Darstellung bildet die Ereignisproben ab und die untere Darstellung die Aufgliederung der Schöpfproben. Weiterhin ist hinter den Substanzklassen in Klammern die Anzahl der enthaltenen Proben pro Probenahme-Methode angegeben.



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

Es lässt sich zusammenfassen, dass in den analysierten Proben viele Substanzen gemessen wurden, die in hohen Toxizitätsbereichen an den untersuchten Messstellen vorkamen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass bei der Berechnung der TU-Werte die LC_{50} -Werte von Standard-Labororganismen verwendet wurden und so teilweise sensiblere Organismen nicht einbezogen werden (siehe Kapitel 2.6). Sowohl für photoautotrophe Organismen (Abbildung 56) als auch für Invertebraten (Abbildung 56, Abbildung 57 und Abbildung 58) konnte gezeigt werden, dass an den Messstellen Konzentrationen von PSM-Wirkstoffen vorlagen, die Effekte in der Artengemeinschaft hervorrufen können.

3.2 Biologischer Zustand

3.2.1 Makroinvertebratengemeinschaft

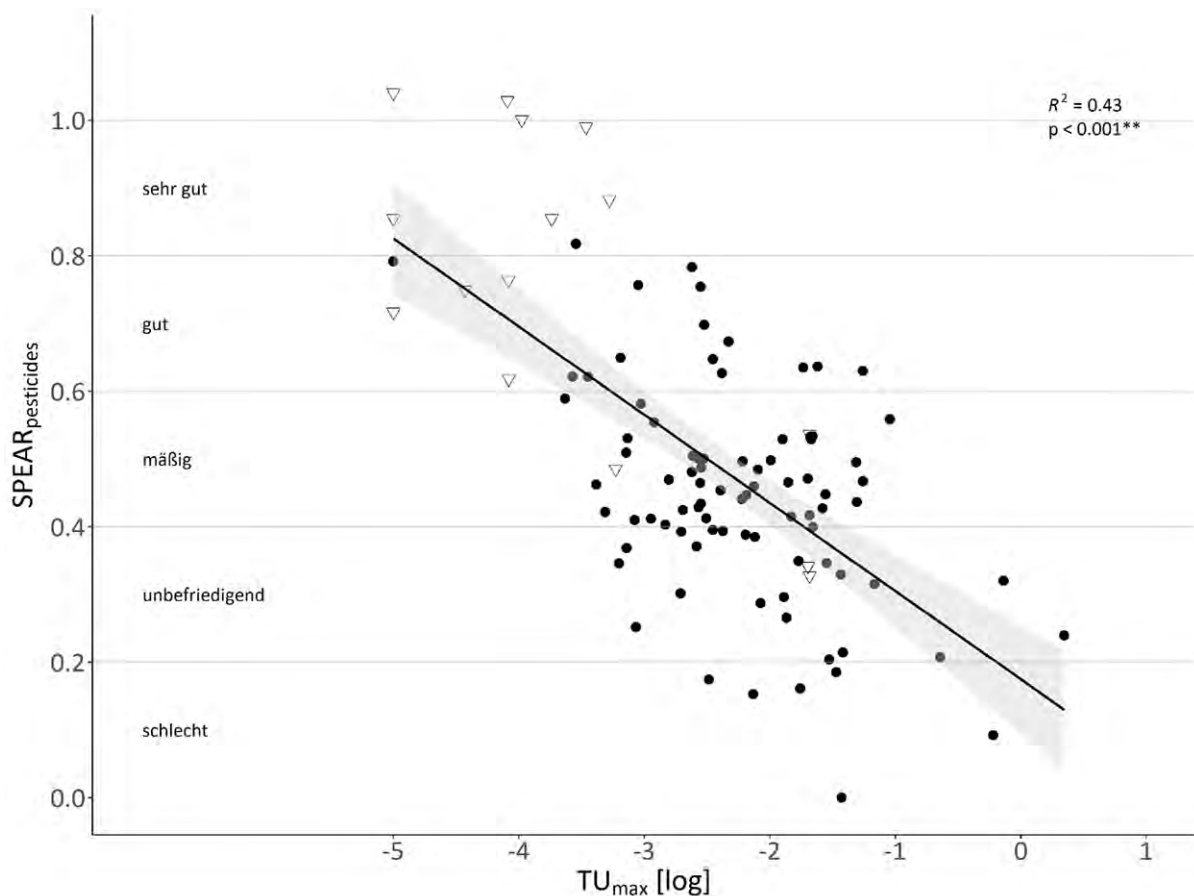
Für die folgenden Analysen wurden die biologischen Indikatoren, berechnet aus den MZB-Beprobungen im Juni 2018 und 2019, mit den Analysen aus dem PSM-Monitoring (Kapitel 2.5.1) verrechnet, da nur aus dieser Target-Analyse zum jetzigen Zeitpunkt der vollständige Datensatz aus den zwei Beprobungsjahren 2018 und 2019 vorliegt. Zur Effektbewertung werden im Folgenden nicht die Konzentrationen verwendet, sondern die Toxizität der Substanzen (Toxic Unit, TU, Kapitel 2.6) verwendet. Nach den Einzelanalysen (Kapitel 2.7.7) wurde für die PSM-Belastung der stärkste Zusammenhang mit der TU_{max} der Messstelle bestätigt. In die Analysen ging somit der maximale TU-Wert einer Messstelle ein, der im Beprobungszeitraum den

höchsten Wert zeigte. Nach Ausschluss einiger Messstellen aus nachvollziehbaren Gründen (siehe Kapitel 2.7.7) wurden in die Analysen 101 Messstellen (86 landwirtschaftlich und 15 nicht-landwirtschaftliche Messstellen) einbezogen.

3.2.1.1 PSM-Belastung anhand des $\text{SPEAR}_{\text{pesticides}}$ -Indikators

Die Toxizität der PSM-Belastung ist negativ mit dem $\text{SPEAR}_{\text{pesticides}}$ -Index korreliert (lineare Regression, $R^2=0,43$, $p < 0,001$, $n=101$ (Abbildung 59). Der Abbildung 59 ist die Einordnung der Messstellen in eine der fünf Zustandsklassen zu entnehmen (siehe Kapitel 2.7.2). Es liegen 83 % ($n=71$) der untersuchten landwirtschaftlichen Messstellen im „mäßigen“ bis „schlechten“ Bereich bezogen auf das Vorkommen der PSM-empfindlichen Arten.

Abbildung 59: Ökologische Wirkung der PSM-Belastung in Form des $\text{SPEAR}_{\text{pesticides}}$ -Index. Für die Auswertung wurden die 101 Messstellen herangezogen, an denen im Juni das Makrozoobenthos untersucht werden konnte (siehe Kapitel 2.7.7).



Der graue Bereich stellt das 95 % Konfidenzintervall der Regressionsgeraden dar. Dreiecke stellen nicht-landwirtschaftliche Messstellen, die gefüllten Punkte landwirtschaftliche Messstellen (> 20 % landwirtschaftlicher Anteil) dar. Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

Die Ausprägung des $\text{SPEAR}_{\text{pesticides}}$ -Index wurde, wie alle weiteren Indizes auch, gegenüber Querempfindlichkeiten zu weiteren Umweltstressoren und Stellencharakteristika analysiert (siehe Kapitel 2.1 und Kapitel 2.11). So zeigte eine multiple lineare Regression aller Umweltfaktoren, dass in abnehmender Bedeutung die Parameter PSM-Toxizität, die Gewässerstrukturgüte und Qualität des Haltesubstrates einen Einfluss auf den $\text{SPEAR}_{\text{pesticides}}$ -

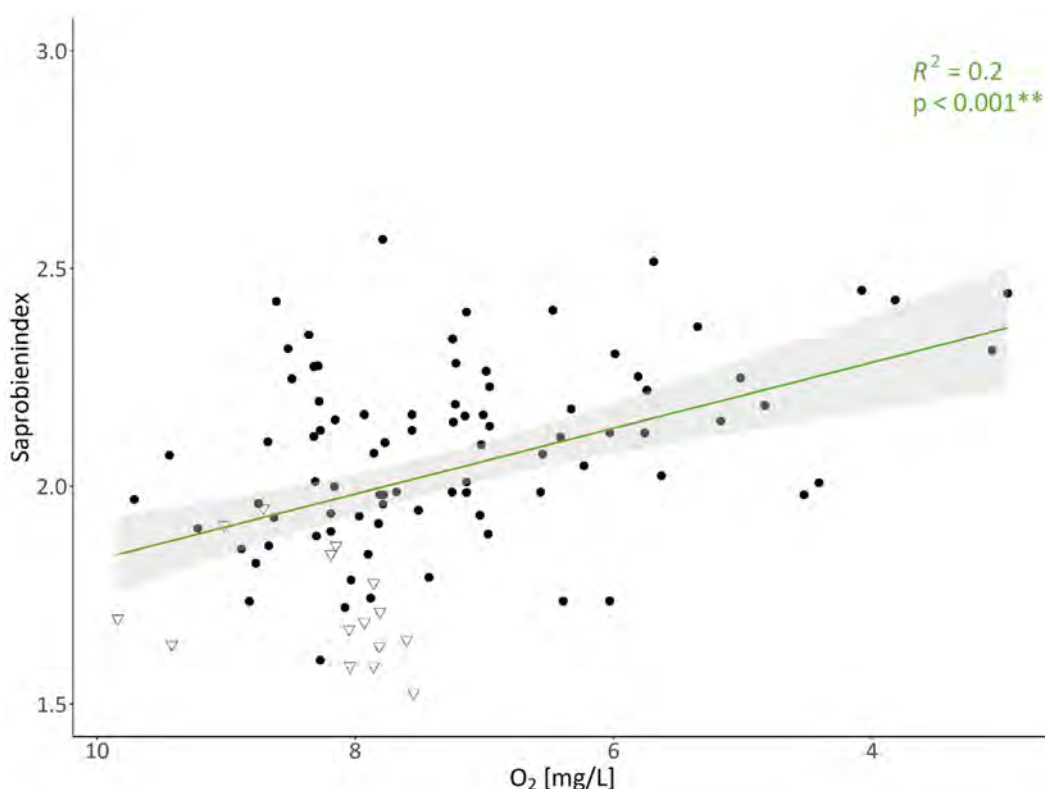
Index ausübt (multiple lineare Regression, Gesamtmodell: adjusted R^2 0,61, $p < 0,001$; TU_{\max} : $R^2=0,32$; Gewässerstrukturgüte: $R^2=0,13$; Haltesubstrat: $R^2=0,07$; $n=101$, Tabelle 15).

Weiterhin wurden in die Analysen die Ergebnisse der Screening-Analyse und somit die Toxizität der urbanen Substanzen berücksichtigt (Kapitel 3.1.5.1). Da bezüglich der Analysedaten nur Daten aus dem Jahr 2018 vorliegen, konnten für diese Analyse 61 Messstellen herangezogen werden. Für diesen reduzierten Datensatz für das Jahr 2018 konnte in der Gesamtanalyse der Einfluss urbaner Toxizität ausgeschlossen werden, da kein signifikanter Zusammenhang mit dem biologischen Indikator $SPEAR_{\text{pesticides}}$ statistisch ermittelt werden konnte.

3.2.1.2 Deutscher Saprobienindex

Die lineare Korrelation zwischen dem 25 %-Perzentil der Sauerstoffkonzentrationen und dem Deutschen Saprobienindex, ein Maß für die saprobielle Belastung der untersuchten Gewässer, zeigte einen positiven Zusammenhang (lineare Regression, $R^2=0,2$, $p < 0,001$, $n=100$, Abbildung 60).

Abbildung 60: Ökologische Wirkung von organischer Belastung, quantifiziert durch den Deutschen Saprobienindex, und Sauerstoffkonzentration. Die x-Achse zeigt das 25 %-Perzentil der gemessenen Sauerstoffkonzentrationen. Für die Auswertung wurden die 100 Messstellen herangezogen, an denen im Juni das Makrozoobenthos untersucht werden konnte (siehe Kapitel 2.7.7).



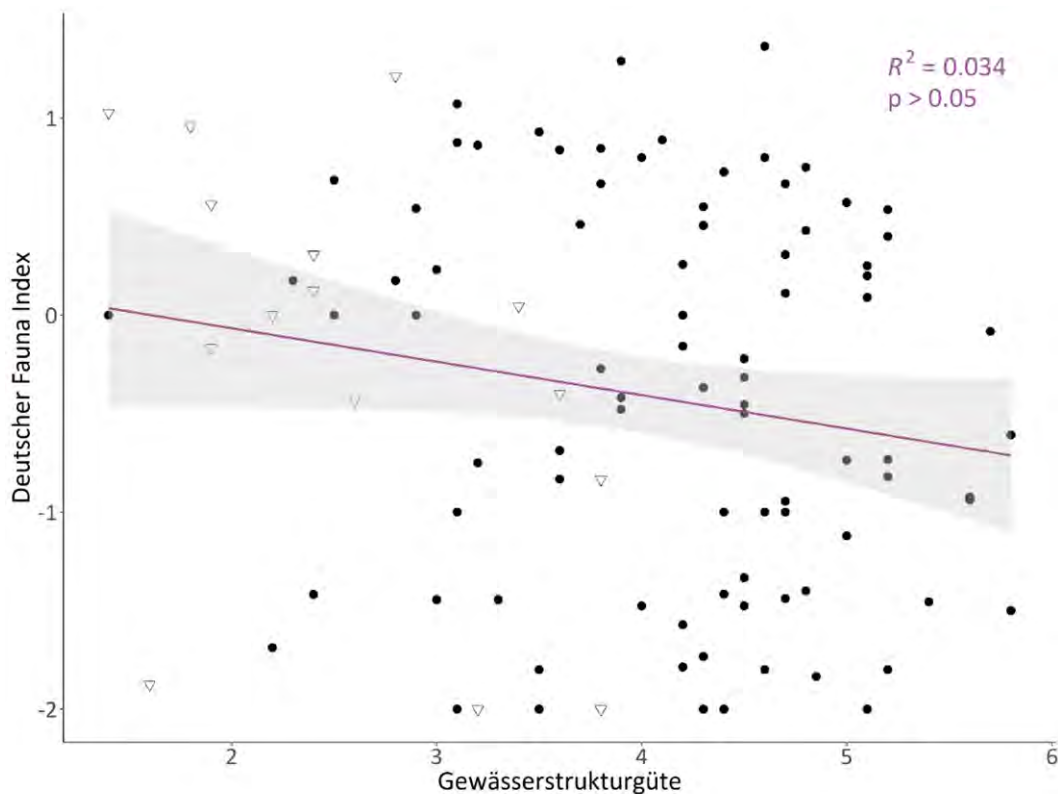
Der graue Bereich stellt das 99 % Konfidenzintervall der Regressionsgeraden dar. Dreiecke stellen nicht-landwirtschaftliche Messstellen, die gefüllten Punkte landwirtschaftliche Messstellen (> 20 % landwirtschaftlicher Anteil) dar. Weiterhin befand sich eine Messstelle 1,5 fach außerhalb des Interquartils und wurde somit als Ausreißer ausgeschlossen. Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

Zum Einem wird deutlich, dass niedrige minimale Sauerstoffkonzentrationen, deutlich unter 8 mg/L an den nicht-landwirtschaftlichen Messstellen nicht auftreten. Landwirtschaftliche Messstellen decken jedoch die gesamte Bandbreite der Sauerstoffgehalte ab. Weiterhin wird deutlich, dass mit Abnahme der 25 %-Perzentil-Sauerstoffkonzentration im Gewässer der Saprobienindex-Wert zunimmt (siehe dazu Kapitel 2.7.3). Einen stärkeren Zusammenhang als mit den Sauerstoffdefiziten zeigt der Saprobienindex jedoch mit der Toxizität durch PSM (TU_{\max}) (multiple lineare Regression, Gesamtmodell: $p < 0,001$, adjusted $R^2=0,45$; TU_{\max} : $R^2=0,11$; Sauerstoffdefizit: $R^2=0,2$; NH_4 : $R^2=0,09$; $n=100$, Tabelle 15 in Kapitel 3.2.1.5).

3.2.1.3 Deutscher Fauna-Index (D05)

Der Deutsche Fauna-Index nimmt an den untersuchten Gewässern Werte von -2 bis 1,3 an. Der Index, der die gewässerstrukturellen Defizite anzeigen soll, hat mit keinem der aufgenommenen Stressoren (siehe Kapitel 2.7.4) einen starken Zusammenhang gezeigt. Dies betrifft auch keinen der aufgenommenen strukturellen Faktoren. Hier war lediglich ein schwacher, signifikanter Trend zu erkennen (lineare Regression, $R^2=0,03$, $p > 0,05$, $n=101$, Abbildung 61). Ebenfalls die Korrelation mit der Konzentration des Gesamtposphors ergab einen schwachen Zusammenhang (multiple lineare Regression, adjusted $R^2=0,12$, $p < 0,05$; $n=101$, Tabelle 15). Die untersuchten Kleingewässer deckten eine Breite von -2 bis 1,3 ab, nur ein Viertel der möglichen Werte werden von den untersuchten Kleingewässern nicht abgedeckt. Trotz der Verteilung der Kleingewässer über fast alle Gewässerstrukturgüteklassen (siehe Kapitel 2.11) reagiert der Deutsche Fauna-Index somit kaum auf diesen Faktor.

Abbildung 61: Korrelation der Gewässerstrukturgüte der Messstellen mit den ökologischen Effekten, quantifiziert durch den Fauna-Index. Für die Auswertung wurden die 101 Messstellen, an denen im Juni das Makrozoobenthos untersucht werden konnten, herangezogen (siehe Kapitel 2.7.7).



Der graue Bereich stellt das 99 % Konfidenzintervall der Regressionsgeraden dar. Dreiecke stellen nicht-landwirtschaftliche Messstellen, die gefüllten Punkte landwirtschaftliche Messstellen (> 20 % landwirtschaftlicher Anteil) dar. Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

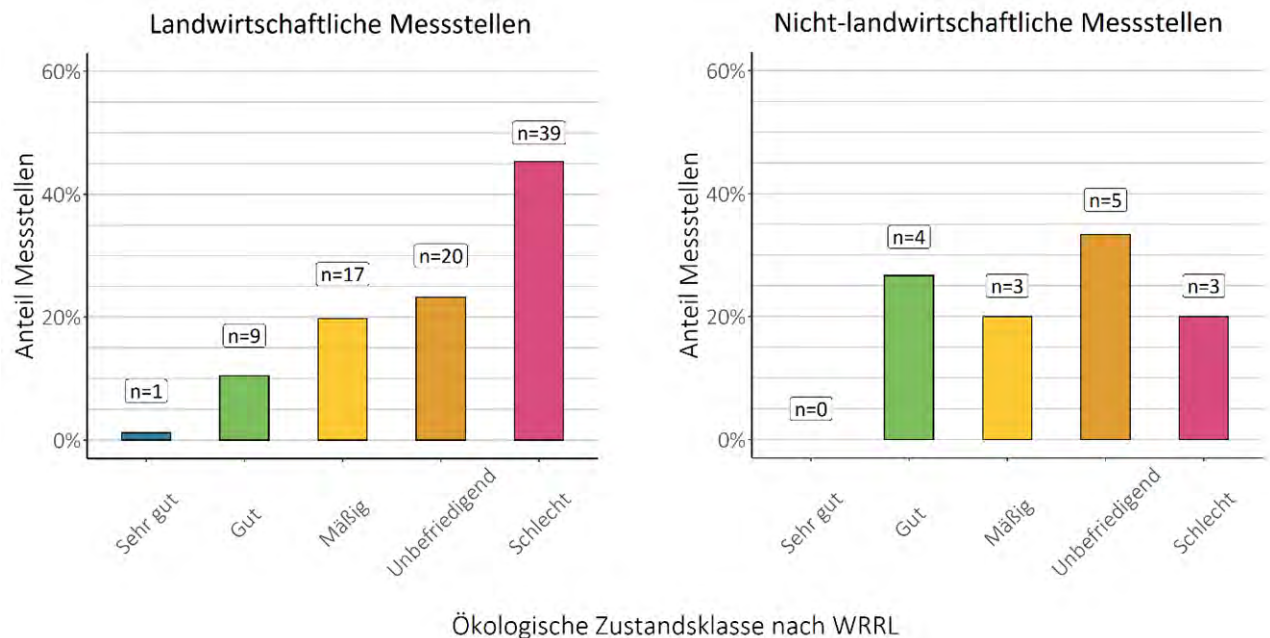
3.2.1.4 %EPT-Index

Der prozentuale Anteil der Ephemeroptera-, Plecoptera- und Trichoptera-Arten (%EPT) ist ein unspezifischer Index und reagiert auf gewässerstrukturelle Defizite, organische und insektizide Belastung, allgemeine Degradation und Versauerung (Meier et al. 2006). Der %EPT-Index wird bei einer multiplen linearen Regression signifikant durch die Toxizität durch PSM-Rückstände, der Gewässerstrukturgüte und der Fließgeschwindigkeit erklärt. Die erklärende Varianz dieses Gesamtmodells erreicht einen Wert von 0,6 (adjusted $R^2=0,6$, $p < 0,001$; $n=101$, Tabelle 15 in Kapitel 3.2.1.5). Durch die Toxizität von insektiziden PSM-Rückständen werden 0,15 der Varianz erklärt. Die Gewässerstrukturgüte kann 0,16, die mittlere Fließgeschwindigkeit 0,08, durch Ammonium 0,06 und Haltesubstrat 0,12 der Gesamtvarianz erklären (Tabelle 15).

3.2.1.5 Ökologischer Zustand gemäß WRRL

Die im Kleingewässermonitoring beprobten Fließgewässerabschnitte konnten in alle fünf ökologischen Zustandsklassen von „sehr gut“ (I) bis „schlecht“ (V) eingeordnet werden (siehe Kapitel 2.7.6). Die landwirtschaftlichen Messstellen ($n=86$) zeigen dabei eine Häufung im „schlechten“ Bereich, während die nicht-landwirtschaftlichen Messstellen ($n=15$) überwiegend im „guten“ bis „unbefriedigenden“ Bereich liegen (Abbildung 62). Insgesamt erreichen 88,4 % ($n=76$) der landwirtschaftlichen KgM-Kleingewässer einen nur „mäßigen“ bis „schlechten“ ökologischen Zustand. 45 % ($n=39$) der landwirtschaftlichen KgM-Kleingewässer befinden sich in der ökologischen Zustandsklasse „schlecht“, während im Statusbericht WRRL 2015 (BMUB/UBA 2016) der Großteil der untersuchten Kleingewässer dem mäßig bis unbefriedigenden Bereich zugeordnet wurden. Dies verdeutlicht, dass der in dieser Untersuchung erfasste ökologische Zustand der agrargeprägten Kleingewässer den bundesweiten Durchschnitt aller Oberflächengewässer unterschreitet. Im Vergleich zu den landwirtschaftlichen Messstellen liegt etwa ein Viertel ($n=4$) der nicht-landwirtschaftlichen Messstellen im „guten“ Bereich. Auch ein Großteil der nicht-landwirtschaftlichen Messstellen ($n=11$) erreicht einen maximal „mäßigen“ ökologischen Zustand. Die ökologische Zustandsklasse wird in der multiplen Korrelation signifikant durch die Parameter TU_{max} und Gewässerstrukturgüte erklärt (adjusted $R^2=0,17$, $p < 0,001$; $n=101$, Tabelle 15). Somit zeigt sich, dass sowohl eine schlechtere Gewässerstrukturgüte als auch die PSM-Belastung eines Kleingewässers die ökologische Zustandsklasse verschlechtert.

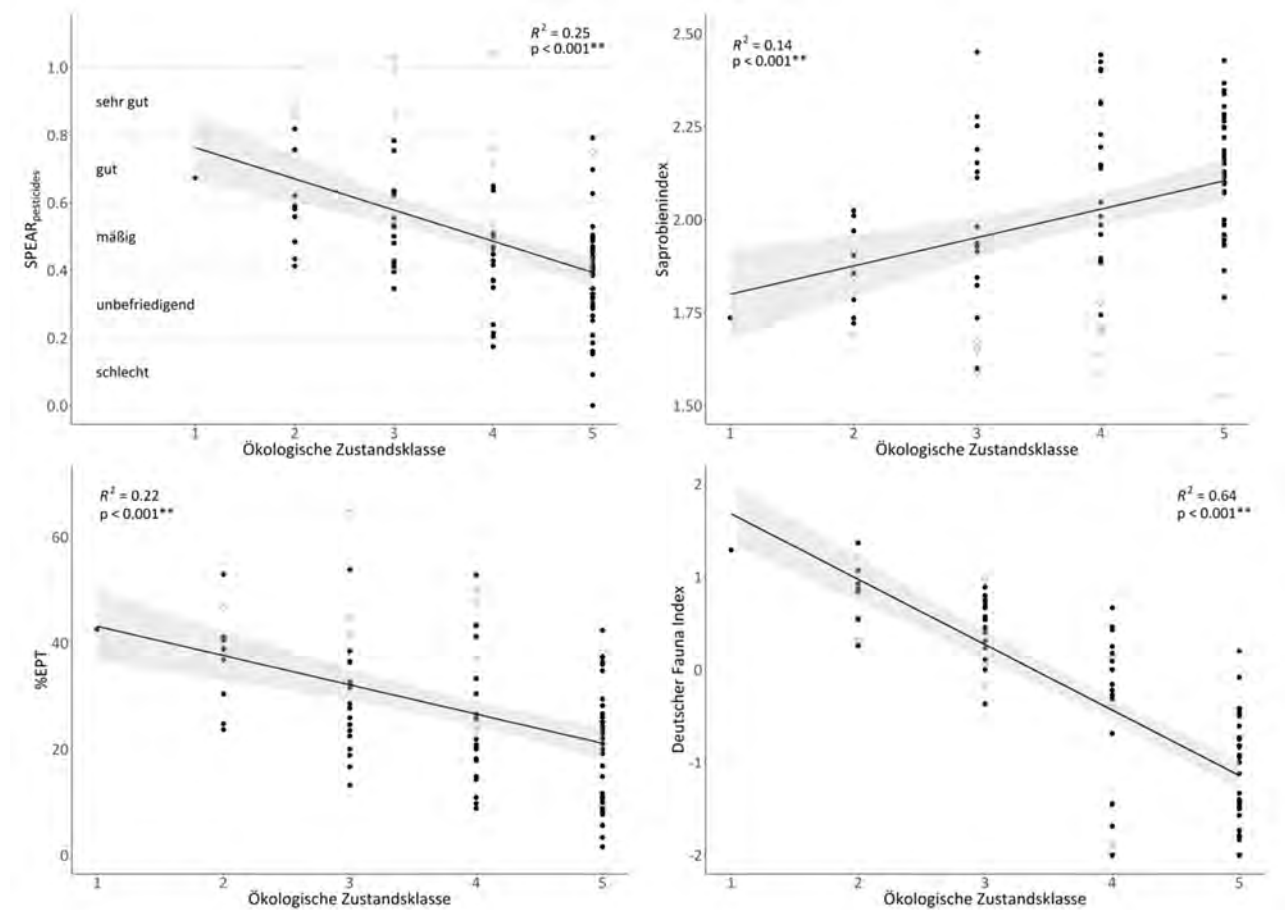
Abbildung 62: Verteilung der ökologischen Zustandsklassen der nicht-landwirtschaftlichen Messstellen (rechts) und landwirtschaftliche Messstellen (> 20 % landwirtschaftlicher Anteil; links). Einteilung in fünf Zustandsklassen von sehr gut (I) bis schlecht (V). Für die Auswertung wurden die 101 Messstellen herangezogen, an denen im Juni das Makrozoobenthos genommen wurde (siehe Kapitel 2.7.7).



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

Werden die Einordnung der ökologischen Zustandsklassen der untersuchten Gewässer mit den Einteilungen durch den Indikator $SPEAR_{pesticides}$ verglichen (siehe Abbildung 59 in Kapitel 3.2.1.1), zeigen sich Abweichungen. Um die unterschiedlichen Einteilungen einordnen zu können, wurden die Ergebnisse der ökologischen Bewertungen des $SPEAR_{pesticides}$, %EPT, Deutschen Saprobienindex und Deutschen Fauna-Index mit der ökologischen Zustandsklasse korreliert. Dieser Vergleich zeigt in einer linearen Regression den stärksten Zusammenhang zwischen dem Fauna-Index und der ökologischen Zustandsklasse (adjusted $R^2=0,64$, $p < 0,001$, Abbildung 63). $SPEAR_{pesticides}$, Saprobien- und Fauna-Index zeigen einen schwächeren Zusammenhang ($SPEAR_{pesticides}$: adjusted $R^2=0,25$, $p < 0,001$; %EPT: adjusted $R^2=0,22$, $p < 0,001$; Deutscher Saprobienindex: adjusted $R^2=0,14$, $p < 0,001$; Abbildung 63). Der stark negative Zusammenhang zwischen dem Deutschen Fauna-Index und der ökologischen Zustandsklasse kann darauf zurückgeführt werden, dass der Fauna-Index in das multimetrische Modul „allgemeine Degradation“ mit einer Gewichtung von 50 % eingeht (Meier et al. 2006) und der Deutsche Fauna-Index unter anderem strukturelle Defizite anzeigen soll. Obwohl das Modul „allgemeine Degradation“ nur eins von zwei bzw. drei Modulen (Gewässertypabhängig) darstellt, die die ökologischen Zustandsklasse bestimmen, scheint somit der Deutsche Fauna-Index einen dominanten Einfluss auf das Gesamtergebnis der ökologischen Zustandsklasse zu haben (Abbildung 63). In der vorliegenden Untersuchung konnte gezeigt werden, dass der Deutsche Fauna-Index mit keinem abiotischen Faktor stark korreliert (Kapitel 3.2.1.3). Somit erscheint eine starke Beeinflussung des Deutschen Fauna-Index auf eine allgemeine Gewässerbewertung nicht sinnvoll, da somit die Bedeutung eines Stressors für die gesamte Bewertung überbetont wird.

Abbildung 63: Zusammenhang zwischen der ökologischen Zustandsklasse und den biologischen Indikatoren $SPEAR_{pesticides}$, Saprobienindex, %EPT und Fauna-Index. Für die Auswertung wurden die 101 Messstellen herangezogen (Ausnahme: Saprobienindex, n=100), an denen im Juni das Makrozoobenthos genommen wurde (siehe Kapitel 2.7.7).



Der graue Bereich stellt das 99 % Konfidenzintervall der Regressionsgeraden dar. Dreiecke stellen nicht-landwirtschaftliche Messstellen, die gefüllten Punkte landwirtschaftliche Messstellen (> 20 % landwirtschaftlicher Anteil) dar. Beim Saprobienindex befand sich eine Messstelle 1,5 fach außerhalb des Interquartils und wurde somit als Ausreißer aus den Analysen ausgeschlossen. Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

Die Beziehung zwischen Ökologischer Zustand nach WRRL und $SPEAR_{pesticides}$ zeigt, dass in mehreren Fließgewässerabschnitten der gute ökologische Zustand erreicht ist, SPEAR aber eine nur mäßige Bewertung aufweist. Dies gilt auch andersherum, so dass der Ökologische Zustand nur mäßig bis schlecht ausfällt, während $SPEAR_{pesticides}$ einen guten oder gar sehr guten Zustand indiziert. Dies ist einerseits in der Spezifität des $SPEAR_{pesticides}$ Indikators begründet, der im Gegensatz zum Ökologischen Zustand nur auf PSM-Stress reagieren soll und damit keine anderen, die Ökologie beeinträchtigenden Faktoren abbildet. Andererseits ist dies auch ein Anzeichen dafür, dass der Ökologische Zustand nach WRRL zumindest für die untersuchten Ökosysteme der kleinen Fließgewässer nicht geeignet ist, den relevanten Einflussfaktor PSM-Stress angemessen zu indizieren.

Tabelle 15: Überblick über die Querempfindlichkeiten der untersuchten Indizes und deren erklärende Varianz in einer multiplen linearen Regression. Für die Auswertung wurden 101 Messstellen (Ausnahme Saprobienindex = 100) herangezogen (siehe Kapitel 2.7.7). Das Auftreten mehrerer Stressoren im Freiland ist entscheidend für das Erklären der Effekte auf Artengemeinschaften. Bei den KgM-Messstellen dominiert jedoch der Einfluss der PSM. Die Sterne geben das Signifikanzniveau an (*: $0.05 \geq p > 0.01$; **: $0.01 \geq p > 0.001$; *: $p \leq 0.001$). Die Plus- und Minuszeichen in Klammern geben den positiven bzw. negativen Zusammenhang zwischen dem jeweiligen Parameter und dem biologischen Endpunkt an.**

	SPEAR _{pesticides}	Deutscher Saprobienindex	%EPT	Deutscher Fauna-Index	Ökologische Zustandsklasse
Gesamtmodell (adjusted R ²)	0,61***	0,45***	0,6***	0,05**	0,17***
TU _{max}	0,32*** (-)	0,11*** (-)	0,15*** (-)	/	0,07* (-)
Sauerstoffkonzentration	/	0,2*** (+)	/	/	/
Gewässerstrukturgüte	0,13*** (-)	0,1*(-)	0,16*** (-)	/	0,1*** (-)
Fließgeschwindigkeit	/	/	0,08*** (-)	/	/
Haltesubstrat	0,07* (-)	/	0,12*** (-)	/	/
NH ₄	/	0,09**(-)	0,06***(-)	/	/

Statistische Auswertungen, die der multiplen linearen Regressionen vorgegangen sind befinden sich in Anhang A.11.

3.2.2 Effekt-basiertes Monitoring mittels adaptierter miniaturisierter Biotests

Die Extrakte der verschiedenen Wasserproben aus dem Jahr 2018 wurden in den drei Biotests Alge, Daphnie und Fischembryo untersucht (Kapitel 2.8). Im Jahr 2018 wurden mittels des automatischen Probennehmers (Kapitel 2.4.1) 74 Regenerereignisproben gesammelt und dem UFZ-Department Bioanalytische Ökotoxikologie zur Analyse übergeben. Weiterhin konnten 93 Schöpfproben getestet werden. Dadurch standen maximal 167 Proben für jeden Biotest (inklusive Negativkontrollen bzw. „Blank“-Kontrollen) zur Verfügung. Da die Regenerereignisproben höhere Belastungen mit PSM erwarten ließen, sind alle folgenden Analysen mit dem Daphnien- und Fischembryotest nur mit diesen Proben geplant und durchgeführt worden. Aufgrund der extrem geringen Volumina, die im adaptierten Algentest (siehe unten) ausreichten, wurden hier auch Extrakte von Schöpfproben untersucht. Da die Analyse der ereignisbezogenen Proben Vorrang hatte (siehe Kapitel 2.8), werden hier diese Daten bevorzugt dargestellt. Alle Proben wurden um den Faktor 1000 angereichert (Relative Enrichment Factor bzw. REF 1000). Sie wurden biotestabhängig auf einen relativen Anreicherungsfaktor von höchstens 200 (REF200) bei Algen, bzw. REF50 bei Daphnien und Fischembryonen verdünnt und auf ihre Toxizität in den drei Biotests untersucht.

Wie in Kapitel 2.8 beschrieben, wurden die drei Biotests aus technischen Gründen unterschiedlich analysiert. Im Algentest konnten die Volumina so weit verringert werden, dass mit einem einzigen Analysedurchgang eine komplette Dosis-Wirkungskurve ermittelt werden konnte. Beim Daphnien- und Fischeitest wurden im ersten Durchgang zwei Verdünnungen

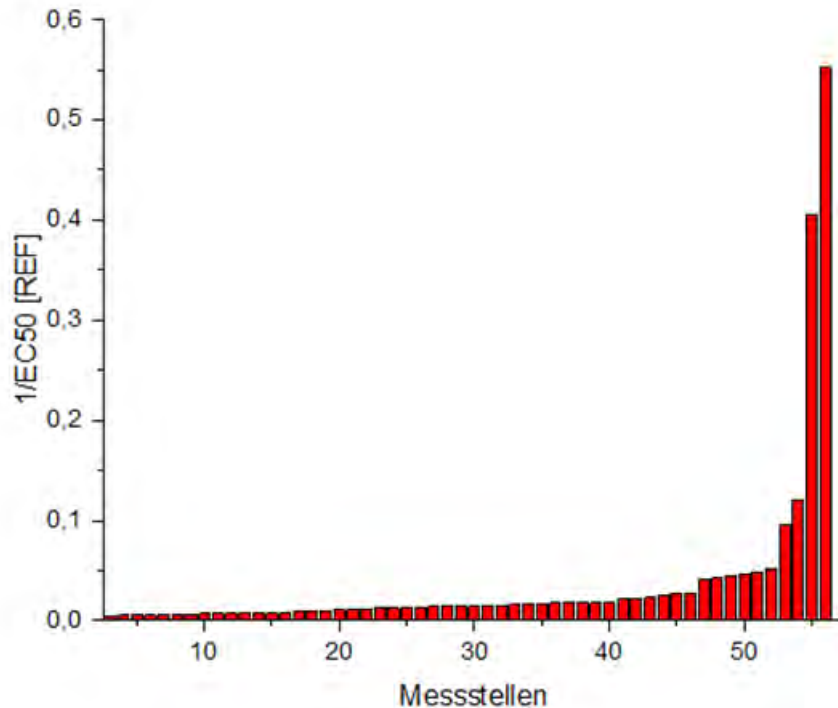
untersucht. Dieses Screening reichte aber in den meisten Fällen bereits aus, um ökotoxikologisch auffällige von weniger auffälligen Kleingewässern zu unterscheiden, was ein wichtiges Ziel dieser ersten Untersuchung war. Eine Auffälligkeit wurde in diesem Fall definiert als eine 50 % - Hemmung bei Algen bzw. einen 50 %-Effekt im Daphnien- oder Fischembryotest, wenn diese Effekte zum Beispiel bei Konzentrationen von geringer Anreicherung sichtbar waren (z. B. bei REF < 20) oder sehr schnell eintraten (z. B. eine sichtbar bzw. deutliche Immobilisierungsrate im Daphnientests oder letaler Effekte im Fischembryotest bereits nach 24h). Da beim Kleingewässermonitoring von einer besonders durch PSM gesteuerten Ökotoxizität auszugehen ist, ist ein Vergleich mit anderen Studien und Effekten schwer, da hier häufig Kläranlagenproben oder größere Flüsse untersucht wurden, die eine andere Belastung auch durch anderen Substanzgruppen vorwiesen (Pharmaka, Industriechemikalien).

Der chronische Algentest wurde wie in Kapitel 2.8 beschrieben angepasst und durchgeführt. Die Daten bzw. Ergebnisse aller drei Biotests basieren auf Analysen der gleichen Proben. Da beim Daphnien- und Fischembryotest überwiegend zwei Verdünnungen (z. B. REF25 und REF50) untersucht wurden, ist im Gegensatz zum Algentest keine komplette Dosis-Wirkungskurve nach dem ersten Testdurchgang vorhanden. Um die drei Tests trotzdem vergleichen zu können, werden die Algendaten aber in einer anderen Darstellungsweise gezeigt. Dabei wurde der reziproke Wert des EC₅₀-Wertes im Algentest den Messstellen gegenübergestellt.

Algentest (*Scenedesmus vacuolatus*)

Mit dem diagnostischen Algentest wurden 56 Extrakte der ereignisgesteuerten Probenahme im Zeitraum von 14.04.2018 bis 10.06.2018 von 34 Kleingewässern analysiert. 54 der 56 Extrakte zeigten eine 50 %-ige Hemmung der gemittelten Beobachtungsgrößen (hier Fluoreszenzhemmung als Maß der Wachstumsrate der Algen) unter dem maximalen relativen Anreicherungsfaktor von 200. Bei vier Proben wurde ein EC₅₀-Wert kleiner als REF10,5 (relativer Anreicherungsfaktor) ermittelt (Abbildung 64). Bei diesen Proben ist zu erwarten, dass der Anteil an spezifisch wirkenden Herbiziden besonders hoch ist.

Abbildung 64: Reihung der 56 untersuchten Extrakte nach ihrer relativen Effektstärke im chronischen Algentest (Mittelung aller Beobachtungsgrößen aus dem Test). Es sind nur Daten aus 2018 enthalten.

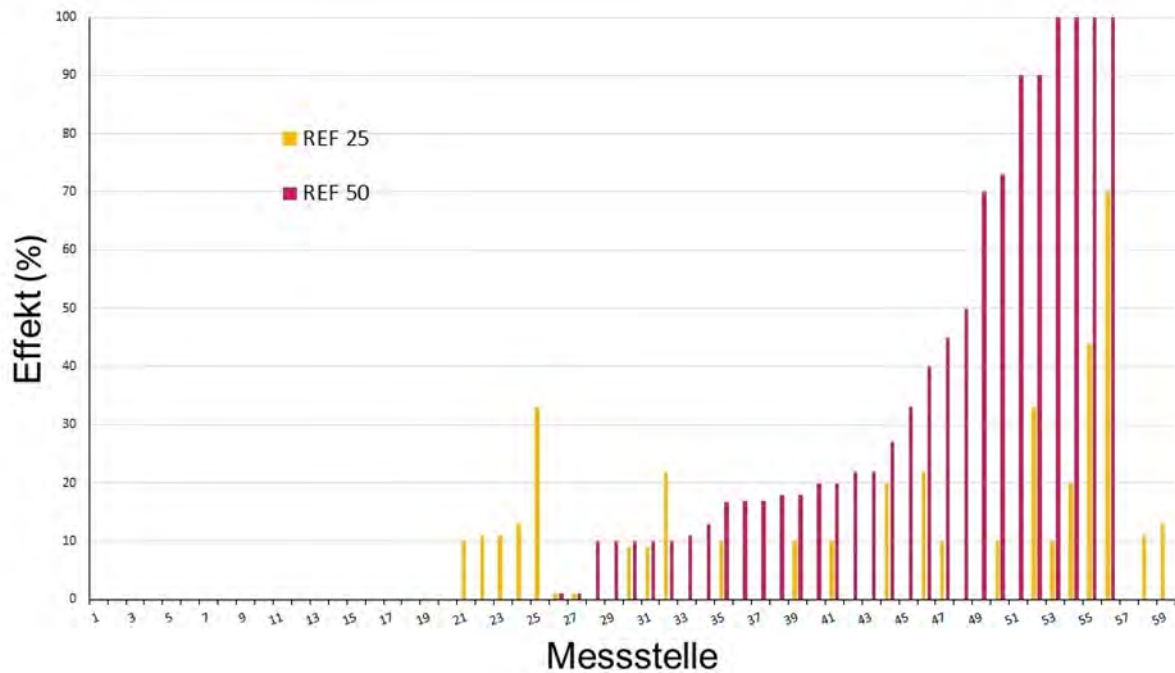


Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

Daphnientest (*Daphnia magna*)

Im Daphnientest konnte mit 59 Ereignisproben eine ähnlich hohe Anzahl an Proben wie beim Algentest analysiert werden. Zur Identifikation auffälliger Proben (d. h. z. B. Immobilisierung von mehr als 20 % der Daphnien im Vergleich zur Negativkontrolle, einer hohen Immobilisierung innerhalb der ersten 24 h der Exposition oder von gering angereicherten Proben) reichte der Vergleich der Toxizität mit den Anreicherungs-faktoren von REF25 und REF50 aus (Abbildung 65). Ungefähr 30 % aller untersuchten Proben zeigten bei einem REF von 50 (max. Anreicherungs-faktor bei Daphnien) eine Immobilisierung von über 20 % im Vergleich zur Negativkontrolle an. Die restlichen Proben waren bei diesem Anreicherungs-faktor unauffällig (< 20 % Effekt bei REF50). Bei dem geringeren REF von 25 konnte bei ca. 10 % der Proben eine höhere Immobilisierung im Vergleich zu den Negativkontrollen beobachtet werden. Im Vergleich zu den Algentests (Abbildung 64) wurde also statt knapp 95 % (54 von 56 Proben) „nur“ ca. 30 % der Proben (20 von 59 Proben) als auffällig toxisch identifiziert. Eine Hypothese (die allein durch die Biotests begründet wäre) wäre, dass die untersuchten KgM-Proben mit größeren Anteilen an Herbiziden als an neurotoxisch wirkenden Stoffen belastet waren, die die Immobilisierung der Daphnien hervorrief. Allerdings gilt dies nur unter der Annahme, dass nicht auch narkotisch wirkende Substanzen zu den Toxizitäten beigetragen haben.

Abbildung 65: Analyseergebnisse der Proben aus 2018, Reihung der Effektstärke der Proben im Daphnientest bei einem REF von 25 und 50.

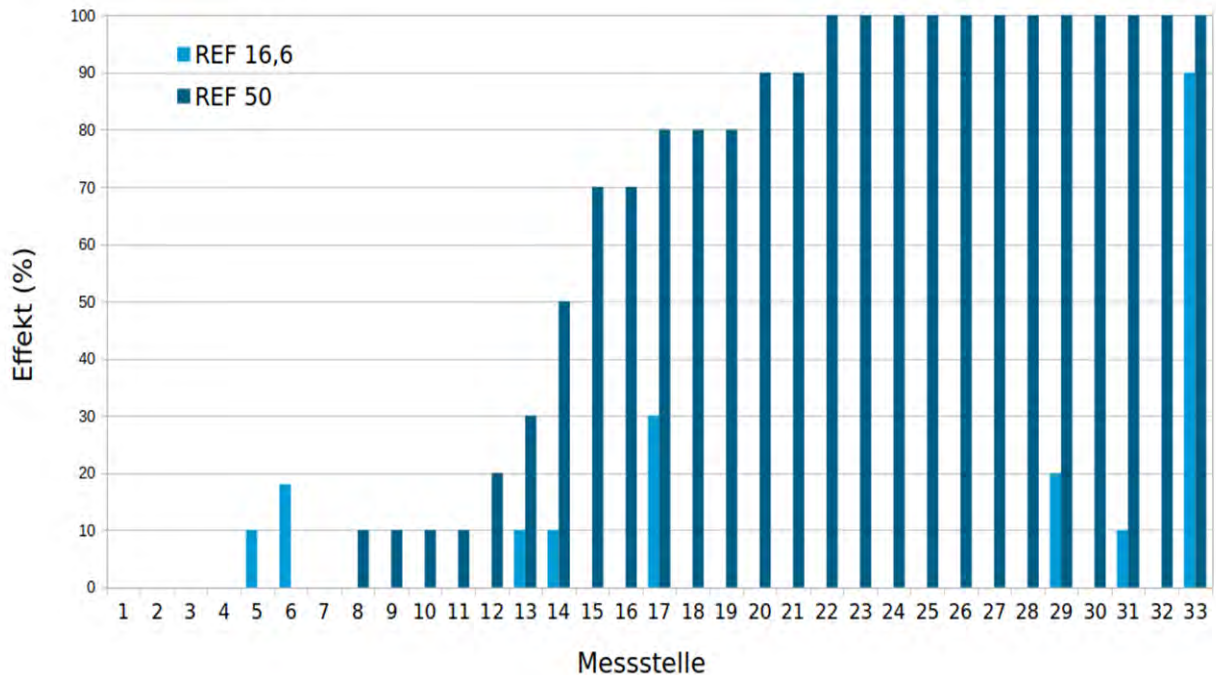


Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

Fischembryotest (*Danio rerio*)

Ebenfalls aus technischen Gründen konnten nur für 33 der Proben aus dem Jahr 2018 ein Screening mit dem Fischembryotest durchgeführt werden. In der folgenden Abbildung 66 sind die Ergebnisse dargestellt. Zu erkennen ist, dass im Gegensatz zum Daphnientest ca. 2/3 der Proben toxische Effekte (im Sinne der klassischen letalen und subletalen Endpunkte in diesem Test über 96 h Exposition) bereits bei einer relativen Anreicherung von 50 (REF50: dunkelblaue Balken) im Vergleich zur Negativkontrolle zeigen. Die Hälfte der 33 untersuchten Proben zeigt eine wesentlich höhere Toxizität von über 80 % nach einer 96-stündigen Exposition. Zwei der 33 Proben zeigen eine Toxizität von über 20 % bereits bei einem REF von 16,6 (hellblaue Balken). Im Gegensatz zum Daphnientest werden hier also wesentlich mehr Gewässer identifiziert, die auffällig hohe akute Effekte im Fischembryotest zeigen. Das deutet auf eine weniger spezifische Antwort oder auf eine höhere Sensitivität der Fischembryonen im Gegensatz zu den Daphnien und zu einer ähnlich hohen Sensitivität wie die Algen hin.

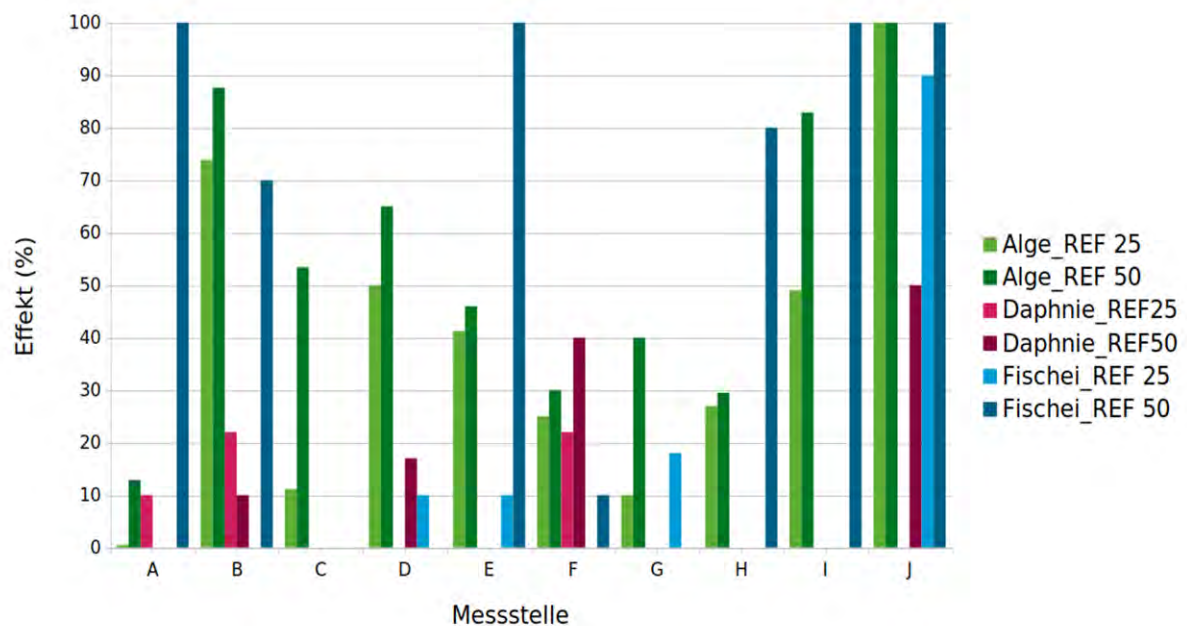
Abbildung 66: Analysedaten von Wasserextraktproben aus 2018 im Fischembryotest, drei Verdünnungen (REF 16,6 und 50), Reihung der Proben nach Effektstärke im Fischembryotest.



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

Im Anschluss wurden Ergebnisse aller drei Biotests in zehn Proben verglichen (Abbildung 67). Aus technischen Gründen konnten hier nicht mehr Proben verglichen werden (Mangel an Extrakt für eine vergleichende Untersuchung mit allen drei Biotests). Ausgangspunkt war die Frage, ob und wie stark die drei Biotests auf dieselbe Probe reagieren und sich eventuell für eine einfache und schnelle Differentialdiagnose eignen.

Abbildung 67: Vergleich der Effekte von 10 unterschiedlichen Wasserextraktproben auf die drei Biotests Alge, Daphnie und Fischembryo. Es sind nur Daten aus dem Jahr 2018 enthalten.



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

In Bezug auf die Effekte im Algentest erkennt man, dass z. B. die Proben B und J sehr hohe, die Probe A dagegen keinerlei Effekte zeigte (Abbildung 67). Im Fischembryotest waren die Proben A, B, E, H, I, J besonders auffällig. Alle anderen Proben zeigten dagegen kaum Effekte im akuten Fischembryotest. Beim Daphnientest waren bei den zwei Verdünnungen mit dem REF von 25 und 50 nur die Proben F und J etwas auffällig (Effekt bzw. Immobilisierung von max. 40 -50 %). Es war also nicht so, dass dieselben Proben bei allen drei Biotests immer auffällige toxische Effekte zeigten. Generell zeigte jede Probe ein individuelles Muster an Toxizität. Allein die Probe J zeigte bei allen drei Biotests hohe Toxizitäten bei REF50 oder geringer. Anhand dieser Daten zeigt sich die Möglichkeit, die drei miniaturisierten Biotests zur Differentialdiagnose zu nutzen und z. B. bei der Suche nach Herbiziden die Probe C für eine nähere chemische Analytik auszuwählen, oder bei der Probe F und J nach Insektiziden zu suchen.

Zusammenfassung des effekt-basierten Monitorings

Aufgrund der vorliegenden Daten kann eine der Fragen dieses Teilprojektes: „Führen ereignis-basierte Proben aus Kleingewässern zu erhöhten biologischen Effekten?“ (Kapitel 2.8) klar bejaht werden. Die standardisierten Biotests konnten soweit angepasst werden, dass sie sich für ein Monitoring in der Fläche mit einer hohen Zahl an Proben sehr gut eignen. Insgesamt waren ca. 20 % aller untersuchten Proben sehr auffällig in allen oder in einigen Biotests, d. h. schon bei sehr geringen Anreicherungen (REFs) von unter 10 wurden zum Teil hohe akut-toxische Effekte (von wesentlich größer als 20 % im Vergleich zur Kontrolle) beobachtet. Eine Differenzierung auf der Effektebene dieser Biotests von Gewässern ist damit durchführbar und ermöglicht damit ein differenziertes Monitoring bei dem diejenigen Proben bzw. Probestellen oder Gewässer ausgesucht werden, die im biologischen Monitoring auffällig waren. Nochmal besonders darauf hinzuweisen ist, dass die oben beschriebenen Effekte in den drei Biotests alle bei einer sehr geringen Anreicherung der Wasserproben von nur einem Faktor 25 (REF25) bis maximal REF50

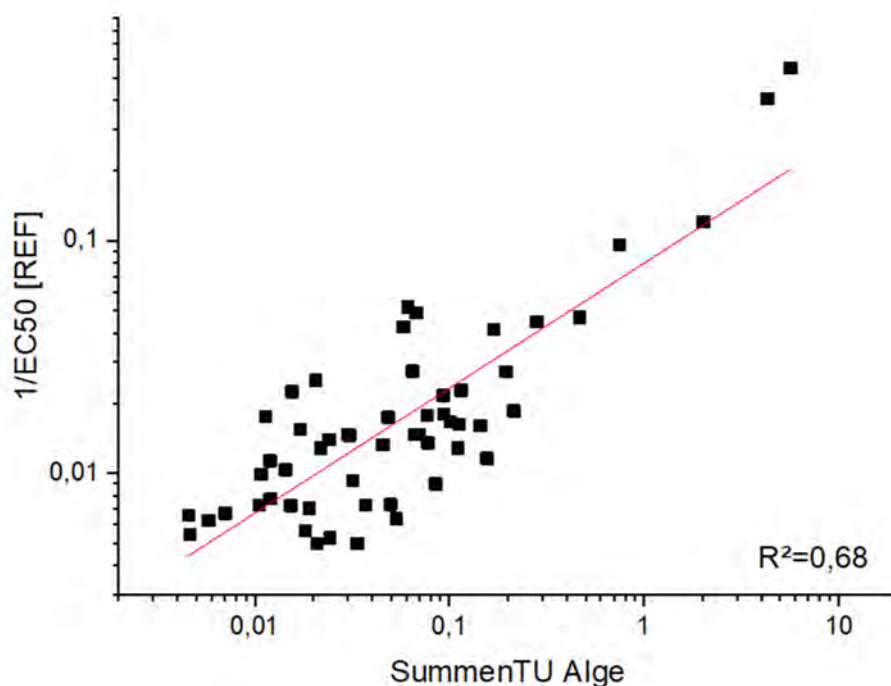
beobachtbar waren. Auch dass diese geringe Anreicherung ausreichte, innerhalb der kurzen Expositionszeit von 24 h (Algen), 48 h (Daphnien) und 96 h (Fischembryonen) sichtbare Effekte in den Biotests hervorzurufen, zeigt die hohe Toxizität der untersuchten Wasserproben an. Die Analyse von Schöpfproben ergab im Allgemeinen geringere Toxizitäten und korreliert damit mit den Daten der chemischen Analytik, die auch in diesen Proben im Allgemeinen weniger Stoffe nachwies.

Der Abgleich der beobachteten Toxizitäten in den Biotests mit den Daten der chemischen Analytik bzw. den Konzentrationen der gemessenen Substanzen kann dazu genutzt werden, diejenigen Stoffe oder Stoffgruppen zu identifizieren, die den größten Anteil an den Toxizitäten haben können. Eine Veröffentlichung in der dieser Zusammenhang beschrieben wird, ist zum Zeitpunkt des Berichtes in Bearbeitung. Dies wäre eine mögliche Ergänzung zum Ansatz des TU_{max} , wie er oben bereits beschrieben wurde. Beispielhaft für die Nutzung des TU Ansatzes sind hierfür im folgenden Kapitel die Ergebnisse des Algentests dargestellt.

3.2.2.1 Effekt-basiertes Monitoring mittels diagnostischem Algentest

Nach chemischer Analytik der Pflanzenschutzmittel in den Extrakten wurden für jeden Standort die Toxic Units bestimmt (siehe Kapitel 2.6). Abbildung 68 zeigt einen positiven Zusammenhang der kalkulierten potentiellen Summentoxizität der Extrakte (TU_{sum}) und der experimentell ermittelten Toxizität im Algentest und damit die Eignung des Effekt-basierten Monitorings ($R^2=0,68$, basierend auf dem diagnostischen Algentest, Kapitel 2.8), das toxische Potential der Standort-spezifischen Extrakte zu ermitteln.

Abbildung 68: Abhängigkeit der experimentell ermittelten Algentoxizität von TU_{sum} (SummenTU Alge) der Extrakte aus 2018. REF steht für den relativen Anreicherungsfaktor (relative enrichment factor).



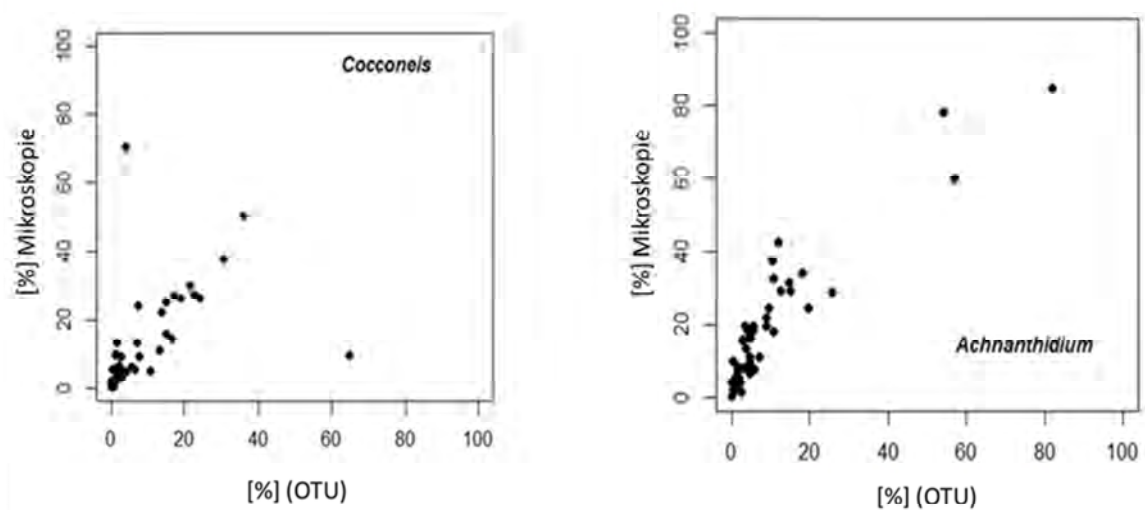
Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

3.2.3 Photoautotrophe Gemeinschaft

3.2.3.1 Charakterisierung der Diatomeengemeinschaft

Für 2018 wurde die Artenzusammensetzung der Diatomeengemeinschaft mit zwei Methoden ermittelt, der klassischen Mikroskopie präparierter Diatomeenschalen und einer genetischen Methode, dem Metabarcoding (Kapitel 2.9). Abbildung 69 zeigt exemplarisch für zwei Gattungen eine gute quantitative Übereinstimmung der Methoden, sodass die Analyse des gesamten Datensatzes der benthischen Diatomeengemeinschaft auf das Metabarcoding beschränkt wurde.

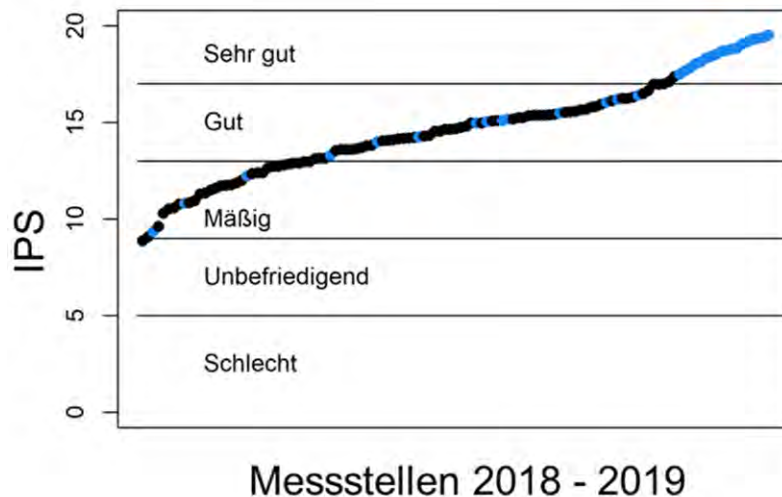
Abbildung 69: Vergleich der Abundanzen exemplarisch ausgewählter Gattungen (*Cocconeis* und *Achnanthydium*) zwischen der mikroskopischen Analyse und den operational taxonomic units (OTUs) des Metabarcodings für die Proben 2018 (n=51).



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

Die DNA-Analyse des Metabarcodings resultiert in sogenannten operational taxonomic units (OTUs), die als Gruppen von Individuen mit gleicher Gensequenz verstanden werden können. Im vorliegenden Fall können sie als Stellvertreter der taxonomischen Arten gewertet werden. Daher wurden, basierend auf der taxonomischen Analyse der OTUs, Bewertungsindices berechnet, die klassisch aus Artenerhebungen nach mikroskopischer Analyse berechnet werden und für die Statusklassifizierung der WRRL genutzt werden können. Diese wurden mit Hilfe der Auswertesoftware Omnidia 6.0 ermittelt. Für 148 Proben der Probenahme 2018/2019, für die eine Auswertung möglich war, wurde der IPS errechnet (Abbildung 70). Der IPS (Index of pollution sensitivity, Cemagref und Omnidia 1982-1991) indiziert eine generelle Degradation des Untersuchungsgewässers, gibt aber keine Auskunft über die ursächliche Belastung. Bei 70 % der Probestellen wurde ein „guter“ bis „sehr guter“ Zustand ermittelt, bei 30 % wurde ein „mäßiger“ bis „unbefriedigender Zustand“ festgestellt. Über 50 % der Diatomeengemeinschaften von nicht-landwirtschaftlichen Messstellen zeigten eine gute Wasserqualität an. Auf eine Ableitung des ökologischen Zustandes nach WRRL wurde verzichtet, da die geomorphologische Einteilung der Gewässer nach WRRL nicht zutreffend ist.

Abbildung 70: Gewässerklassifizierung der Messstellen basierend auf dem Index of pollution sensitivity (IPS) für die Proben 2018 und 2019. Die Einteilung basiert auf der genetischen Analyse (OTUs) der Diatomeengemeinschaft. Blaue Datenpunkte zeigen die nicht-landwirtschaftlichen Messstellen (> 20 % landwirtschaftlicher Anteil).



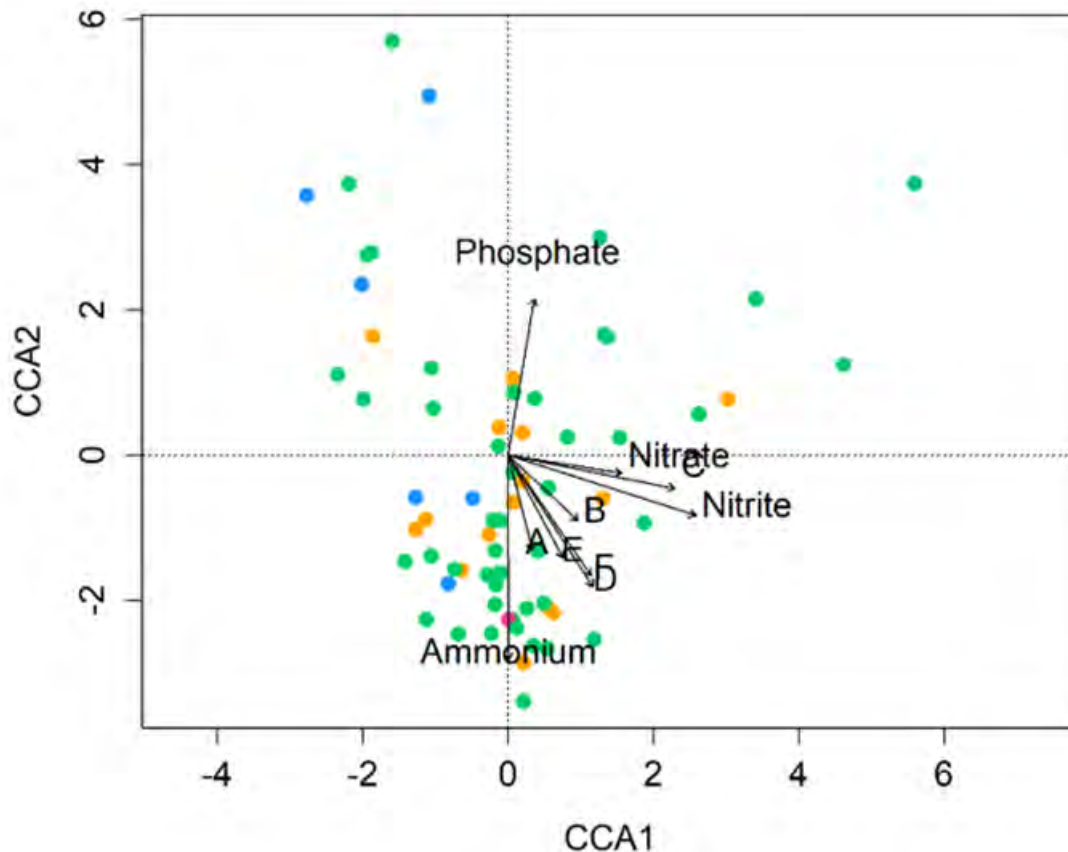
Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

3.2.3.2 Multivariate Analyse der PSM-Einflüsse im Kontext multipler Stressoren

Der Einfluss der PSM auf die Diatomeengemeinschaft wurde durch multivariate statistische Methoden (Korrespondenzanalyse) ermittelt. Die Berechnung des $SPEAR_{Herbizides}$ (Wood et al. 2019) zeigte keine zufriedenstellenden Ergebnisse, da nur wenige der detektierten Arten im vorliegenden Datensatz in die Berechnung des $SPEAR_{Herbizides}$ eingehen. Dies könnte unter anderem darauf zurückzuführen sein, dass bei der Entwicklung des Index australische Datensätze zu Grunde gelegt wurden und zeigt die Notwendigkeit, einen für europäische Gewässer gültigen Index zu entwickeln.

Abbildung 71 zeigt eine kanonische Korrespondenzanalyse, in der die Artenstruktur der Messstellen in Abhängigkeit von Umweltvariablen (Nährstoffe und ausgewählter PSM) dargestellt sind. Es zeigt sich eine deutliche Trennung der Nährstoff-beeinflussten Messstellen von den mit Herbiziden belasteten Messstellen. An zahlreichen Messstellen korrespondiert die Gemeinschaftsstruktur mit dem Auftreten von PSM mit spezifischer Wirkweise: der Hemmung der Photosynthese, der Biosynthese von Aminosäuren und der Carotinoidbiosynthese und weist darauf hin, dass die Artenzusammensetzung der Diatomeengemeinschaft an diesen Messstellen durch Herbizide geprägt ist. Die Farbkodierung der Messstellen in Abbildung 71 beruht auf der Einteilung des IPS (siehe oben) und verdeutlicht, dass kein Zusammenhang der allgemeinen Degradation des Standortes und den Belastungsprofilen mit PSM bzw. Nährstoffen zu erkennen ist. Insgesamt konnten durch die ersten zwei Komponenten der kanonische Korrespondenzanalyse 38 % der Varianz im Datensatz erklärt werden.

Abbildung 71: Kanonische Korrespondenzanalyse der Messstellen-spezifischen Diatomeengemeinschaft und den Umweltvariablen Nährstoffe (Nitrate, Nitrite, Ammonium, Phosphate) und ausgewählter Herbizid-Wirkweisen (unkontrollierte Zellteilung (A), Carotinoidbiosynthese (B), Respiration (C), Hemmung der Photosynthese (D), Zellteilung (E), Aminosäure-Biosynthese (F)). Für die Auswertung wurden OTUs der Probenahme von 2018 -2019 herangezogen. Die Farbcodierung spiegelt die Einteilung der Gewässerdegradation nach dem IPS wider (orange=unbefriedigend, gelb=mäßig, grün=gut, blau=sehr gut).

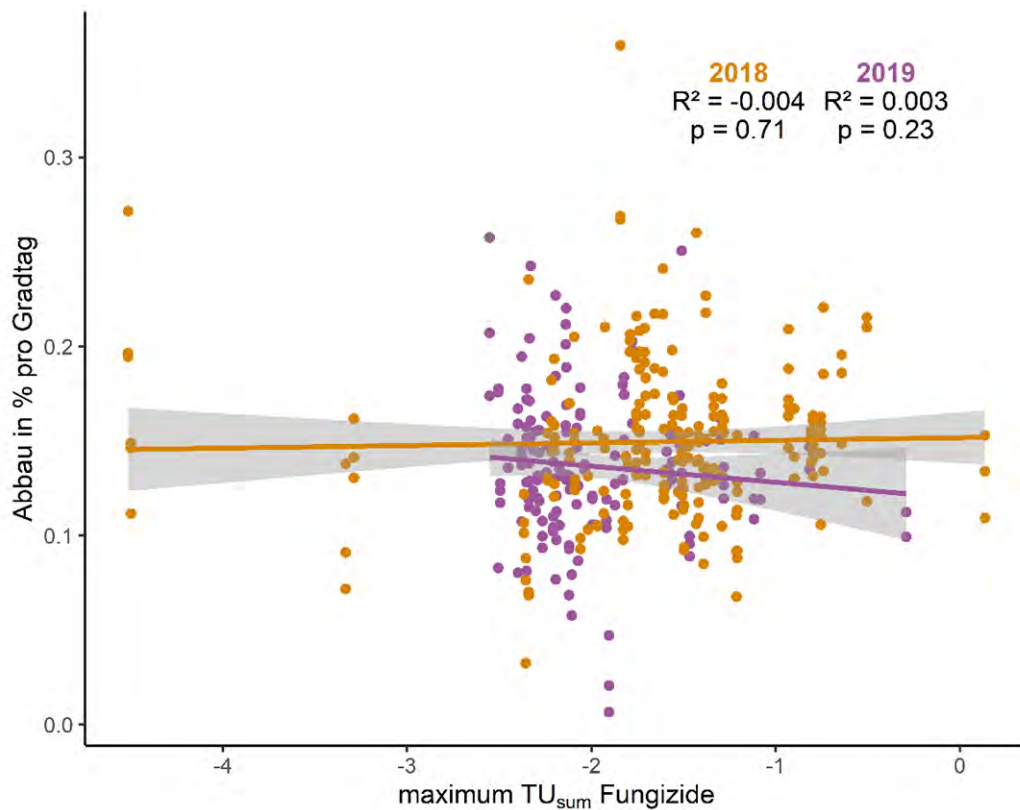


Quelle: eigene Darstellung, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ.

3.2.4 Organischer Blattabbau

Um die Auswirkungen auf die Ökosystemfunktion mikrobieller Blattabbau zu quantifizieren, wurden über einen Zeitraum von drei Wochen Blattdaschen an 115 KgM-Kleingewässern ausgebracht (Kapitel 2.10). Der Abbau des Schwarzerlenlaubs wurde sowohl 2018 als auch 2019 nicht von der PSM-Toxizität beeinflusst (Abbildung 72). Der fehlende Effekt von organischen Fungiziden auf den Abbau des Schwarzerlenlaubs ist möglicherweise auf die Durchführung der Studie im Juni (siehe weiter unten) zurückzuführen oder aufgrund der Skala der Untersuchung nicht detektierbar, da bisherige Studien in kleineren räumlichen Einheiten und vermutlich entsprechend homogeneren Gemeinschaften durchgeführt wurden.

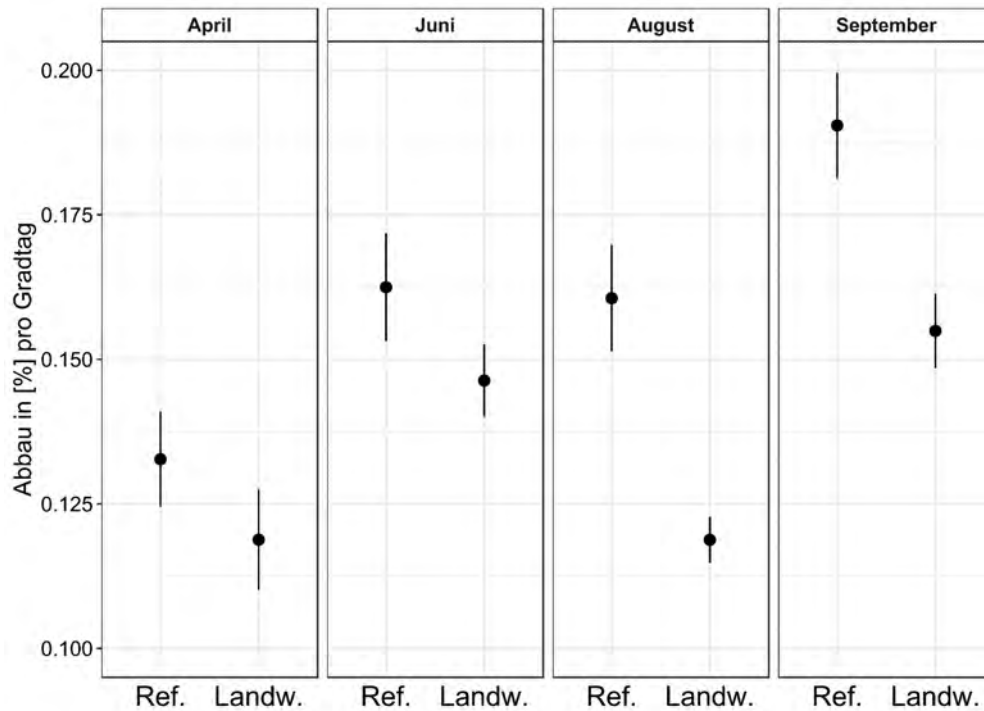
Abbildung 72: Abgebautes Schwarzerlenlaub in Prozent pro Gradtag zur Toxizität von Fungiziden. Die Farben entsprechen Datenpunkten der jeweiligen Probenahmejahre, die Geraden den entsprechenden Korrelationen mit Konfidenzintervallen.



Quelle: eigene Darstellung, Universität Koblenz-Landau.

Bei einer parallelverlaufenden Studie wurde der Abbau von Schwarzerlenlaub an jeweils zehn nicht-landwirtschaftlichen sowie landwirtschaftlichen Messstellen (teilweise anderen Messstellen als im KgM-Vorhaben) zu vier Zeitpunkten im Jahresverlauf 2018 untersucht (Schreiner et al. 2019). Dabei konnte im Juni kein signifikanter Unterschied des Laubabbaus zwischen den landwirtschaftlichen Messstellen und nicht-landwirtschaftlichen Messstellen festgestellt werden, während später im Jahr (Ende Sommer sowie beginnender Herbst) eine deutliche Reduktion des Abbaus festgestellt werden konnte (Abbildung 73). Dieser jahreszeitliche Unterschied ist wahrscheinlich auf zwei Punkte zurückzuführen. Zum einen sind die Pilzgemeinschaften, die für den Laubabbau maßgeblich sind, an den Jahreszyklus des Laubeintrags angepasst sind, dessen Höhepunkt im Herbst stattfindet. Zudem ist zumindest in einigen Gebieten, wie beispielsweise dem Weinbau, die Hauptapplikation von Fungiziden später im Jahr. Zudem ist davon auszugehen, dass chronische Effekte durch wiederkehrende PSM-Belastung zu einer Reduktion des Laubabbaus führten. Die Pilzgemeinschaften wiesen im Gegensatz zum Laubabbau jedoch bereits im Juni deutliche Unterschiede zwischen den landwirtschaftlichen und nicht-landwirtschaftlichen Stellen auf. Dies ist dadurch erklärbar, dass Gemeinschaften, die durch Biodiversitätsverlust beeinträchtigt werden, Funktionen bis zu einem bestimmten Punkt aufrechterhalten können (Blanck et al. 1988).

Abbildung 73: Abgebautes Schwarzerlenlaub in Prozent pro Gradtag an vier verschiedenen Zeitpunkten im Jahresverlauf 2018. Es wurden jeweils 10 Probestellen pro Probestellengruppe (Ref. = nicht-landwirtschaftliche und Landw. = landwirtschaftliche Messstelle) untersucht. Es handelt sich hierbei um eine parallel verlaufende Studie (Schreiner et al. 2019), die sowohl zeitlich als auch räumlich über die Probenahme der Pilotphase des KgM hinausging.



Quelle: eigene Darstellung, Universität Koblenz-Landau.

4 Rückschlüsse für die Regulatorik

Aufgrund der Ergebnisse der Kapitel 3.1.1.2 und Kapitel 3.1.5 werden diffuse Invertebraten-toxische PSM-Einträge aus der Landwirtschaft als wichtigster Treiber für die ökologischen Effekte auf die vulnerable Invertebratengemeinschaft in Kleingewässern identifiziert. Der unzureichende ökologische Zustand der kleinen Gewässer in der Agrarlandschaft ist daher in der vorliegenden Untersuchung zu einem entscheidenden Anteil auf die Wirkung von PSM zurückzuführen. Die Ergebnisse der Pilotstudie ermöglichen darüber hinaus eine Überprüfung der in der prospektiven Risikobewertung getätigten Vorhersagen zur erwarteten PSM-Exposition und Wirkung. Anhand dieser können Rückschlüsse für die Risikobewertung gezogen und Hinweise für Wirkstoff-Genehmigungen und PSM-Zulassungen gegeben werden.

4.1 Überschreitungen behördlicher Grenzwerte

Damit ein PSM eine Zulassung für eine bestimmte Verwendung (Indikation) erlangt, muss die in der Risikobewertung mit Simulationsmodellen vorhergesagte Predicted Environmental Concentration (PEC = vorhergesagte Umweltkonzentration) des PSM-Wirkstoffes dieser Verwendung unterhalb der Regulatorisch Akzeptablen Konzentration (RAK) liegen, die aus Effektkonzentrationen der Laborstudien mit Stellvertreterarten und EU-weit abgestimmten Sicherheitsfaktoren berechnet werden. Die durch Schöpf- und vor allem ereignisbezogene Proben gemessenen PSM-Konzentrationen in der Pilotphase Kleingewässermonitoring überschreiten die aktuellen (Stand zu Beginn des Monitorings) regulatorischen Grenzwerte für etwa die Hälfte der untersuchten PSM-Wirkstoffe und Metabolite in der Mehrheit der untersuchten Kleingewässerabschnitte (siehe Kapitel 3.1.1.2). Dies ist vergleichbar mit den Ergebnissen der bisher umfassendsten Metastudie, bei der 45 % der 1566 gemessenen Insektizid-Konzentrationen in EU-Oberflächengewässern regulatorische Grenzwerte überschritten (Stehle und Schulz 2015b). Das Problem der Grenzwertüberschreitungen durch einzelne PSM-Wirkstoffe wird durch simultan auftretende Mischungen von mehreren PSM-Wirkstoffen vergrößert. Um dieses zusätzliche Risiko durch PSM-Mischungen im Rahmen der PSM-Zulassung miteinzubeziehen, schlagen Weisner et al (2021) auf Basis der hier vorgestellten Monitoringdaten einen zusätzlichen Sicherheitsfaktor von etwa 3 vor.

Ein detaillierter Abgleich der während der Risikobewertung abgeleiteten PECs mit den hier gemessenen Konzentrationen soll unter anderem Inhalt der weiterführenden Detailanalysen nach Abschluss der Pilotstudie sein - Ergebnisse hierzu sind in diesem Bericht noch nicht präsentiert.

Ob die unerwartet hohe PSM-Exposition auf unsachgemäße Anwendung (z. B. überdosierte PSM-Anwendung, Vernachlässigung der vorgeschriebenen Risikominderungsmaßnahmen), auf Unsicherheiten in der Vorhersagen (z. B. Unterschätzung der PSM-Auswaschung, Überschätzung der Effizienz von Risikominderungsmaßnahmen, Auswahl der Stellvertreterorganismen), auf die Trägheit des Verfahrens (neue Erkenntnisse führen zu neuen Grenzwerten die bereits zugelassenen Produkte bleiben bis zur turnusmäßigen Überprüfung jedoch auf dem Markt), auf Einträge aus verschiedenen Verwendungen im Einzugsgebiet parallel (ausschnittsweise Bewertung jeweils nur der einzelnen Indikation) oder andere Faktoren zurückzuführen sind, kann an dieser Stelle noch nicht eindeutig geklärt werden. Dass die Überschreitungen jedoch so systematisch und standortunabhängig auftraten, lässt eine allgemeine Unterschätzung der tatsächlichen PSM-Exposition der kleinen Gewässer vermuten und bestätigt die Notwendigkeit die Richtigkeit regulatorischer Entscheidungen regelmäßig mit einem geeigneten Monitoring zu

überprüfen um Rückschlüsse für die Risikobewertung von PSM ziehen zu können (siehe auch Müller und Hitzfeld 2020).

4.2 Unsicherheiten bezüglich der Angemessenheit der Grenzwerte

Der ökologische Zustand eines Fließgewässerabschnitts im Zusammenhang mit dem gemessenen Faktor der RAK-Unter- bzw. Überschreitung ermöglicht eine Validierung dieser, in der PSM-Regulatorik vorhergesagten, Effektschwellen. Der invertiertenbasierte $\text{SPEAR}_{\text{pesticides}}$ Index dient hierbei als spezifischer Anzeiger für PSM-Effekte. Fließgewässerabschnitte, an denen mindestens eine RAK-Überschreitung gemessen wurde ($n=75$, zweijährig beprobte Messstellen zusammengefasst), wiesen einen durchschnittlichen $\text{SPEAR}_{\text{pesticides}}$ -Wert von 0,44 („mäßig“) auf. An jenen Fließgewässerabschnitten, wo die gemessenen Konzentrationen nur geringfügig unterhalb des RAK-Wertes lagen (Konzentrationen $> \text{RAK}/10$, $n=21$) wurde dennoch nur ein durchschnittlicher $\text{SPEAR}_{\text{pesticides}}$ -Wert von 0,6 beobachtet („gut“-„mäßig“). Waren die Konzentrationen noch geringer (Konzentrationen $\leq \text{RAK}/10$, $n=5$), so konnte hingegen ein $\text{SPEAR}_{\text{pesticides}}$ -Wert von 0,85 („sehr gut“) und somit ein deutlich verbesserter ökologischer Zustand nachgewiesen werden. Dies legt nahe, dass auch Konzentrationen unterhalb der bestehenden Grenzwerte zu messbaren ökologischen Effekten führen können. Eine konkrete Validierung einzelner RAK-Werte ist jedoch durch die im Feld immer parallel auftretenden Wirkstoffe nur sehr begrenzt möglich. Inwieweit diese Daten dennoch einen Hinweis auf die Protektivität der Grenzwerte liefern können wird in der Veröffentlichung von Liess et al. 2021 dargestellt.

4.3 Abgleich mit der Zielsetzung der Regulatorik

Zusammenfassend konnte auf der Grundlage des umfassenden Datensatzes gezeigt werden, dass in der überwiegenden Mehrzahl der untersuchten Fließgewässerabschnitte Deutschlands die regulatorischen PSM-Grenzwerte überschritten werden. Diese Aussage erfolgt auf einer repräsentativen Auswahl von Gewässern für das Flachland (siehe Kapitel 2.1.2 und auch Liess et al. 2021). Darüber hinaus kann es auch bereits unterhalb dieser bestehenden Grenzwerte zu Beeinträchtigungen der Invertebratengemeinschaften kommen (siehe auch Liess et al. 2021). Diese Befunde legen ein Überdenken der derzeitigen Risikobewertung für Oberflächengewässer nahe, welches bisher jegliche ökosystembasierte Validierung ihrer Expositions- und Wirkungsvorhersagen außer Acht gelassen hat (Boyd 2018; De Coninck et al. 2013; Liess et al. 2019; Schäfer et al. 2019; Topping et al. 2020, Liess et al. 2021). Die aktuelle ökologische Situation steht in klarem Widerspruch zu den Anforderungen der EU-Verordnung 1107/2009, das Pflanzenschutzmittel keine "unacceptable effects on the environment" haben dürfen, wenn "particularly contamination of surface waters" in Bezug auf "non-target species" und "impact on biodiversity and the ecosystem" berücksichtigt werden (Europäisches Parlament 2009). Wie vom Europäischen Parlament gefordert, soll keine Genehmigung für PSM erteilt werden, "unless it is clearly established through an appropriate risk assessment that under field conditions no unacceptable impact on the viability of exposed species [...] occurs" (Europäische Kommission 2011b). Allerdings stellen sogar teilweise die zuständigen Behörden in Frage, inwieweit diese Umweltschutzaufgaben in der Praxis umgesetzt werden. Beispielsweise stellte der Europäische Rechnungshof "limited progress in measuring and reducing risks" von PSM fest (Europäischer Rechnungshof 2020). Auch das Umweltbundesamt (UBA) kritisiert "the current intensity of chemical plant protection in Germany as ecologically unsustainable and thus threatening the achievement of key targets of environmental protection and nature conservation policies" (Frische et al. 2018). Vor diesem Hintergrund erfordern sowohl die Expositions- als auch die

Wirkungsabschätzung detaillierte Analysen und Anpassungen, um die Lücke zwischen angestrebtem Schutzziel und tatsächlichem Belastungszustand der kleinen Fließgewässer in der Agrarlandschaft zu schließen.

5 Schlussfolgerung und Rückschlüsse für Monitoringkonzepte

5.1 Erkenntnisse des KgM-Monitorings

Durch die Pilotphase des Kleingewässermonitorings ist es erstmals gelungen, großflächig und mit den relevanten Probenahmemethoden den deutschlandweiten Belastungszustand kleiner Fließgewässer zu erfassen. Alle geplanten Methoden konnte in der Pilotphase getestet und erfolgreich umgesetzt werden, die Fragestellungen der Pilotphase konnten beantwortet werden. Abweichungen vom ursprünglichen Konzept (Wick 2019; siehe Kapitel 2.12), die sich in der Pilotstudie ergaben, haben keinen Einfluss auf die Aussagekraft der Ergebnisse. Die Erfahrungen der Pilotstudie sollen dazu dienen, aufzuzeigen, dass im Gegensatz zum bestehenden behördlichen Monitoring durch die Auswahl der Messtellen und die ereignisbezogener Probenahmen ein besorgniserregendes Belastungsbild der kleinen Gewässer in der Agrarlandschaft ermittelt wird. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die parallele Analyse des chemischen und biologischen Belastungszustandes eine aussagekräftigere Verknüpfung mit biologischen Indikatoren erlaubt (s. Kapitel 3.2). Zusätzlich können anhand der Ergebnisse Verknüpfungspunkte zwischen den umfangreich erfassten chemischen und abiotischen Parametern und den biologischen Endpunkten dargestellt werden. Somit ermöglichte das hier durchgeführte Monitoring auch die ökologische Bedeutung der aufgenommenen Stressoren für die Ökosysteme kleiner Gewässer in der Agrarlandschaft zu identifizieren. Zur weiteren Auswertung siehe auch Liess et al. 2021. Für die Zukunft ist zu erwarten, dass detaillierte Analysen des Datensatz es auch ermöglichen, geeignete Maßnahmen zur Verbesserung der Belastungssituation kleiner Gewässer in der Agrarlandschaft abzuleiten und zu implementieren. Weiterhin sollen im Folgeprojekt auf weitere Aspekte zur Machbarkeit, den Kosten und weiteren Empfehlungen eingegangen werden.

5.2 Chemische Probenahme

5.2.1 Methodik und Ergebnisse

Zusätzlich zu dem bisherigen behördlichen Monitoring durch Schöpfproben konnte die bereits seit längerem entwickelte ereignisbezogene Probenahme (Liess et al. 1999) auch in dieser Untersuchung wieder erfolgreich umgesetzt werden. Die ereignisbezogene Beprobung wurde sowohl durch die nicht-automatischen Probennehmer (Liess und Von der Ohe 2005); Flaschensammler, Kapitel 2.4.1) als auch durch die die automatischen Probennehmer (Liess et al. 1999) (Kapitel 2.4.1) durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass sowohl die Gewässer, die im Messprogramm der WRRL enthalten sind (Einzugsgebiet > 10 km²), als auch die Gewässer mit kleinerem Einzugsgebiet, die nicht im Messprogramm der WRRL enthalten sind, stärker mit PSM-Rückständen belastet sind als durch die Schöpfproben vermutet werden würde. Wie in Kapitel 3.1.1.1 dargestellt, wurden in ereignisbezogenen Proben Konzentrationen von PSM-Wirkstoffen gemessen, welche die der regulären Schöpfproben in der Regel um den Faktor 10 oder mehr überschritten. Erst durch die ereignisbezogene Probenahme konnten chemische Belastung und ökologischer Zustand eines Gewässerabschnittes in Verbindung gebracht werden (Kapitel 3.2).

Ein Vergleich zwischen den landwirtschaftlichen Messstellen mit einem Einzugsgebiet größer als 10 km² (im WRRL-Messprogramm enthalten) und den landwirtschaftlichen Messstellen mit einem kleineren Einzugsgebiet zeigte keine Unterschiede in der mittleren Überschreitung der

RAK-Werte (Anhang A.12). Dadurch wurde sowohl für kleine Gewässer aber auch für die am unteren Ende des Spektrums der in der WRRL enthaltenen Gewässer (10-100 km²) eine gleichermaßen vorhandene PSM-Toxizität identifiziert, welche zu einem großen Teil über den Grenzwerten aus der PSM-Risikobewertung liegt und Auswirkungen auf Invertebratengemeinschaften haben. Der oft schlechte Zustand der hier untersuchten Fließgewässer mit Einzugsgebietsgrößen von meist 1-30 km² legt eine größere Gewichtung dieser bei der Zusammenstellung des Messnetzes nahe. Dies würde nicht zuletzt einem repräsentativeren Abbild des gesamten Flussnetzes entsprechen, welches sich zu etwa zwei Dritteln aus Bächen mit einem Einzugsgebiet kleiner 10 km² zusammensetzt (BfN 2021).

Das Kleingewässermonitoring hat gezeigt, dass ein großräumiger Einsatz von Passivsammlern mit vergleichsweise wenig Aufwand möglich ist. Chemcatcher (CC) und Sorb-Star (SS) (siehe Kapitel 2.4.3) sind einfach zu handhaben sowie leicht im Feld zu installieren. DIN EN ISO 5667-23:2011 ermöglicht ihren standardisierten Einsatz und gibt Hinweise zur regelgerechten Bewertung der Ergebnisse. Die Sammleraufarbeitung kann in jedem chemischen Labor durchgeführt werden. Es sind keine neuen Analysengeräte und -verfahren erforderlich, um die akkumulierten PSM-Rückstände in den Sammelphasen bzw. in deren Extrakten zu bestimmen. Aus der wissenschaftlichen Literatur, die sich diesbezüglich stetig erweitert (z. B. Taylor et al. 2020; Schreiner et al. 2020; Grodtke et al. 2021), kann man die benötigten Angaben (Gleichungen, Sammelraten, Verteilungskoeffizienten) entnehmen, um aus den im Sammler angereicherten PSM-Wirkstoffen deren bewertungsrelevante Gewässerkonzentrationen abzuschätzen. Da Passivsammler, über ihre Ausbringungszeit gemittelt, die bioverfügbaren PSM-Rückstände im Gewässer erfassen, stellen sie eine biologisch relevante Referenz zur Interpretation ökotoxikologischer Befunde dar und können komplementäre Ergebnisse (Hintergrundbelastung) zu denen von Wasserproben bei Belastungsspitzen liefern. Eine Validierung der ökologischen Relevanz dieser Methode steht jedoch noch aus.

5.2.2 Empfehlungen

Die oben genannten Ergebnisse der Analysen zeigen, dass zur Identifizierung der ökologisch relevanten PSM-Belastungen eine ereignisbezogene Probenahme unerlässlich ist. Eine z. B. zeitlich dichtere Schöpfprobenahme könnte zwar ebenfalls eine erhöhte Belastung anzeigen, jedoch konnte hier gezeigt werden, dass diese Probenahme trotzdem die Belastung während Regenereignissen deutlich unterschätzt.

Für die Probenahme Insektizid-wirkender PSM bestätigt sich durch die hohen Befunde der Beprobungszeitraum von April bis Juni als geeignet. Für ein zeitlich umfassendes PSM-Monitoring, besonders für herbizide Wirkstoffe, könnte eine Beprobung in den Herbstmonaten ebenfalls sinnvoll sein (Vormeier et al. 2021). So zeigten Untersuchungen aus der Schweiz in vergleichbaren Gewässern erhöhte Toxizitäten für Algen und Pflanzen in den Herbstmonaten, welche vermutlich durch Herbizidapplikationen im Wintergetreide verursacht werden (Junghans et al. 2019).

Die Ergebnisse der Passivsammler sind vielversprechend, müssen jedoch noch hinsichtlich ihrer ökologischen Relevanz und der Ableitung von möglichen Gewässerkonzentrationen evaluiert werden.

Die vorliegende Pilotphase konnte eine Vielzahl ökologisch relevanter PSM-Wirkstoffe nachweisen, welche im Rahmen des WRRL-Monitorings nicht erfasst werden. Sind Wirkstoffe nicht in der Liste der flussgebietsspezifischen Schadstoffe (OGewV) vermerkt bzw. prioritäre Schadstoffe nach WRRL, werden sie auch im Regelfall nicht analysiert und berichtet (z. B. das hier besonders auffällige Thiacloprid). Eine Erweiterung des Stoffspektrums vor allem um

aktuell zugelassene PSM-Wirkstoffe bzw. um die hier auffälligen Substanzen ist demnach zwingend erforderlich, um eine adäquate Abschätzung des Belastungszustands kleiner Gewässer in der Agrarlandschaft vornehmen zu können. Weiterhin ist es sinnvoll für die Bewertung der gemessenen Wirkstoff-Konzentrationen auf die in der Zulassung ermittelten RAK-Werte zurückzugreifen, nicht nur, aber insbesondere falls für ein PSM-Wirkstoff keine UQN vorliegt. Aufgrund unterschiedlicher Herangehensweisen und Ableitungen (z. B. angewandte Sicherheitsfaktoren und Endpunkte) können UQN und RAK für ein- und denselben Wirkstoff voneinander abweichen. Dennoch können die RAKs zur Bewertung der Belastung verwendet werden, wenn auch bisher bei entsprechender Überschreitung noch keine Maßnahmen nach WRRL ergriffen werden müssen um die Belastung zu verringern. Daher wäre eine Ableitung der jeweiligen UQN-Werte nach Guidance für die zugelassenen PSM-Wirkstoffe ebenfalls sinnvoll, um die Notwendigkeit geeigneter Maßnahmen nach WRRL bewerten zu können. Eine Validierung der Grenzwerte anhand des biologischen Indikators $SPEAR_{pesticides}$ auf Basis der Freilandbeobachtungen wird empfohlen (Liess et al. 2021).

In der Praxis des behördlichen Monitorings werden Vergleiche der gemessenen Stoffkonzentrationen mit den JD-UQN (Jahresmittelwert) üblicherweise mit dem Mittelwert aller innerhalb eines Jahres erhobenen Messwerte einer Substanz durchgeführt. Dieses Vorgehen ignoriert das periodische Auftreten der PSM-Wirkstoffe obwohl die WRRL eine Anpassung der Probenahmezeitpunkte und des Mittelungszeitraums entsprechend der Periodizität des Einsatzes bestimmter Stoffe nahelegt (Europäische Kommission 2011a). Ist wie bei PSM-Wirkstoffen von einer periodischen Exposition auszugehen, sollte die Mittelwertbildung über diese Periode berechnet und mit der JD-UQN verglichen werden (wie in Kapitel 3.1.1.4 gezeigt) und nicht durch Einbezug irrelevanter Phasen (z. B. Wintermonate) unterschätzt werden.

5.3 Biologische Probenahme und deren Indikatorsysteme

Im Rahmen der Pilotphase wurde eine Vielzahl von biologischen Endpunkten an allen untersuchten Messstellen erhoben. Hierzu zählt unter anderem die MZB-Beprobung der Messstellen, mit einer Auswertung der Juni-Daten (Kapitel 2.7). Nach der Taxa-Bestimmung der MZB-Proben (Kapitel 2.7.1) konnten alle relevanten Indikatoren zur Beurteilung des ökologischen Gewässerzustandes berechnet werden. Die Ergebnisse zeigen, dass die meisten Gewässer keinen guten ökologischen Zustand erreichen, der nach WRRL angestrebt wird. Die Ableitung des ökologischen Zustandes auf der Basis der bisher existierenden ökologischen Zustandsklasse scheint nicht sinnvoll, da die ökologischen Zustandsklasse bei dem untersuchten Gewässertyp kaum von allen aufgenommenen potentiellen Stressoren beeinflusst wurden. Inklusiv des toxischen Drucks in Bezug auf insektizid wirkende PSM. Andere Indikatoren wie der Anteil der EPT-Taxa oder auch der $SPEAR_{pesticides}$ -Index reagieren hier wesentlich sensitiver auf die vorhandenen Stressoren. Auch der Fauna-Index ist zumindest für die untersuchten kleinen Flachlandgewässer ungeeignet, um Aussagen über den ökologischen Zustand der Gemeinschaft und die daran beteiligten Stressoren zu treffen, da er keine Zusammenhänge zu den relevanten Stressoren anzeigt (Kapitel 3.2.1). Neben invertibratentoxischen PSM beeinflussen Gewässerstruktur, Fließgeschwindigkeit, Gewässerbettbeschaffenheit (Sohle, Sohlenstruktur, Substrat) und die Sauerstoffkonzentration die aquatische Gemeinschaft. Zur Bewertung der Auswirkungen von PSM eignet sich besonders der $SPEAR_{pesticides}$ -Indikator, welcher speziell entwickelt wurde, um eine PSM-Belastung anhand der Invertebratengemeinschaft festzustellen (Kapitel 2.7.2).

Neben dem MZB wurde die Diatomeengemeinschaft als eine wichtige Komponente des Mikrophytobenthos erfasst. Damit wurden Effekte auf die zwei, in der WRRL relevantesten

biologischen Qualitätselements erhoben. Multivariate Analysen zeigten einen Zusammenhang der Belastung der Fließgewässer mit herbiziden PSM und der Änderungen in der Diatomeengemeinschaft, der jedoch noch tiefergehend auf die Beeinflussung durch andere Umweltfaktoren untersucht werden muss (Kapitel 3.2.3). Die Bedeutung von Herbiziden im Gewässer als Photosystem II-Inhibitoren wurde identifiziert. Auch Fungizide zeigten einen Effekt auf die autotrophe Qualitätskomponente. Insektizide hatten dagegen keinen Einfluss auf diese Organismengruppen. Diese Ergebnisse weisen auf die Notwendigkeit, sich ergänzende Qualitätselemente (hier MZB und Mikrophytobenthos) bei der Wirkungserfassung, um ein weites Wirkungsspektrum der PSM auf der Ebene der Lebensgemeinschaften abbilden zu können.

Die drei adaptierten Biotests (Algen, Daphnien und Fischembryotest; Kapitel 3.2.2) eigneten sich gut für eine Identifizierung der Toxizität mittels der Extrakte aus Wasserproben. Eine Zuordnung der gefundenen Toxizität zu den Wirkungen im Freiland muss jedoch noch erfolgen.

6 Offene Fragen

Die Pilotphase Kleingewässermonitoring hat einen weltweit einmaligen Datensatz zu den Belastungen der kleinen Gewässer in der Agrarlandschaft erhoben, vor allem in Bezug auf PSM-Rückstände in Kombination mit der Aufnahme einer Vielzahl von Umweltfaktoren und dem biologischen Zustand des Gewässerabschnittes. Dieser Datensatz ermöglicht über die in diesem Bericht dargelegten Auswertungen hinaus noch weitere detailliertere Analysen in Bezug auf die Identifikation von Risikotreibern, Effizienz bestimmter Risikominderungsmaßnahmen, Vergleiche unterschiedlicher Monitoringansätze und darauf aufbauend Handlungsempfehlungen für Regulatorik und Monitoring in der Zukunft. Trotzdem sind in der Pilotphase des Kleingewässermonitorings auch einzelne Aspekte nicht adressiert worden, bzw. haben sich als neue offene Fragen aus den ersten Analysen ergeben. Solche Aspekte, die sich zu Teilen aus dem bereits vorhandenen Datensatz bearbeiten lassen aber teilweise auch ein weiterführendes Monitoring zur vollständigen Beantwortung benötigen sind z. B.:

Auf Einzugsgebiets- und Anbaukulturebene bisher noch nicht betrachtete Parameter sollten mithilfe des erhobenen Datensatzes im Detail untersucht werden, um Hinweise hinsichtlich Bedeutung einzelner Einflüsse für die PSM-Exposition in Kleingewässern zu erhalten. Zu den Parametern gehören einzugsgebietspezifische Charakteristika, wie der Einfluss der Hangneigung, die Bodenart, das Vorhandensein von Anbauflächen, Punktquellen und bestimmte Kulturen. Auch die ökologische Relevanz von Kleinstrukturen auf Ackerflächen, sowie der Einfluss von Randstreifen auf die PSM-Exposition sind in dem vorliegenden Bericht bisher nicht ausgewertet. Weiterhin könnten solche Analysen für die Beurteilung der Effizienz von Risikominderungsmaßnahmen genutzt werden, so dass gezielte Empfehlungen für Management und Risikominderung ausgearbeitet und implementiert werden könnten.

Eine Analyse und Validierung der Expositionsprognose und Effektivität von Risikominderungsmaßnahmen durch den Vergleich vorhergesagter (PEC) und gemessener (MEC) Umweltkonzentrationen ist bisher noch nicht erfolgt. Es könnte durch entsprechende Analysen sicherlich auch ein Realitätscheck der Aussagekraft von Vorhersagemodellen erfolgen. Weiterhin soll analysiert werden, inwiefern sich ein Zusammenhang zwischen den aufgenommenen Anbaukulturen und gefundenen Pestizidkonzentrationen zeigt. Basierend darauf könnten dann auch Empfehlungen zur Verbesserung der Expositionsprognose und des Risikomanagements erfolgen.

Ein Methodenvergleich des Kleingewässermonitorings mit dem behördlichen Monitoring in 2018 und 2019 könnte Nutzen und Kosten eines solchen aufwendigen ereignisbasierten Monitoring der kleinen Gewässer in der Agrarlandschaft herausarbeiten. Innerhalb des Kleingewässermonitorings sollte auch bewertet werden, welche der PSM-spezifischen Untersuchungen bzw. in der Pilotstudie genutzten Messmethoden für ein effizientes und regelmäßiges Monitoring umsetzbar und zu empfehlen sind. Außerdem sollte die im Konzept erarbeitete Empfehlung eines repräsentativen Stoffspektrums anhand der Ergebnisse und Veränderungen des Genehmigungsstandes modifiziert und priorisiert werden. Derartige Auswertungen könnten in ein verbessertes und vom Aufwand her für die Bundesländer leistbarer regelmäßiger PSM-Monitoringkonzepte einfließen.

Die Relevanz und quantitative Analyse von Mischungstoxizitäten verschiedener PSM-Wirkstoffe in Bezug auf Synergismus, Additivität und Antagonismus sollte weitergehend analysiert werden. Mit Hilfe der erhobenen realen Mischungen könnten gezielt Erkenntnisse genutzt werden, um

den blinden Fleck der Ausklammerung dieser Mischungen bei der bisherigen Zulassung einzelner Anwendungen (Indikationszulassung) zu adressieren.

Die Ergebnisse der Pilotstudie zeigten, dass die Gruppe der Neonikotinoide, deren Wirkstoffe teilweise zum Zeitpunkt des Monitorings nicht mehr im Freiland zugelassen waren, trotzdem hauptverantwortlich für die hohe Belastung der Gewässerabschnitte mit PSM-Rückständen ist. Untersucht werden könnte, inwiefern sich die Änderung der Zulassungsbedingungen dieser Stoffe auf deren Befunde im Freiland auswirkt und ob sich entsprechend der Belastungen bzw. das in den Gewässern gefundenen Wirkstoffspektrum verändern. Auch die Relevanz des Einsatzes von Ersatzstoffen in der landwirtschaftlichen Praxis, wie z. B. Insektizide der Gruppe der Pyrethroide, und deren Wirkung in den kleinen Fließgewässern der Agrarlandschaft, kann nur durch Monitoring gezeigt werden. Zudem liegen gerade für die Substanzgruppe der sehr unpolaren Pyrethroide in der Pilotstudie nur lückenhafte Ergebnisse aus den Untersuchungen mit Passivsammlern vor. Eine genauere Untersuchung hinsichtlich der Pyrethroid-Exposition in der Agrarlandschaft und ihrer ökologischen Effekte auf die Invertebratengemeinschaft kleiner Gewässer ist daher sehr sinnvoll.

7 Quellenverzeichnis

- Ahrens, L.; Daneshvar, A.; Lau, A. E.; Kreuger, J. (2015): Characterization of five passive sampling devices for monitoring of pesticides in water. In: *Journal of Chromatography. A* 1405, S. 1–11. DOI: 10.1016/j.chroma.2015.05.044.
- Ahrens, L.; Daneshvar, A.; Lau, A. E.; Kreuger, J. (2018): Concentrations, fluxes and field calibration of passive water samplers for pesticides and hazard-based risk assessment. In: *The Science of the Total Environment* 637-638, S. 835–843. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.05.039.
- Altenburger, R.; Walter, H.; Grote, M. (2004): What contributes to the combined effect of a complex mixture? In: *Environmental Science & Technology* 38 (23), S. 6353–6362. DOI: 10.1021/es049528k.
- Bärlocher, F. (1985): The role of fungi in the nutrition of stream invertebrates. In: *Botanical Journal of the Linnean Society* 91 (1-2), S. 83–94. DOI: 10.1111/j.1095-8339.1985.tb01137.x.
- Becker, B.; Claus, E.; Möhlenkamp, C.; Bachtin, J.; Paschke, A.; Schäfer, S. (2020): Anwendung von Passivsammlern in Überwachungsprogrammen gemäß WRRL und MSRL – Identifizierung von Kontaminationsschwerpunkten, Referenzstandorten und neuen Schadstoffen (AnPassa). Texte 110/2020, Umweltbundesamt (Hrsg.), Dessau-Roßlau, ISSN 1862-4804.
- Beketov, M. A.; Kefford, B. J.; Schäfer, R. B.; Liess, M. (2013): Pesticides reduce regional biodiversity of stream invertebrates. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 110 (27), S. 11039–11043. DOI: 10.1073/pnas.1305618110.
- BfN (Bundesamt für Naturschutz) (2021): Gesamtlänge Fließgewässer Einzugsgebiet. Online verfügbar unter <https://www.bfn.de/infothek/daten-fakten/nutzung-der-natur/nutzung-von-binnengewassern/ii-32-1-gesamtlaenge-fließgewaesser-einzugsgebiet.html>, zuletzt geprüft am 25.03.2021.
- Blanck, H.; Wängberg, S.-Å.; Molander, S. (1988): Pollution-Induced Community Tolerance—A New Ecotoxicological Tool. In: J. Cairns und J. R. Pratt (Hg.): *Functional Testing of Aquatic Biota for Estimating Hazards of Chemicals*. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, 219-219-12.
- BMEL (2013): Nationaler Aktionsplan zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln. Verabschiedet durch die Bundesregierung Deutschland am 10. April 2013 gemäß § 4, Pflanzenschutzgesetz, Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz.
- BMUB/UBA (2016): Die Wasserrahmenrichtlinie. Deutschlands Gewässer 2015. Bonn, Dessau.
- Boyd, I. L. (2018): An inside view on pesticide policy. In: *Nature ecology & evolution* 2 (6), S. 920–921. DOI: 10.1038/s41559-018-0557-8.
- Brinke, M.; Bänisch-Baltruschat, B.; Keller, M.; Szöcs, E.; Schäfer, R. B.; Foit, K.; Liess, M. (2017): Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pestiziden. Bestandsaufnahme zur Erhebung von Daten zur Belastung von Kleingewässern der Agrarlandschaft. Hg. v. Umweltbundesamt. Dessau-Roßlau.
- Brock, T.C.M.; Arts, G.H.P.; Ten Hulscher, T.E.M.; De Jong, F.M.W.; Luttik, R.; Roex, E.W.M.; Smit, C.E.; Van Vliet, P.J.M. (2011): Aquatic effect assessment for plant protection products: a Dutch proposal that addresses the requirements of the Plant Protection Product Regulation and Water Framework Directive. Alterra Report No 2235.
- Brühl, C. A.; Zaller, J. G. (2019): Biodiversity Decline as a Consequence of an Inappropriate Environmental Risk Assessment of Pesticides. In: *Front. Environ. Sci.* 7, S. 1604. DOI: 10.3389/fenvs.2019.00177.

- Busch, W.; Schmidt, S.; Kühne, R.; Schulze, T.; Krauss, M.; Altenburger, R. (2016): Micropollutants in European rivers: A mode of action survey to support the development of effect-based tools for water monitoring. In: *Environmental Toxicology and Chemistry* 35 (8), S. 1887–1899. DOI: 10.1002/etc.3460.
- Chepchirchir, B.; Zhou, X.; Paschke, A.; Schüürmann, G. (2020): Polyethersulfone as suitable passive sampler for waterborne hydrophobic organic compounds - Laboratory calibration and field test in the Sosiani river, Kenya. In: *The Science of the Total Environment* 699, S. 134056. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.134056.
- Copernicus Land Monitoring Service (2019): CORINE Land Cover - CLC 2018. Online verfügbar unter <https://land.copernicus.eu/pan-european/corine-land-cover/clc2018?tab=metadata>, zuletzt aktualisiert am 26.08.2020, zuletzt geprüft am 26.08.2020.
- De Coninck, D. I. M.; Schamphelaere, K. A. C. de; Jansen, M.; Meester, L. de; Janssen, C. R. (2013): Interactive effects of a bacterial parasite and the insecticide carbaryl to life-history and physiology of two *Daphnia magna* clones differing in carbaryl sensitivity. In: *Aquatic Toxicology (Amsterdam, Netherlands)* 130-131, S. 149–159. DOI: 10.1016/J.Aquatox.2013.01.008.
- DIN EN ISO 5667-23:2011, Wasserbeschaffenheit – Probenahme – Teil 23: Anleitung zur Anwendung von Passivsammlern in Oberflächengewässern.
- DIN EN ISO 6341:2013-01: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der Hemmung der Beweglichkeit von *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea) - Akuter Toxizitäts-Test.
- DIN EN ISO 8692:2012-06: Wasserbeschaffenheit - Süßwasseralgen-Wachstumshemmtest mit einzelligen Grünalgen.
- DIN 38415-6:2003-08: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Suborganismische Testverfahren (Gruppe T) - Teil 6: Giftigkeit gegenüber Fischen; Bestimmung der nicht akut giftigen Wirkung von Abwasser auf die Entwicklung von Fischeiern über Verdünnungsstufen (T 6).
- EC (European Commission) (2011): Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards, Guidance Document No: 27 under the Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report 2011-055.
- EFSA (2006): Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance fipronil. In: *EFSA Journal* 4 (5), 65r. DOI: 10.2903/j.efsa.2006.65r.
- EFSA (2013): Guidance on tiered risk assessment for plant protection products for aquatic organisms in edge-of-field surface waters. In: *EFS2* 11 (7). DOI: 10.2903/j.efsa.2013.3290.
- Europäische Kommission (2008): Entscheidung der Kommission vom 30. Oktober 2008 zur Festlegung der Werte für die Einstufungen des Überwachungssystems des jeweiligen Mitgliedstaats als Ergebnis der Interkalibrierung gemäß der Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates.
- Europäische Kommission (2011a): Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC): Technical guidance for deriving environmental quality standards. Guidance Document No. 27.
- Europäische Kommission (2011b): Regulation No 546/2011. Implementing Regulation (EC) No 1107/2009 of the European Parliament and of the Council as regards uniform principles for evaluation and authorisation of plant protection products 127–175.
- Europäische Kommission (2013): Durchführungsverordnung (EU) Nr. 781/2013 der Kommission vom 14. August 2013 zur Änderung der Durchführungsverordnung (EU) Nr. 540/2011 hinsichtlich der Bedingungen für die Genehmigung des Wirkstoffs Fipronil und zum Verbot der Verwendung und des Verkaufs von Saatgut, das mit Pflanzenschutzmitteln behandelt wurde, die diesen Wirkstoff enthalten. Durchführungsverordnung (EU) Nr. 781/2013 der Kommission.

- Europäische Kommission (2016): Durchführungsverordnung (EU) 2016/2035 der Kommission vom 21. November 2016 zur Änderung der Durchführungsverordnung (EU) Nr. 540/2011 hinsichtlich der Gültigkeit der Genehmigungen der Wirkstoffe Fipronil und Maneb.
- Europäische Kommission (2020): Durchführungsverordnung (EU) 2020/23 der Kommission vom 13. Januar 2020 zur Nichterneuerung der Genehmigung für den Wirkstoff Thiacloprid gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln und zur Änderung des Anhangs der Durchführungsverordnung (EU) Nr. 540/2011 der Kommission.
- Europäischer Rechnungshof (2020): Sustainable use of plant protection products: limited progress in measuring and reducing risks. Luxemburg.
- Europäisches Parlament (2009): Regulation (EC) No 1107/2009 concerning the placing of plant protection products on the market and repealing Council Directive 79/117/EEC and 91/414/EEC. Off. J. Eur. Union 1–50.
- Everall, N. C.; Johnson, M. F.; Wilby, R. L.; Bennett, C. J. (2015): Detecting phenology change in the mayfly *Ephemera danica*: responses to spatial and temporal water temperature variations. In: *Ecol Entomol* 40 (2), S. 95–105. DOI: 10.1111/een.12164.
- Feld, C. K. (2013): Response of three lotic assemblages to riparian and catchment-scale land use: implications for designing catchment monitoring programmes. In: *Freshwater Biology* 58 (4), S. 715–729. DOI: 10.1111/fwb.12077.
- Fernández, D.; Voss, K.; Bundschuh, M.; Zubrod, J. P.; Schäfer, R. B. (2015): Effects of fungicides on decomposer communities and litter decomposition in vineyard streams. In: *The Science of the Total Environment* 533, S. 40–48. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.06.090.
- Frische, T.; Egerer, S.; Matezki, S.; Pickl, C.; Wogram, J. (2018): 5-Point programme for sustainable plant protection. In: *Environmental Sciences Europe* 30 (1), S. 8. DOI: 10.1186/s12302-018-0136-2.
- Gassmann, M.; Stamm, C.; Olsson, O.; Lange, J.; Kümmerer, K.; Weiler, M. (2013): Model-based estimation of pesticides and transformation products and their export pathways in a headwater catchment. In: *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 17 (12), S. 5213–5228. DOI: 10.5194/hess-17-5213-2013.
- Geiß, S.; Einax, J. W. (2001): Comparison of detection limits in environmental analysis. *Fresenius J. Anal. Chem.* (2001) 370:673–678.
- Gessner, M. O. (1997): Fungal biomass, production and sporulation associated with particulate organic matter in streams. In: *Limnetica* (13), S. 33–44.
- Gieswein, A.; Hering, D.; Feld, C. K. (2017): Additive effects prevail: The response of biota to multiple stressors in an intensively monitored watershed. In: *The Science of the total environment* 593-594, S. 27–35. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.03.116.
- Goulson, D. (2013): Review: An overview of the environmental risks posed by neonicotinoid insecticides. In: *J Appl Ecol* 50 (4), S. 977–987. DOI: 10.1111/1365-2664.12111.
- Graw, M. (2011): Ökologische Bewertung von Fließgewässern. 5. Aufl. Hg. v. Vereinigung Deutscher Gewässerschutz e.V. Band 64.
- Grodtko, M.; Paschke, A.; Harzdorf, J.; Krauss, M.; Schüürmann G. (2021): Calibration and field application of the Atlantic HLB Disk containing Chemcatcher® passive sampler – Quantitative monitoring of herbicides, other pesticides, and transformation products in German streams. In: *Journal of Hazardous Materials* 410, 124538. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124538.
- Grömping, U. (2006): Relative Importance for Linear Regression in R: The Package relaimpo. In: *J. Stat. Soft.* 17 (1). DOI: 10.18637/jss.v017.i01.

- Gunold, R.; Schäfer, R. B.; Paschke, A.; Schüürmann, G.; Liess, M. (2008): Calibration of the Chemcatcher passive sampler for monitoring selected polar and semi-polar pesticides in surface water. In: *Environmental Pollution* (Barking, Essex: 1987) 155 (1), S. 52–60. DOI: 10.1016/j.envpol.2007.10.037.
- Häder, D.-P.; Banaszak, A. T.; Villafañe, V. E.; Narvarte, M. A.; González, R. A.; Helbling, E. W. (2020): Anthropogenic pollution of aquatic ecosystems: Emerging problems with global implications. In: *The Science of the Total Environment* 713, S. 136586. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.136586.
- Halbach, K.; Möder, M.; Schrader, S.; Liebmann, L.; Schäfer, R. B.; Schneeweiss, A.; Schreiner, V.C.; Vormeier, P.; Weisner, O.; Liess, M.; Reemtsma, T. (2021): Small streams-large concentrations? Pesticide monitoring in small agricultural streams in Germany during dry weather and rainfall. In: *Water research* 203, S. 117535. DOI: 10.1016/j.watres.2021.117535.
- Horton, A. A.; Svendsen, C.; Williams, R. J.; Spurgeon, D. J.; Lahive, E. (2017): Large microplastic particles in sediments of tributaries of the River Thames, UK - Abundance, sources and methods for effective quantification. In: *Marine pollution bulletin* 114 (1), S. 218–226. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.09.004.
- Huber, A.; Bach, M.; Frede, H. G. (2000): Pollution of surface waters with pesticides in Germany: modeling non-point source inputs. In: *Agriculture, Ecosystems & Environment* 80 (3), S. 191–204. DOI: 10.1016/S0167-8809(00)00145-6.
- Hunt, L.; Bonetto, C.; Marrochi, N.; Scalise, A.; Fanelli, S.; Liess, M. et al. (2017): Species at Risk (SPEAR) index indicates effects of insecticides on stream invertebrate communities in soy production regions of the Argentine Pampas. In: *The Science of the Total Environment* 580, S. 699–709. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.12.016.
- Jährling, K. H.; Rehfeld-Klein, M.; Wiemann, O.; Küchler, A.; Gabriel, T. (2013): Erläuterungsdokument zur wichtigen Wasserbewirtschaftungsfrage. „Verbesserung der Gewässerstruktur“. Redaktionsgruppe Gewässerstruktur der Flussgebietsgemeinschaft Elbe.
- Junghans, M.; Langer, M.; Baumgartner, C.; Vermeirssen, E.; Werner, I. (2019): Ökotoxikologische Untersuchungen: Risiko von PSM bestätigt. NAWA-SPEZ-Studie 2017 zeigt Beeinträchtigung von Gewässerorganismen. In: *Aqua & Gas* 99 (4), S. 26–34.
- Kingston, J. K.; Greenwood, R.; Mills, G. A.; Morrison, G. M.; Persson, L. B. (2000): Development of a novel passive sampling system for the time-averaged measurement of a range of organic pollutants in aquatic environments. In: *Journal of Environmental Monitoring: JEM* 2 (5), S. 487–495. DOI: 10.1039/b003532g.
- Knillmann, S.; Orlinskiy, P.; Kaske, O.; Foit, K.; Liess, M. (2018): Indication of pesticide effects and recolonization in streams. In: *The Science of the Total Environment* 630, S. 1619–1627. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.02.056.
- Krammer, K.; Lange-Bertalot, H. (1986-1997): Bacillariophyceae. Süßwasserflora Mitteleuropa Teile 1-5 (eds H. Ettl, J. Gerloff, H. Heynig & D. Mollenhauer). Gustav Fischer Verlag Stuttgart.
- Kraus, U. R.; 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. Texte 25/2015, Umweltbundesamt (Hrsg.), Dessau-Roßlau, ISSN 1862-4804.
- Kuzmanovic, M.; Dolédec, S.; Castro-Catala, N. de; Ginebreda, A.; Sabater, S.; Muñoz, I.; Barceló, D. (2017): Environmental stressors as a driver of the trait composition of benthic macroinvertebrate assemblages in polluted Iberian rivers. In: *Environmental Research* 156, S. 485–493. DOI: 10.1016/j.envres.2017.03.054.
- LAWA (1998): Beurteilung der Wasserbeschaffenheit von Fließgewässern in der Bundesrepublik Deutschland - chemische Gewässergüteklassifikation. 1. Aufl. Berlin: Kulturbuchverl. (Konzepte und Strategien Oberirdische Gewässer).
- LAWA (1999): Gewässerstrukturgütekartierung in der Bundesrepublik Deutschland. Verfahren für kleine bis mittelgroße Fließgewässer. Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser. Online verfügbar unter

http://www.lawa.de/documents/Gewaesserstrukturguetekartierung_Verfahren_kleine_mittelgrosse_Fliessgewaesser.pdf, zuletzt geprüft am 19.02.2019.

LAWA (2007): Rahmenkonzeption (RaKon) Monitoring. Arbeitspapier des LAWA-AO, Teil B – Bewertungsgrundlagen und Methodenbeschreibung.

Le, T. D. H.; Scharmüller, A.; Kattwinkel, M.; Kühne, R.; Schüürmann, G.; Schäfer, R. B. (2017): Contribution of waste water treatment plants to pesticide toxicity in agriculture catchments. In: *Ecotoxicology and Environmental Safety* 145, S. 135–141. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2017.07.027.

Lenat, D. R. (1988): Water Quality Assessment of Streams Using a Qualitative Collection Method for Benthic Macroinvertebrates. In: *Journal of the North American Benthological Society* 7 (3), S. 222–233. DOI: 10.2307/1467422.

Leu, C.; Singer, H.; Stamm, C.; Müller, S. R.; Schwarzenbach, R. P. (2004a): Simultaneous assessment of sources, processes, and factors influencing herbicide losses to surface waters in a small agricultural catchment. In: *Environmental Science & Technology* 38 (14), S. 3827–3834. DOI: 10.1021/es0499602.

Leu, C.; Singer, H.; Stamm, C.; Müller, S. R.; Schwarzenbach, R. P. (2004b): Variability of herbicide losses from 13 fields to surface water within a small catchment after a controlled herbicide application. In: *Environmental Science & Technology* 38 (14), S. 3835–3841. DOI: 10.1021/es0499593.

Lewis, K. A.; Tzilivakis, J.; Warner, D. J.; Green, A. (2016): An international database for pesticide risk assessments and management. In: *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal* 22 (4), S. 1050–1064. DOI: 10.1080/10807039.2015.1133242.

Liess, M.; Schulz, R. (1999): Linking insecticide contamination and population response in an agricultural stream. In: *Environmental Toxicology and Chemistry* 18 (9), S. 1948–1955. DOI: 10.1002/etc.5620180913.

Liess, M.; Schulz, R.; Liess, M.H.-D.; Rother, B.; Kreuzig, R. (1999): Determination of insecticide contamination in agricultural headwater streams. In: *Water Research* 33 (1), S. 239–247. DOI: 10.1016/S0043-1354(98)00174-2.

Liess, M.; Von der Ohe, P. C. (2005): Analyzing effects of pesticides on invertebrate communities in streams. In: *Environmental Toxicology and Chemistry* 24 (4), S. 954–965. DOI: 10.1897/03-652.1.

Liess, M.; Brown, C.; Dohmen, G.; Duquesne, S.; Hart, A.; Heimbach, F.; Kreuger, J.; Lagadic, L.; Maund, S.; Streloke, M.; Tarazona, J. (2005): Effects of Pesticides in the Field - EPIF. Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC).

Liess, M.; Ratte, T.; Ebke, P.; Hollert, H. (2019): 20 years SETAC GLB: increasing realism of pesticide risk assessment. In: *Environmental Sciences Europe* 31 (1), S. 35. DOI: 10.1186/s12302-019-0197-x.

Liess, M.; Liebmann, L.; Vormeier, P.; Weisner, O.; Altenburger, Rolf; Borchardt D.; Brack, W.; Chatzinotas, A.; Escher, B. I.; Foit, K.; Gunold, R.; Henz, S.; Hitzfeld, K. L.; Schmitt-Jansen, M.; Kamjunke, N.; Kaske, O.; Knillmann, S.; Krauss, M.; Küster, E.; Link, M.; Lück, M.; Möder, M.; Müller, A.; Paschke, A.; Schäfer, R. B.; Schneeweiss, A.; Schreiner, V. C.; Schulze, T.; Schüürmann, G.; Tümping, W. von; Weitere, M.; Wogram, J.; Reemtsma, T. (2021): Pesticides are the dominant stressors for vulnerable insects in lowland streams. In Review.

Lim, F.; Ong, S.; Hu, J. (2017): Recent Advances in the Use of Chemical Markers for Tracing Wastewater Contamination in Aquatic Environment: A Review. In: *Water* 9 (2), S. 143. DOI: 10.3390/w9020143.

Lorenz, A.; Feld, C. K.; Hering, D. (2004): Typology of streams in Germany based on benthic invertebrates: Ecoregions, zonation, geology and substrate. In: *Limnologica* 34 (4), S. 379–389. DOI: 10.1016/S0075-9511(04)80007-0.

- Lu, Z.; Gan, J.; Cui, X.; Delgado-Moreno, L.; Lin, K. (2019): Understanding the bioavailability of pyrethroids in the aquatic environment using chemical approaches. In: *Environment International* 129, S. 194–207. DOI: 10.1016/j.envint.2019.05.035.
- Luckow, V. (1980): Eine praxisorientierte Bestimmung der Nachweisgrenze. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 303: 23–25.
- Magnusson, K.; Eliasson, K.; Fråne, A.; Haikonen, K.; Hultén, J.; Olshammar, M. et al. (2016): Swedish sources and pathways for microplastics to the marine environment. A review of existing data. IVL Svenska Miljöinstitutet, Stockholm, Sverige (C 183).
- Martin, A.; Margoum, C.; Randon, J.; Coquery, M. (2016): Silicone rubber selection for passive sampling of pesticides in water. In: *Talanta* 160, S. 306–313. DOI: 10.1016/j.talanta.2016.07.019.
- Meier, C.; Haase, P.; Rolauffs, P.; Schindehütte, K.; Schöll, F.; Sundermann, A.; Hering, D. (2006): *Methodisches Handbuch Fließgewässerbewertung. Handbuch zur Untersuchung und Bewertung von Fließgewässern auf der Basis des Makrozoobenthos vor dem Hintergrund der EG-Wasserrahmenrichtlinie.* Online verfügbar unter http://www.fliessgewaesserbewertung.de/downloads/abschlussbericht_20060331_anhang_IX.pdf, zuletzt geprüft am 05.02.2019.
- Mondy, C. P.; Usseglio-Polatera, P. (2013): Using conditional tree forests and life history traits to assess specific risks of stream degradation under multiple pressure scenario. In: *The Science of the Total Environment* 461–462, S. 750–760. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.05.072.
- Morrison, S. A.; Luttbeg, B.; Belden, J. B. (2016): Comparisons of discrete and integrative sampling accuracy in estimating pulsed aquatic exposures. In: *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)* 218, S. 749–756. DOI: 10.1016/j.envpol.2016.07.071.
- Moschet, C.; Vermeirssen, E. L. M.; Seiz, R.; Pfefferli, H.; Hollender, J. (2014): Picogram per liter detections of pyrethroids and organophosphates in surface waters using passive sampling. In: *Water Research* 66, S. 411–422. DOI: 10.1016/j.watres.2014.08.032.
- Moschet, C.; Vermeirssen, E. L. M.; Singer, H.; Stamm, C.; Hollender, J. (2015): Evaluation of in-situ calibration of Chemcatcher passive samplers for 322 micropollutants in agricultural and urban affected rivers. In: *Water Research* 71, S. 306–317. DOI: 10.1016/j.watres.2014.12.043.
- Mostafa, F. I. Y.; Helling, C. S. (2002): Impact of four pesticides on the growth and metabolic activities of two photosynthetic algae. In: *Journal of Environmental Science and Health. Part. B, Pesticides, food contaminants, and agricultural wastes* 37 (5), S. 417–444. DOI: 10.1081/PFC-120014873.
- Müller, A.; Hitzfeld, K. L. (2020): Kleingewässermonitoring - Realitätscheck der Umweltrisikobewertung von Pflanzenschutzmitteln. In: *Wasser Abfall* 22 (3), S. 37–42. DOI: 10.1007/s35152-020-0193-x.
- Müller, A.; Österlund, H.; Marsalek, J.; Viklander, M. (2020): The pollution conveyed by urban runoff: A review of sources. In: *The Science of the total environment* 709, S. 136125. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.136125.
- Munz, N. A.; Burdon, F. J.; Zwart, D. de; Junghans, M.; Melo, L.; Reyes, M. et al. (2017): Pesticides drive risk of micropollutants in wastewater-impacted streams during low flow conditions. In: *Water research* 110, S. 366–377. DOI: 10.1016/j.watres.2016.11.001.
- Münze, R.; Orlinskiy, P.; Gunold, R.; Paschke, A.; Kaske, O.; Beketov, M. I. A. et al. (2015): Pesticide impact on aquatic invertebrates identified with Chemcatcher® passive samplers and the SPEAR(pesticides) index. In: *The Science of the Total Environment* 537, S. 69–80. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.07.012.
- Münze, R.; Hannemann, C.; Orlinskiy, P.; Gunold, R.; Paschke, A.; Foit, K. et al. (2017): Pesticides from wastewater treatment plant effluents affect invertebrate communities. In: *The Science of the Total Environment* 599–600, S. 387–399. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.03.008.

- Niggli, U.; Riedel, J.; Brühl, C.; Liess, M.; Schulz, R.; Altenburger, R. et al. (2020): Pflanzenschutz und Biodiversität in Agrarökosystemen. *Berichte über Landwirtschaft - Zeitschrift für Agrarpolitik und Landwirtschaft*, 98, 1. DOI: 10.12767/buel.v98i1.272.
- Norman, J. E.; Mahler, B. J.; Nowell, L. H.; van Metre, Peter C.; Sandstrom, M. W.; Corbin, M. A. et al. (2020): Daily stream samples reveal highly complex pesticide occurrence and potential toxicity to aquatic life. In: *The Science of the Total Environment* 715, S. 136795. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.136795.
- Nsenga K., Mathieu; Meng, F.; Iseyemi, O.; Moore, M. T.; Zhu, B.; Tao, W. et al. (2018): Removal of non-point source pollutants from domestic sewage and agricultural runoff by vegetated drainage ditches (VDDs): Design, mechanism, management strategies, and future directions. In: *The Science of the Total Environment* 639, S. 742–759. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.05.184.
- O'Brien, D.; Bartkow, M.; Mueller, J. F. (2011): Determination of deployment specific chemical uptake rates for SDB-RPD Empore disk using a passive flow monitor (PFM). In: *Chemosphere* 83 (9), S. 1290–1295. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.02.089.
- OECD (2004): Test No. 202: Daphnia sp. Acute Immobilisation Test, OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 2, OECD Publishing, Paris. Online verfügbar unter <http://dx.doi.org/10.1787/9789264069947-en>.
- Patt, H. (2018): *Naturnaher Wasserbau*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden.
- Pereda, O.; Solagaistua, L.; Atristain, M.; Guzmán, I. de; Larrañaga, A.; Schiller, D. von; Elosegi, A. (2020): Impact of wastewater effluent pollution on stream functioning: A whole-ecosystem manipulation experiment. In: *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)* 258, S. 113719. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.113719.
- Pluskal, T.; Castillo, S.; Villar-Briones, A.; Oresic, M. (2010): MZmine 2: modular framework for processing, visualizing, and analyzing mass spectrometry-based molecular profile data. In: *BMC bioinformatics* 11, S. 395. DOI: 10.1186/1471-2105-11-395.
- Pottgiesser, T.; Sommerhäuser, M. (2008): Beschreibung und Bewertung der deutschen Fließgewässertypen - Steckbriefe und Anhang. Begleittext. Hg. v. Umweltbundesamt und Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser. Online verfügbar unter http://gewaesser-bewertung.de/files/steckbriefe_fliessgewaessertypen_april2008.pdf, zuletzt geprüft am 19.02.2019.
- Rasmussen, J.; Wiberg-Larsen, P.; Baattrup-Pedersen, A.; Monberg, R. J.; Kronvang, B. (2012): Impacts of pesticides and natural stressors on leaf litter decomposition in agricultural streams. In: *The Science of the Total Environment* 416, S. 148–155. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2011.11.057.
- Rauthe, M.; Steiner, H.; Riediger, U.; Mazurkiewicz, A.; Gratzki, A. (2013): A Central European precipitation climatology – Part I: Generation and validation of a high-resolution gridded daily data set (HYRAS). In: *metz* 22 (3), S. 235–256. DOI: 10.1127/0941-2948/2013/0436.
- Reemtsma, T.; Alder, L.; Banasiak, U. (2013): A multimethod for the determination of 150 pesticide metabolites in surface water and groundwater using direct injection liquid chromatography-mass spectrometry. In: *Journal of Chromatography. A* 1271 (1), S. 95–104. DOI: 10.1016/j.chroma.2012.11.023.
- Reiber, L.; Knillmann, S.; Foit, K.; Liess, M. (2020): Species occurrence relates to pesticide gradient in streams. In: *The Science of the Total Environment* 735, S. 138807. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.138807.
- Rolauffs, P.; Hering, D.; Sommerhäuser, M.; Rödiger, S.; Jähmig, S. (2003): Entwicklung eines leitbildorientierten Saprobienindex für die biologische Fließgewässerbewertung. Hg. v. Umweltbundesamt.
- Schäfer, R. B.; Paschke, A.; Liess, M. (2008a): Aquatic passive sampling of a short-term thiacloprid pulse with the Chemcatcher: impact of biofouling and use of a diffusion-limiting membrane on the sampling rate. In: *Journal of Chromatography. A* 1203 (1), S. 1–6. DOI: 10.1016/j.chroma.2008.05.098.

- Schäfer, R. B.; Paschke, A.; Vrana, B.; Mueller, R.; Liess, M. (2008b): Performance of the Chemcatcher passive sampler when used to monitor 10 polar and semi-polar pesticides in 16 Central European streams, and comparison with two other sampling methods. In: *Water Research* 42 (10-11), S. 2707–2717. DOI: 10.1016/j.watres.2008.01.023.
- Schäfer, R. B.; Caquet, T.; Siimes, K.; Mueller, R.; Lagadic, L.; Liess, M. (2007): Effects of pesticides on community structure and ecosystem functions in agricultural streams of three biogeographical regions in Europe. In: *Science of the Total Environment* 382 (2-3), S. 272–285. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2007.04.040.
- Schäfer, R. B.; Von der Ohe, P. C.; Rasmussen, J.; Kefford, B. J.; Beketov, M. A.; Schulz, R.; Liess, M. (2012): Thresholds for the effects of pesticides on invertebrate communities and leaf breakdown in stream ecosystems. In: *Environmental Science & Technology* 46 (9), S. 5134–5142. DOI: 10.1021/es2039882.
- Schäfer, R. B.; Liess, M.; Altenburger, R.; Filser, J.; Hollert, H.; Roß-Nickoll, M. et al. (2019): Future pesticide risk assessment: narrowing the gap between intention and reality. In: *Environmental Sciences Europe* 31 (1), S. 244. DOI: 10.1186/s12302-019-0203-3.
- Schreiner, V.C., Link, M., Amelung, G., Schäfer, R.B (2019): A field based experiment on the responses of different microbial communities and related ecosystem functions to fungicides. Society for Freshwater Science. Salt Lake City (USA), 2019.
- Schreiner, V. C.; Bakanov, N.; Kattwinkel, M.; Könemann, S.; Kunz, S.; Vermeirssen, E. L. M.; Schäfer, R. B. (2020): Sampling rates for passive samplers exposed to a field-relevant peak of 42 organic pesticides. In: *The Science of the Total Environment* 740, S. 140376. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.140376.
- Schulze, T.; Streck, G.; Paschke, A. (2011): Sampling and Conservation. In: P. Wilderer (ed.) *Treatise on Water Science*, Vol. 3, pp. 131–152, Oxford: Academic Press.
- Schweizer Bauer (2019): Illegaler Stoff: Bienensterben im Aargau. Hg. v. schweizerbauer.ch. Online verfügbar unter <https://www.schweizerbauer.ch/pflanzen/pflanzenschutz/illegaler-stoff-bienensterben-im-aargau-52369.html>, zuletzt geprüft am 18.06.2020.
- Sidhu, J. P. S.; Ahmed, W.; Gernjak, W.; Aryal, R.; McCarthy, D.; Palmer, A. et al. (2013): Sewage pollution in urban stormwater runoff as evident from the widespread presence of multiple microbial and chemical source tracking markers. In: *The Science of the Total Environment* 463-464, S. 488–496. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.06.020.
- Soares, M. P.; Jesus, F.; Almeida, A. R.; Domingues, I.; Hayd, L.; Soares, A. M. V. M. (2019): Effects of pH and nitrites on the toxicity of a cypermetrin-based pesticide to shrimps. In: *Chemosphere* 241, S. 125089. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125089.
- Software-Handbuch ASTERICS (2013), Version 4, Software-Handbuch für die deutsche Version. Abrufbar unter http://gewaesser-bewertung.de/files/asteric_softwarehandbuch_version4_1.pdf, zuletzt geprüft am 02.10.2020.
- Somoal, S. H.; Paschke, A.; Schüürmann, G: (2020): Passive sampling of pyrethroids and other hydrophobic organic compounds in aqueous environments with the Sorb-Star® – Sampler calibration and field application. Publication in preparation
- Sprague, J. B. (1970): Measurement of pollutant toxicity to fish. II. Utilizing and applying bioassay results. In: *Water Research* 4 (1), S. 3–32. DOI: 10.1016/0043-1354(70)90018-7.
- Stehle, S.; Schulz, R. (2015a): Agricultural insecticides threaten surface waters at the global scale. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 112 (18), S. 5750–5755. DOI: 10.1073/pnas.1500232112.

- Stehle, S.; Schulz, R. (2015b): Pesticide authorization in the EU-environment unprotected? In: *Environmental Science and Pollution Research international* 22 (24), S. 19632–19647. DOI: 10.1007/s11356-015-5148-5.
- Stephens, B. S.; Kapernick, A.; Eaglesham, G.; Mueller, J. (2005): Aquatic passive sampling of herbicides on naked particle loaded membranes: accelerated measurement and empirical estimation of kinetic parameters. In: *Environmental Science & Technology* 39 (22), S. 8891–8897. DOI: 10.1021/es050463a.
- Stoddard, J. L.; Larsen, D. P.; Hawkins, C. P.; Johnson, R. K.; Norris, R. H. (2006): Setting expectations for the ecological condition of streams: The concept of reference condition. In: *Ecological Applications* 16 (4), S. 1267–1276. DOI: 10.1890/1051-0761(2006)016[1267:SEFTEC]2.0.CO;2.
- Szöcs, E.; Brinke, M.; Karaoglan, B.; Schäfer, R. B. (2017): Large Scale Risks from Agricultural Pesticides in Small Streams. In: *Environmental Science & Technology* 51 (13), S. 7378–7385. DOI: 10.1021/acs.est.7b00933.
- Taylor, A. C.; Fones, G. R.; Mills, G. A. (2020): Trends in the use of passive sampling for monitoring polar pesticides in water. In: *Trends in Environmental Analytical Chemistry* 27, e00096. DOI: 10.1016/j.teac.2020.e00096.
- Topping, C. J.; Aldrich, A.; Berny, P. (2020): Overhaul environmental risk assessment for pesticides. In: *Science (New York, N.Y.)* 367 (6476), S. 360–363. DOI: 10.1126/science.aay1144.
- Tran, N. H.; Hu, J.; Li, J.; Ong, S. L. (2014a): Suitability of artificial sweeteners as indicators of raw wastewater contamination in surface water and groundwater. In: *Water Research* 48, S. 443–456. DOI: 10.1016/j.watres.2013.09.053.
- Tran, N. H.; Li, J.; Hu, J.; Ong, S. L. (2014b): Occurrence and suitability of pharmaceuticals and personal care products as molecular markers for raw wastewater contamination in surface water and groundwater. In: *Environmental Science and Pollution Research international* 21 (6), S. 4727–4740. DOI: 10.1007/s11356-013-2428-9.
- UBA (2017): *Gewässer in Deutschland: Zustand und Bewertung*. Umweltbundesamt. Dessau-Roßlau.
- UBA (2018): *Daten zur Umwelt 2018: Umwelt und Landwirtschaft*. Umweltbundesamt. Dessau-Roßlau.
- UBA (2019): Database "Pharmaceuticals in the environment" (Excel file). Umweltbundesamt. Online verfügbar unter <https://www.umweltbundesamt.de/dokument/database-pharmaceuticals-in-the-environment-excel>, zuletzt geprüft am 28.01.2021.
- UDE (2019): Kurzdarstellungen „Core Metrics Makrozoobenthos“. Grundlegende Unterstützung bei der Interpretation der Berechnungsergebnisse. Hg. v. Universität Duisburg Essen. Online verfügbar unter <http://fliessgewaesserbewertung.de/kurzdarstellungen/core-metrics/>, zuletzt geprüft am 20.02.2019.
- US EPA (2011): 40 CFR Part 136, Appendix B to Part 136 - Definition and Procedure for the Determination of the Method Detection Limit-Revision 1.11.
- US EPA (2012): Conductivity. In *Water: Monitoring and Assessment*. U.S. Environmental Protection Agency. Online verfügbar unter <http://water.epa.gov/type/rsl/monitoring/vms59.cfm>, zuletzt geprüft am 06.03.2020.
- US EPA (2020): Ecotoxicology Database. Safer Chemicals Research. U.S. Environmental Protection Agency. Online verfügbar unter <https://www.epa.gov/chemical-research/ecotoxicology-database>, zuletzt geprüft am 09.03.2020.
- US EPA (2021a): ECOTOX User Guide: ECOTOXicology Knowledgebase System. Version 5.3. Verfügbar unter: <http://www.epa.gov/ecotox/>.
- US EPA (2021b): Ecological Structure Activity Relationships (ECOSAR) Predictive Model. Version 2.0. Verfügbar unter: <https://www.epa.gov/tsca-screening-tools/ecological-structure-activity-relationships-ecosar-predictive-model>.

Van Metre, P. C.; Alvarez, D. A.; Mahler, B. J.; Nowell, L.; Sandstrom, M.; Moran, P. (2017): Complex mixtures of Pesticides in Midwest U.S. streams indicated by POCIS time-integrating samplers. In: *Environmental Pollution* (Barking, Essex: 1987) 220 (Pt A), S. 431–440. DOI: 10.1016/j.envpol.2016.09.085.

Van Pinxteren, M.; Paschke, A.; Popp, P. (2010): Silicone rod and silicone tube sorptive extraction. In: *Journal of Chromatography. A* 1217 (16), S. 2589–2598. DOI: 10.1016/j.chroma.2009.11.025.

Vasselon, V.; Domaizon, I.; Rimet, F.; Kahlert, M.; Bouchez, A. (2017): Application of high-throughput sequencing (HTS) metabarcoding to diatom biomonitoring: Do DNA extraction methods matter? In: *Freshwater Science* 36 (1), S. 162–177. DOI: 10.1086/690649.

Vijayan, A.; Österlund, H.; Magnusson, K.; Marsalek, J.; Viklander, M. (2019): Microplastics pathways in the urban environment: Urban roadside snowbanks. Novatech 2019 10th international conference, 2019. Online verfügbar unter <http://ltu.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2%3A1387657&dsid=-2270>, zuletzt geprüft am 25.02.2021.

Vormeier, P.; Liebmann, L.; Weisner, O.; Foit, K.; Knillmann, S.; Link, M.; Möder, M.; Reemtsma, T.; Schäfer, R. B.; Schneeweiss, A.; Schreiner, V. C.; Liess, M. (2021): Footprint of pesticide contamination in agricultural streams. In Process.

Waite, I. R. (2014): Agricultural disturbance response models for invertebrate and algal metrics from streams at two spatial scales within the U.S. In: *Hydrobiologia* 726 (1), S. 285–303. DOI: 10.1007/s10750-013-1774-4.

Weisner, O.; Frische, T.; Liebmann, L.; Reemtsma, T.; Roß-Nickoll, M.; Schäfer, R. B.; Schäffer, A.; Scholz-Starke, B.; Vormeier, P.; Knillmann, S.; Liess, M. (2021): Risk from pesticide mixtures – the gap between risk assessment and reality. In: *The Science of the Total Environment* 796 (9), S. 149017, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.149017.

Werner, I.; Young, T. M. (2018): Pyrethroid Insecticides—Exposure and Impacts in the Aquatic Environment. In: D.A. DellaSala, M.I. Goldstein (eds.) *The Encyclopedia of the Anthropocene*, Vol. 5, p. 119–126. Oxford: Elsevier.

Wick, A.; Bänsch-Baltruschat, B.; Keller, M.; Scharmüller, A.; Schäfer, R. B.; Foit, Kaarina et al. (2019): Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pestiziden Teil 2. Konzeption eines repräsentativen Monitorings zur Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft. Umweltbundesamt. Dessau-Roßlau.

Wood, Rebecca J.; Mitrovic, Simon M.; Lim, Richard P.; St. Warne, Michael J.; Dunlop, Jason; Kefford, Ben J. (2019): Benthic diatoms as indicators of herbicide toxicity in rivers – A new SPEcies At Risk (SPEARherbicides) index. In: *Ecological Indicators* 99, S. 203–213. DOI: 10.1016/j.ecolind.2018.12.035.

Zirlewagen, J.; Licha, T.; Schiperski, F.; Nödler, K.; Scheytt, T. (2016): Use of two artificial sweeteners, cyclamate and acesulfame, to identify and quantify wastewater contributions in a karst spring. In: *The Science of the Total Environment* 547, S. 356–365. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.12.112.

A Anhang

A.1 Messstellencharakterisierung

A.1.1 Messstellenübersicht: Einordnung der Fließgewässerabschnitte als landwirtschaftliche (LW) oder nicht-landwirtschaftliche (N-LW) Messstelle, je nach Kriterium für die verschiedenen Auswertungen (siehe Kapitel 2.1). Weiterhin verschiedene Charakteristika der Messstellen, wie die Anzahl an genommenen Schöpf- und Ereignisproben, die Durchführung der einzelnen biologischen Untersuchungsmethoden, den Flächenanteilen von verschiedenen Nutzungsarten und ob im Oberlauf der Messstelle eine Kläranlage lag.

Messstelle	Jahr	Einordnung Chemische Auswertung	Einordnung Biologische Auswertung	Anzahl Schöpfproben	Anzahl Ereignisproben	Beprobung Makrozoobenthos	Beprobung Biofilm	Algentest	Daphninentest	Fischartest	Laubabbau	Anteil Flächennutzung im EZG [%]				Kläranlage im Oberlauf
												Landwirtschaft	Urban	Wald	Grünland	
S1	2018	LW	LW	4	3	ja	ja	ja	ja	nein	ja	71	6	23	0	nein
S2	2019	LW	LW	5	1	ja	nein	nein	nein	nein	ja	95	0	5	0	nein
S3	2019	LW	LW	5	1	ja	nein	nein	nein	nein	ja	70	0	31	0	nein
S4	2018	LW	LW	4	1	ja	ja	ja	nein	nein	nein	93	3	5	0	nein
S5	2019	LW	LW	5	2	ja	nein	nein	nein	nein	ja	95	3	2	0	nein
S6	2018	LW	LW	4	3	ja	ja	ja	ja	nein	nein	56	7	32	6	nein
S7	2019	LW	LW	5	4	ja	nein	nein	nein	nein	ja	48	3	28	8	nein
S8	2019	LW	LW	5	3	ja	nein	nein	nein	nein	ja	71	21	6	2	nein
S9	2018	LW	LW	4	4	ja	ja	ja	ja	ja	ja	67	7	26	0	nein
S10	2019	LW	LW	5	2	ja	nein	nein	nein	nein	ja	64	3	33	0	ja
S11	2019	LW	LW	5	3	ja	nein	nein	nein	nein	ja	94	0	6	0	nein
S12	2018	LW	LW	4	3	ja	ja	ja	ja	ja	ja	88	0	12	0	nein

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

Messstelle	Jahr	Einordnung Chemische Auswertung	Einordnung Biologische Auswertung	Anzahl Schöpf- proben	Anzahl Ereignis- proben	Beprobung Makrozoobenthos	Beprobung Biofilm	Algentest	Daphninen test	Fischartest	Laubabbau	Anteil Flächennutzung im EZG [%]				Kläranlage im Oberlauf
												Landwirtschaft	Urban	Wald	Grünland	
S13	2018	N-LW	LW	4	0	ja	nein	nein	nein	nein	ja	96	4	0	0	nein
S14	2019	LW	LW	5	4	ja	nein	nein	nein	nein	ja	83	3	13	0	ja
S15	2019	LW	LW	5	2	ja	nein	nein	nein	nein	ja	73	0	27	0	nein
S16	2019	LW	LW	5	1	ja	nein	nein	nein	nein	ja	87	0	13	0	nein
S17	2019	LW	LW	5	2	ja	nein	nein	nein	nein	ja	99	0	1	0	nein
S18	2018	LW	LW	4	4	ja	ja	ja	ja	ja	ja	81	2	17	0	ja
S19	2018	LW	LW	4	5	ja	ja	ja	ja	ja	ja	80	0	20	0	nein
S20	2019	LW	LW	5	4	ja	ja	nein	nein	nein	ja	82	2	16	0	ja
S21	2019	LW	LW	5	1	ja	nein	nein	nein	nein	ja	51	4	45	0	nein
S22	2018	LW	LW	4	0	nein	nein	nein	nein	nein	ja	60	4	37	0	nein
S22	2019	LW	LW	5	2	ja	nein	nein	nein	nein	ja	60	4	37	0	nein
S23	2019	LW	LW	5	5	ja	nein	nein	nein	nein	ja	41	3	54	2	nein
S24	2018	LW	LW	4	3	ja	nein	ja	ja	nein	ja	83	8	7	0	nein
S25	2018	LW	LW	4	3	ja	ja	ja	ja	nein	ja	60	3	38	0	nein
S26	2019	LW	LW	5	2	ja	nein	nein	nein	nein	ja	56	0	44	0	ja
S27	2018	LW	LW	4	1	ja	ja	nein	nein	nein	ja	86	1	13	0	nein
S28	2019	LW	LW	5	1	ja	nein	nein	nein	nein	ja	96	4	0	0	nein
S29	2019	LW	LW	5	1	ja	nein	nein	nein	nein	ja	84	0	16	0	nein
S30	2019	LW	LW	5	1	ja	nein	nein	nein	nein	ja	80	0	20	0	nein
S31	2019	LW	LW	5	3	ja	nein	nein	nein	nein	nein	68	0	32	0	nein
S32	2018	LW	LW	4	3	ja	nein	ja	ja	ja	ja	97	3	0	0	nein
S33	2018	LW	LW	4	2	ja	nein	ja	ja	nein	nein	50	0	50	0	nein
S34	2018	LW	LW	4	3	ja	nein	ja	ja	ja	ja	96	0	4	0	nein
S35	2018	LW	LW	4	4	ja	ja	ja	ja	ja	ja	83	3	15	0	nein

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

Messstelle	Jahr	Einordnung Chemische Auswertung	Einordnung Biologische Auswertung	Anzahl Schöpf- proben	Anzahl Ereignis- proben	Beprobung Makrozoobenthos	Beprobung Biofilm	Algentest	Daphninen test	Fischartest	Laubabbau	Anteil Flächennutzung im EZG [%]				Kläranlage im Oberlauf
												Landwirtschaft	Urban	Wald	Grünland	
S35	2019	LW	LW	5	8	ja	nein	nein	nein	nein	ja	83	3	15	0	nein
S36	2018	LW	LW	4	2	ja	ja	nein	nein	nein	ja	61	4	36	0	nein
S37	2019	LW	LW	5	1	ja	nein	nein	nein	nein	ja	79	3	18	0	nein
S38	2019	LW	LW	5	3	ja	nein	nein	nein	nein	ja	85	0	15	0	nein
S39	2019	LW	LW	5	2	ja	nein	nein	nein	nein	ja	92	3	5	0	nein
S40	2018	LW	LW	4	5	ja	ja	ja	ja	ja	ja	70	7	23	0	nein
S41	2018	LW	LW	4	1	ja	ja	ja	ja	nein	ja	92	0	8	0	nein
S42	2018	LW	LW	4	2	ja	ja	ja	ja	ja	ja	81	2	17	0	nein
S43	2018	LW	LW	4	6	ja	nein	ja	ja	ja	ja	73	11	16	0	nein
S43	2019	LW	LW	4	7	ja	nein	nein	nein	nein	ja	73	11	16	0	nein
S44	2019	LW	LW	5	3	ja	nein	nein	nein	nein	ja	76	0	24	0	nein
S45	2019	LW	LW	5	2	ja	nein	nein	nein	nein	ja	89	3	9	0	nein
S46	2018	LW	LW	3	2	ja	ja	ja	ja	nein	ja	34	2	64	0	nein
S47	2018	LW	LW	4	2	ja	ja	nein	nein	nein	ja	97	3	0	0	ja
S48	2019	LW	LW	5	1	ja	nein	nein	nein	nein	ja	91	0	9	0	nein
S49	2019	LW	LW	5	1	ja	nein	nein	nein	nein	nein	96	4	0	0	nein
S50	2019	LW	LW	5	2	ja	nein	nein	nein	nein	nein	100	0	0	0	nein
S51	2018	LW	LW	4	4	ja	ja	ja	ja	ja	ja	69	2	29	0	nein
S52	2018	LW	LW	6	3	ja	nein	ja	ja	nein	ja	24	0	76	0	nein
S53	2018	LW	LW	6	6	ja	ja	ja	ja	nein	ja	22	0	78	0	nein
S53	2019	LW	LW	5	3	ja	nein	nein	nein	nein	ja	22	0	78	0	nein
S54	2018	LW	LW	6	6	ja	nein	ja	ja	nein	ja	48	4	48	0	ja
S55	2018	LW	LW	6	8	ja	nein	ja	ja	nein	ja	27	4	68	0	nein
S56	2018	LW	LW	6	4	ja	ja	ja	ja	nein	nein	23	13	64	0	nein

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

Messstelle	Jahr	Einordnung Chemische Auswertung	Einordnung Biologische Auswertung	Anzahl Schöpf- proben	Anzahl Ereignis- proben	Beprobung Makrozoobenthos	Beprobung Biofilm	Algentest	Daphninen test	Fischartest	Laubbau	Anteil Flächennutzung im EZG [%]				Kläranlage im Oberlauf
												Landwirtschaft	Urban	Wald	Grünland	
S56	2019	LW	LW	5	0	nein	nein	nein	nein	nein	ja	23	13	64	0	nein
S57	2019	LW	LW	5	3	ja	nein	nein	nein	nein	ja	54	17	29	0	nein
S58	2018	LW	LW	6	3	ja	ja	ja	ja	nein	ja	27	2	70	0	nein
S58	2019	LW	LW	5	0	nein	nein	nein	nein	nein	ja	27	2	70	0	nein
S59	2018	LW	LW	6	5	ja	ja	ja	ja	nein	ja	31	7	61	0	ja
S59	2019	LW	LW	5	2	ja	nein	nein	nein	nein	ja	31	7	61	0	ja
S60	2018	LW	LW	6	6	ja	nein	ja	ja	nein	ja	35	5	60	0	nein
S60	2019	LW	LW	5	2	ja	nein	nein	nein	nein	ja	35	5	60	0	nein
S61	2019	LW	LW	5	1	ja	nein	nein	nein	nein	ja	82	0	18	0	nein
S62	2018	LW	LW	5	0	ja	ja	nein	nein	nein	ja	94	4	2	0	nein
S63	2018	LW	LW	5	1	ja	ja	ja	ja	ja	ja	98	0	2	0	ja
S63	2019	LW	LW	5	1	ja	nein	nein	nein	nein	ja	98	0	2	0	ja
S64	2018	LW	LW	5	0	ja	ja	nein	nein	nein	ja	70	2	28	0	nein
S65	2019	LW	LW	5	3	ja	nein	nein	nein	nein	ja	91	0	9	0	nein
S66	2019	LW	LW	5	1	ja	nein	nein	nein	nein	nein	100	0	0	0	nein
S67	2018	LW	LW	4	3	ja	ja	ja	ja	nein	ja	89	3	8	0	nein
S68	2018	LW	LW	4	8	ja	nein	ja	ja	ja	nein	90	10	0	0	nein
S69	2018	LW	LW	4	9	ja	ja	ja	ja	nein	ja	59	2	35	0	nein
S70	2019	LW	LW	5	4	ja	nein	nein	nein	nein	ja	87	0	13	0	nein
S71	2018	LW	LW	4	6	ja	nein	ja	ja	nein	ja	59	4	36	0	nein
S72	2018	LW	LW	4	2	ja	nein	ja	ja	ja	nein	98	2	0	0	ja
S73	2018	LW	LW	4	1	ja	ja	nein	nein	nein	ja	60	0	40	0	nein
S74	2018	LW	LW	4	6	ja	nein	ja	ja	ja	ja	98	2	0	0	nein
S74	2019	LW	LW	4	4	ja	nein	nein	nein	nein	nein	98	2	0	0	nein

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

Messstelle	Jahr	Einordnung Chemische Auswertung	Einordnung Biologische Auswertung	Anzahl Schöpf- proben	Anzahl Ereignis- proben	Beprobung Makrozo- benthos	Beprobung Biofilm	Algentest	Daphninen test	Fischartest	Laubbau	Anteil Flächennutzung im EZG [%]				Kläranlage im Oberlauf
												Landwirt- schaft	Urban	Wald	Grünland	
S75	2019	LW	LW	4	5	ja	nein	nein	nein	nein	nein	91	9	0	0	nein
S76	2018	LW	LW	4	2	ja	nein	ja	ja	nein	ja	89	5	6	0	ja
S76	2019	LW	LW	5	4	ja	nein	nein	nein	nein	ja	89	5	6	0	ja
S77	2018	LW	LW	4	8	ja	nein	ja	ja	nein	ja	95	5	1	0	nein
S78	2018	LW	LW	4	1	ja	ja	ja	ja	nein	ja	94	0	6	0	nein
S78	2019	LW	LW	5	4	ja	nein	nein	nein	nein	ja	94	0	6	0	nein
S79	2018	LW	LW	4	3	ja	nein	ja	ja	nein	ja	39	5	56	0	nein
S80	2019	LW	LW	5	5	ja	nein	nein	nein	nein	nein	44	4	51	0	nein
S81	2019	LW	LW	5	6	ja	nein	nein	nein	nein	nein	97	3	0	0	nein
S82	2018	LW	LW	4	2	ja	ja	ja	ja	nein	ja	88	5	7	0	nein
S83	2019	LW	LW	5	4	ja	nein	nein	nein	nein	nein	85	0	15	0	nein
S84	2018	LW	LW	4	2	ja	nein	ja	ja	ja	ja	74	2	24	0	nein
S85	2018	LW	LW	3	5	ja	nein	ja	ja	ja	ja	87	10	3	0	nein
S86	2019	LW	LW	4	3	ja	nein	nein	nein	nein	nein	99	1	0	0	nein
S87	2018	LW	LW	4	0	nein	ja	nein	nein	nein	ja	87	0	13	0	nein
S88	2018	LW	LW	4	0	nein	ja	nein	nein	nein	ja	78	0	22	0	nein
S89	2018	LW	LW	4	0	nein	nein	nein	nein	nein	ja	77	0	23	0	nein
S90	2019	LW	LW	5	0	nein	nein	nein	nein	nein	nein	84	0	16	0	nein
S91	2018	LW	LW	4	0	nein	ja	nein	nein	nein	ja	95	0	5	0	nein
S92	2019	LW	LW	5	2	nein	nein	nein	nein	nein	ja	97	0	3	0	nein
S93	2019	LW	LW	5	0	nein	nein	nein	nein	nein	ja	92	0	8	0	nein
S94	2018	LW	LW	4	3	nein	ja	ja	ja	nein	ja	68	4	28	0	nein
S95	2019	LW	LW	4	2	nein	nein	nein	nein	nein	ja	100	0	0	0	nein
S96	2019	LW	LW	5	0	nein	nein	nein	nein	nein	ja	99	1	0	0	nein

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

Messstelle	Jahr	Einordnung Chemische Auswertung	Einordnung Biologische Auswertung	Anzahl Schöpf- proben	Anzahl Ereignis- proben	Beprobung Makrozoobenthos	Beprobung Biofilm	Algentest	Daphninen test	Fischartest	Laubbau	Anteil Flächennutzung im EZG [%]				Kläranlage im Oberlauf
												Landwirtschaft	Urban	Wald	Grünland	
S97	2019	LW	LW	5	1	nein	nein	nein	nein	nein	ja	99	1	0	0	ja
S98	2018	LW	LW	4	8	nein	ja	ja	ja	nein	ja	58	10	31	0	nein
S98	2019	LW	LW	5	7	nein	nein	nein	nein	nein	ja	58	10	31	0	nein
S99	2019	LW	LW	4	1	nein	nein	nein	nein	nein	nein	97	3	0	0	nein
S100	2018	LW	LW	4	0	nein	nein	nein	nein	nein	nein	79	7	13	1	nein
S101	2019	LW	LW	5	5	nein	nein	nein	nein	nein	ja	93	7	0	0	nein
S102	2019	LW	LW	5	0	nein	nein	nein	nein	nein	ja	76	2	22	0	nein
S103	2018	LW	LW	4	2	nein	nein	ja	ja	ja	ja	76	19	5	0	nein
S104	2019	N-LW	N-LW	5	3	ja	nein	nein	nein	nein	ja	2	0	98	0	nein
S105	2018	N-LW	N-LW	4	0	ja	ja	nein	nein	nein	ja	0	0	100	0	nein
S105	2019	N-LW	N-LW	5	3	ja	nein	nein	nein	nein	nein	0	0	100	0	nein
S106	2019	N-LW	N-LW	5	1	ja	nein	nein	nein	nein	ja	1	0	99	0	nein
S107	2019	N-LW	N-LW	5	1	ja	nein	nein	nein	nein	ja	19	0	81	0	nein
S108	2019	N-LW	N-LW	5	5	ja	nein	nein	nein	nein	ja	0	0	100	0	nein
S109	2019	N-LW	N-LW	5	3	ja	nein	nein	nein	nein	ja	0	0	100	0	nein
S110	2018	N-LW	N-LW	6	0	ja	nein	nein	nein	nein	ja	0	0	100	0	nein
S111	2018	N-LW	N-LW	1	0	ja	nein	nein	nein	nein	nein	3	0	97	0	nein
S112	2019	N-LW	N-LW	5	0	ja	nein	nein	nein	nein	nein	3	0	97	0	nein
S113	2018	N-LW	N-LW	6	0	ja	nein	nein	nein	nein	ja	0	0	100	0	nein
S114	2018	LW	N-LW	6	1	ja	nein	ja	ja	nein	ja	11	0	89	0	nein
S114	2019	LW	N-LW	5	0	nein	nein	nein	nein	nein	ja	11	0	89	0	nein
S115	2018	N-LW	N-LW	4	0	ja	ja	nein	nein	nein	ja	0	0	100	0	nein
S116	2018	N-LW	N-LW	4	0	ja	ja	nein	nein	nein	ja	7	0	93	0	nein
S116	2019	N-LW	N-LW	5	3	ja	nein	nein	nein	nein	ja	7	0	93	0	nein

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

Messstelle	Jahr	Einordnung Chemische Auswertung	Einordnung Biologische Auswertung	Anzahl Schöpf- proben	Anzahl Ereignis- proben	Beprobung Makrozo- benthos	Beprobung Biofilm	Algentest	Daphninen test	Fischartest	Laubabbau	Anteil Flächennutzung im EZG [%]				Kläranlage im Oberlauf
												Landwirt- schaft	Urban	Wald	Grünland	
S117	2018	N-LW	N-LW	4	0	ja	nein	nein	nein	nein	ja	0	4	1	0	nein
S118	2019	N-LW	N-LW	5	4	ja	nein	nein	nein	nein	nein	1	0	99	0	nein
S119	2018	LW	N-LW	4	0	nein	ja	nein	nein	nein	ja	8	0	92	0	nein
S120	2018	LW	N-LW	6	7	nein	nein	ja	ja	ja	ja	7	5	88	0	ja
S121	2018	N-LW	N-LW	6	0	nein	ja	nein	nein	nein	ja	0	0	100	0	nein
S122	2018	N-LW	N-LW	3	0	nein	nein	nein	nein	nein	nein	8	0	92	0	nein
S123	2019	N-LW	N-LW	4	4	nein	nein	nein	nein	nein	ja	7	0	93	0	nein
S124	2018	N-LW	N-LW	3	0	nein	nein	ja	ja	nein	nein	20	0	80	0	nein

A.1.2 Kenngrößen des Gewässerumfeldes der Messstellen: Einzugsgebietsgröße (EZG), Länge und Breite des Fließgewässers bis zur Messstelle, mittlere Hangneigung der Felder im Einzugsgebiet, Mittlere Breite und Hangneigung der Gewässerrandstreifen, Bepflanzungsart der Gewässerrandstreifen sowie Anzahl der ersichtlichen Zuläufe und Erosionsrinnen oberhalb der Messstelle.

Messstelle	Größe EZG [km ²]	Flusslänge [m]	Gewässerprofil [m ²]	Flussbreite [m]	Mittlere Hangneigung Agrarflächen [°]	Gewässerrandstreifen		Anzahl Zuläufe	Anzahl Erosionsrinnen	Bepflanzung Gewässerrandstreifen [%]					Vorkommende Bodentypen im Pufferbereich
						Mittlere Breite [m]	Mittlere Hangneigung [°]			Blühstreifen	Gras	Busch	Bäume	Wege	
S1	20,7	14754	0,179	1,97	0,684	76,73	-0,101	6	0	0	82,40	6,53	8,95	4,26	20 (41,7%), 26 (58,3%)
S2	14,4	7531	0,153	1,61	1,445	28,07	-4,064	0	4	0	58,57	11,24	30,19	0,00	19 (7,7%), 26 (92,3%)
S3	4,8	5580	0,084	2,19	0,719	74,80	0,762	0	2	0	71,43	9,82	18,75	0,00	6 (0,8%), 26 (99,2%)
S4	9,8	12054	0,299	2,36	1,637	61,93	4,513	3	1	0	95,19	0,00	9,62	0,00	6 (0,4%), 19 (7,7%), 26 (91,9%)
S5	17,3	14401	0,251	1,57	0,880	87,18	0,078	4	1	0	81,36	7,19	11,45	0,00	6 (1,1%), 26 (98,9%)
S6	10,9	32638	0,211	2,35	0,486	48,34	0,944	6	1	0	64,89	18,59	14,05	2,46	8 (10,4%), 15 (0,4%), 14 (0,2%), 55 (89%)
S7	19,1	45902	0,095	3,35	0,021	42,18	0,096	2	0	0	40,95	46,67	17,86	3,45	8 (98,7%), 15 (0,7%), 40 (0,6%)
S8	17,5	52430	0,221	3,02	0,418	84,82	1,543	3	3	0	49,03	8,33	29,86	12,78	8 (84,8%), 16 (15,2%),
S9	18,5	16733	0,258	1,72	2,548	53,97	0,204	4	3	0	61,75	24,57	7,11	6,57	18 (100%)
S10	19,3	17929	0,262	1,87	4,706	73,19	2,596	3	5	0	68,39	12,50	25,36	0,00	18 (99,3%), 42 (0,7%)
S11	5,9	10474	0,133	1,43	3,532	63,29	1,010	6	8	0	60,17	15,79	24,04	0,00	18 (96,9%), 61 (3,1%)
S12	5,9	5599	0,158	1,06	3,242	56,83	-8,134	2	6	0	68,00	5,71	29,14	0,00	18 (100%)
S13	5,8	5675	0,208	2,67	0,071	17,59	0,971	0	0	0	75,97	18,18	0,00	14,94	11 (100%)
S14	13,0	15035	0,089	1,47	2,327	26,11	0,940	2	2	0	97,43	2,44	0,00	2,70	51 (97,2%), 63 (2,8%)
S15	14,5	31212	0,196	3,08	2,649	51,51	2,150	2	5	0	64,87	31,71	0,00	3,41	20 (2,4%), 30 (97,6%)

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

Messstelle	Größe EZG [km ²]	Flusslänge [m]	Gewässerprofil [m ²]	Flussbreite [m]	Mittlere Hangneigung Agrarflächen [°]	Gewässerrandsteifen		Anzahl Zuläufe	Anzahl Erosionsrinnen	Bepflanzung Gewässerrandstreifen [%]					Vorkommende Bodentypen im Pufferbereich
						Mittlere Breite [m]	Mittlere Hangneigung [°]			Blühstreifen	Gras	Busch	Bäume	Wege	
S16	12,2	12132	0,287	2,93	5,167	68,55	6,893	2	4	0	84,24	4,70	11,06	0,00	6 (2,9%), 18 (97,1%)
S17	10,1	10742	0,189	5,91	4,548	62,73	5,032	2	2	0	70,97	19,35	9,68	4,84	6 (2,9%), 18 (97,1%)
S18	21,2	32018	0,218	1,30	5,172	36,63	-0,766	2	5	0	77,53	21,34	2,27	0,00	18 (100%)
S19	11,6	11019	0,137	1,24	4,150	39,65	0,807	2	4	0	46,67	11,36	32,27	9,70	11 (2,8%), 18 (94,9%)
S20	21,9	32913	0,179	3,12	0,199	28,31	0,477	3	2	0	84,69	1,45	7,25	10,96	6 (1,2%), 11 (16,3%), 18 (82,5%)
S21	8,1	11191	0,276	1,89	7,279	75,78	1,644	3	0	0	74,05	14,05	10,12	3,57	42 (10,7%), 53 (89,3%)
S22	11,4	10593	0,207	1,76	7,746	65,33	-1,191	1	1	0	35,71	29,76	34,52	0,00	6 (32,7%), 53 (67,3%)
S23	17,6	22867	0,143	2,00	4,591	70,34	3,100	3	1	0	55,00	11,30	25,10	8,60	42 (44,4%), 53 (55,6%)
S24	22,6	14128	0,133	1,12	1,374	59,39	6,942	1	0	0	66,86	10,29	7,71	15,14	8 (38,8%), 40 (54,9%), 42 (6,3%)
S25	5,7	5898	0,025	1,03	5,596	73,20	3,100	1	0	0	50,40	5,42	42,39	3,57	40 (88,5%), 42 (5,6%), 48 (4,6%), 67 (1,3%)
S26	8,5	29698	0,059	1,08	0,700	31,34	4,782	2	1	0	88,07	9,23	5,41	0,00	23 (58,6%), 29 (41,4%)
S27	23,8	36221	0,088	1,05	1,386	35,25	2,415	2	1	0	59,33	20,12	15,90	9,30	22 (19,6%), 23 (80,4%)
S28	10,8	11205	0,181	1,53	3,033	58,85	8,120	1	1	0	90,74	0,00	18,52	0,00	19 (100%)
S29	12,3	21324	0,579	2,95	0,799	65,10	-1,508	4	1	0	60,94	6,92	29,02	6,25	12 (17,4%), 29 (82,6%)
S30	9,1	22266	0,133	1,61	0,232	67,03	-0,371	3	2	0	64,69	9,09	61,54	0,00	6 (3,4%), 17 (96,4%), 32 (0,2%)
S31	13,1	21546	0,231	1,77	1,201	75,57	0,792	3	1	0	7,78	7,78	77,78	13,33	26 (15,2%), 29 (84,8%)
S32	6,6	9780	0,037	0,62	0,941	12,70	0,484	3	0	0	93,78	5,00	2,44	0,00	38 (29%), 40 (71%)

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

Messstelle	Größe EZG [km ²]	Flusslänge [m]	Gewässerprofil [m ²]	Flussbreite [m]	Mittlere Hangneigung Agrarflächen [°]	Gewässerrandsteifen		Anzahl Zuläufe	Anzahl Erosionsrinnen	Bepflanzung Gewässerrandstreifen [%]					Vorkommende Bodentypen im Pufferbereich
						Mittlere Breite [m]	Mittlere Hangneigung [°]			Blühstreifen	Gras	Busch	Bäume	Wege	
S33	9,5	9037	0,028	1,11	1,588	33,05	1,949	4	0	0	72,57	9,14	18,29	0,00	42 (100%)
S34	16,8	35437	0,182	1,92	0,220	17,97	0,547	8	0	0	68,56	0,00	31,44	0,00	17 (100%)
S35	12,0	20014	0,163	1,05	1,436	6,96	0,354	3	3	0	72,73	0,00	2,27	52,27	40 (37,2%), 42 (62,8%)
S36	9,3	15120	0,085	1,12	7,114	31,54	1,971	0	5	0	79,98	8,40	11,62	0,00	42 (99,2%), 61 (0,8%)
S37	16,2	17858	0,283	2,43	1,427	113,93	3,054	4	4	0	16,33	4,22	87,61	0,00	28 (38%), 46 (62%)
S38	4,5	8020	0,087	1,00	1,335	7,03	0,484	6	3	0	99,02	0,00	1,96	0,00	42 (99,2%), 66 (0,8%)
S39	7,5	10666	0,145	1,22	4,072	21,11	3,205	4	3	0	84,72	2,50	2,50	12,78	42 (100%)
S40	16,8	33412	0,153	1,59	0,633	56,77	0,205	5	1	0	63,17	0,00	36,83	0,00	40 (30,1%), 42 (50,8%), 49 (1,7%), 65 (17,3%)
S41	16,5	18732	0,188	2,19	2,362	102,63	5,091	1	4	0	31,42	13,01	55,56	0,00	46 (100%)
S42	26,6	50077	0,332	2,61	0,313	38,48	-0,921	8	1	0	70,27	1,35	28,38	0,00	6 (0,7%), 10 (4,1%), 17 (88,4%), 25 (6,8%)
S43	4,0	6835	0,110	1,25	0,305	7,49	0,784	1	0	0	82,10	6,06	5,41	24,32	42 (69,5%), 49 (2,4%), 63 (4,5%), 65 (23,7%)
S44	21,0	21698	0,310	2,48	1,764	84,60	6,994	3	0	0	67,93	28,68	3,39	0,00	28 (63,9%), 31 (36,1%)
S45	19,1	12169	0,083	1,18	0,997	84,82	1,450	1	2	0	73,39	4,82	21,79	0,00	46 (100%)
S46	20,6	17903	0,346	2,58	1,203	19,61	0,000	2	1	0	82,14	17,86	0,00	0,00	40 (30,7%), 42 (51,7%), 65 (17,6%)
S47	13,6	14144	0,245	1,81	0,720	29,07	2,749	1	1	0	74,17	0,00	25,83	0,00	8 (21,4%), 42 (78,6%)
S48	16,5	38237	0,772	1,95	0,192	33,00	-0,291	3	3	0	81,23	0,00	18,77	0,00	17 (31,1%), 22 (5%), 31 (63,9%)
S49	7,0	10536	0,177	1,98	0,518	19,94	-0,011	1	0	0	90,15	0,00	9,85	0,00	17 (58,7%), 31 (41,3%)

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

Messstelle	Größe EZG [km ²]	Flusslänge [m]	Gewässerprofil [m ²]	Flussbreite [m]	Mittlere Hangneigung Agrarflächen [°]	Gewässerrandsteifen		Anzahl Zuläufe	Anzahl Erosionsrinnen	Bepflanzung Gewässerrandstreifen [%]					Vorkommende Bodentypen im Pufferbereich
						Mittlere Breite [m]	Mittlere Hangneigung [°]			Blühstreifen	Gras	Busch	Bäume	Wege	
S50	4,4	8189	0,137	1,50	1,342	22,87	6,187	0	1	0	78,64	0,00	21,36	0,00	31 (100%)
S51	21,2	22237	0,202	1,82	3,101	33,88	-0,712	1	2	0	47,80	0,00	52,20	0,00	66 (100%)
S52	2,2	2994	0,000	0,45	9,194	38,44	-5,022	0	0	0	11,11	15,56	78,89	0,00	42 (65,3%), 52 (34,7%)
S53	6,2	6237	0,085	0,62	14,512	37,14	12,220	0	1	0	45,65	21,74	32,61	0,00	40 (5,9%), 52 (1,9%), 61 (92,3%)
S54	29,1	27747	0,547	1,08	5,973	44,21	11,171	1	4	0	74,00	24,00	28,00	0,00	11 (25,6%), 42 (34,9%), 52 (39,5%)
S55	28,6	28134	0,226	1,38	5,085	57,26	1,470	0	4	0	68,75	5,93	25,32	0,00	11 (25,6%), 42 (34,9%), 52 (39,5%)
S56	9,6	9504	0,041	0,71	2,959	13,97	4,433	0	0	0	67,74	12,90	19,35	0,00	40 (75,8%), 52 (24,2%)
S57	16,2	30810	1,180	3,35	0,502	28,02	0,233	2	4	0	85,88	2,38	12,93	0,00	15 (14%), 35 (80,3%), 39 (5,7%)
S58	18,9	17906	0,559	1,20	3,802	19,39	3,996	0	2	0	72,73	18,18	18,18	0,00	40 (75,8%), 52 (24,2%)
S59	7,3	8439	0,185	0,85	3,467	38,79	-5,562	1	2	0	58,14	9,28	24,81	7,77	42 (49,5%), 52 (26,3%), 61 (24,2%)
S60	5,7	5928	0,105	0,66	4,340	25,00	1,040	0	2	0	37,01	29,74	26,29	6,96	11 (17,7%), 42 (53,7%), 52 (28,6%)
S61	9,6	6447	0,501	1,78	0,781	86,11	-0,422	2	5	0	88,33	6,67	8,33	0,00	31 (100%)
S62	19,7	26577	0,383	3,67	1,619	76,10	2,670	3	3	0	83,82	0,00	16,18	0,00	19 (99,4%), 31 (0,6%)
S63	12,9	17696	0,291	2,31	1,826	26,12	7,402	1	2	0	80,65	3,23	16,13	0,00	19 (100%)
S64	17,2	44071	0,230	2,32	1,810	85,74	1,248	1	2	0	25,72	1,96	73,30	0,00	19 (100%)
S65	6,9	7161	0,221	1,52	0,417	83,71	1,616	0	2	0	37,21	18,29	44,50	0,00	19 (89,8%), 31 (10,2%)
S66	9,8	14389	0,151	1,19	5,472	65,79	11,156	3	9	0	43,33	5,00	51,67	0,00	11 (3,65%), 42 (56,1%), 55 (40,4%)

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

Messstelle	Größe EZG [km ²]	Flusslänge [m]	Gewässerprofil [m ²]	Flussbreite [m]	Mittlere Hangneigung Agrarflächen [°]	Gewässerrandsteifen		Anzahl Zuläufe	Anzahl Erosionsrinnen	Bepflanzung Gewässerrandstreifen [%]					Vorkommende Bodentypen im Pufferbereich
						Mittlere Breite [m]	Mittlere Hangneigung [°]			Blühstreifen	Gras	Busch	Bäume	Wege	
S67	17,5	16563	0,305	2,67	0,982	21,78	-0,358	0	3	0	88,89	14,81	7,41	0,00	11 (33,1%), 46 (66%), 48 (0,9%)
S68	15,5	25007	0,130	0,80	0,324	30,65	0,062	3	2	7,89	43,63	42,32	10,10	0,00	46 (100%)
S69	21,3	27177	0,143	1,14	0,967	79,67	2,871	0	1	0	82,28	28,00	4,00	3,45	43 (12,9%), 46 (83,4%), 48 (3,7%)
S70	14,6	16924	0,121	1,43	5,945	72,89	1,766	2	3	0	83,75	7,50	25,00	0,00	46 (96,8%), 57 (3,2%)
S71	30,0	52030	0,178	2,50	0,913	99,76	0,713	0	7	0	94,30	0,00	0,00	5,70	46 (94,8%), 48 (5,2%)
S72	15,0	16019	0,076	0,50	0,965	45,95	1,134	0	0	0	51,72	24,14	20,69	3,45	32 (7%), 46 (93%)
S73	4,2	7480	0,190	1,00	2,747	88,86	3,349	3	3	0	42,47	10,82	45,67	2,08	56 (23,9%), 59 (76,1%)
S74	30,6	31896	0,110	0,93	0,411	12,52	1,061	1	1	0	13,16	18,42	68,42	0,00	41 (100%)
S75	15,2	13663	0,067	0,68	2,174	40,90	-2,198	1	3	0	54,95	7,55	37,50	0,00	36 (100%)
S76	11,6	11289	0,043	0,48	1,008	15,31	-0,737	1	2	11,85	42,16	30,25	3,49	24,51	9 (96,3%), 36 (3,7%)
S77	13,9	9682	0,067	0,80	1,433	23,20	-4,209	1	4	0	55,82	38,91	4,88	2,83	36 (34,8%), 37 (65,2%)
S78	5,6	4116	0,136	1,39	1,462	16,75	3,254	1	2	0	70,44	9,84	18,29	2,86	9 (93%), 37 (7%)
S79	9,2	18083	0,050	0,79	3,271	34,40	-0,598	2	2	0	64,29	16,03	13,51	6,17	42 (48,1%), 59 (51,9%)
S80	10,1	19254	0,050	1,17	1,285	20,92	-0,836	1	2	0	92,73	5,80	0,00	2,94	8 (14,4%), 42 (85,6%)
S81	18,6	8259	0,052	0,57	5,199	67,96	-3,228	1	3	0	43,38	11,25	45,37	0,00	36 (83,4%), 37 (16,6%)
S82	22,3	11124	0,030	0,69	1,513	20,06	0,769	0	1	0	64,85	9,77	25,38	0,00	9 (69,9%), 36 (30,1%)
S83	4,8	5994	0,121	1,07	4,190	37,71	6,567	2	1	0	65,15	10,23	18,56	12,12	43 (1,7%), 61 (98,3%)

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

Messstelle	Größe EZG [km ²]	Flusslänge [m]	Gewässerprofil [m ²]	Flussbreite [m]	Mittlere Hangneigung Agrarflächen [°]	Gewässerrandsteifen		Anzahl Zuläufe	Anzahl Erosionsrinnen	Bepflanzung Gewässerrandstreifen [%]					Vorkommende Bodentypen im Pufferbereich
						Mittlere Breite [m]	Mittlere Hangneigung [°]			Blühstreifen	Gras	Busch	Bäume	Wege	
S84	19,6	21743	0,044	1,00	6,393	19,68	-0,041	0	2	0	53,85	32,21	11,86	4,17	9 (16,7%), 51 (83,3%)
S85	9,7	28141	0,292	2,32	2,462	13,68	5,183	4	2	0	49,53	16,14	21,33	26,00	36 (70,7%), 37 (3,8%), 51 (25,5%)
S86	1,7	5078	0,071	0,75	0,723	19,78	-0,633	4	1	0	33,33	16,67	33,33	16,67	36 (70,7%), 37 (3,8%), 51 (25,5%)
S87	17,5	14371	0,478	3,17	0,821	74,74	-0,603	1	0	0	95,92	0,00	4,08	0,00	12 (42,7%), 26 (57,3%)
S88	27,2	45547	0,077	0,24	0,729	49,40	8,538	0	2	0	60,76	0,00	39,24	0,00	6 (65,8%), 19 (34,2%)
S89	14,3	37630	0,171	1,31	1,498	29,21	2,568	1	3	0	98,68	0,00	2,63	0,00	23 (100%)
S90	15,7	19428	0,058	0,80	0,957	24,38	5,016	3	0	0	81,28	11,80	6,93	0,00	27 (17,6%), 32 (82,4%)
S91	9,8	9115	0,275	1,63	1,468	71,87	2,219	2	1	0	63,33	11,67	25,00	0,00	10 (45,1%), 31 (54,9%)
S92	13,4	12581	0,284	2,68	0,558	44,17	-1,746	22	3	0	63,74	10,13	26,13	0,00	28 (54,2%), 46 (45,8%)
S93	9,0	9346	0,042	0,89	1,146	26,09	3,634	0	2	0	94,35	0,00	5,65	0,00	28 (90,8%), 33 (9,2%)
S94	43,0	34992	0,329	1,26	0,290	37,24	2,717	2	2	0	86,96	0,00	13,04	0,00	10 (11,5%), 15 (81,8%), 16 (6,7%)
S95	5,0	5756	0,262	1,64	2,371	19,57	1,634	0	0	0	91,42	3,23	6,97	0,00	22 (100%)
S96	6,8	14001	0,259	2,21	0,679	38,45	0,486	5	1	0	66,07	6,70	27,23	0,00	6 (62,4%), 17 (5,1%), 33 (32,5%)
S97	13,6	14399	0,095	1,18	6,100	41,70	-5,427	0	2	8,87	39,72	0,00	51,40	0,00	42 (100%)
S98	267,3	303349	2,120	4,75	-9,300	27,30	2,100	0	0	0	72,70	6,46	20,80	0,00	9 (68,7%), 36 (31,3%)
S99	28,3	14623	0,290	2,75	-0,151	4,96	1,181	0	0	0	60,34	31,03	8,62	0,00	9 (59,6%), 36 (40,4%)
S100	46,4	63610	0,148	1,63	0,040	45,16	-0,184	1	0	0	82,77	14,79	4,88	0,00	12 (93,5%), 29 (6,5%)

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

Messstelle	Größe EZG [km ²]	Flusslänge [m]	Gewässerprofil [m ²]	Flussbreite [m]	Mittlere Hangneigung Agrarflächen [°]	Gewässerrandsteifen		Anzahl Zuläufe	Anzahl Erosionsrinnen	Bepflanzung Gewässerrandstreifen [%]					Vorkommende Bodentypen im Pufferbereich
						Mittlere Breite [m]	Mittlere Hangneigung [°]			Blühstreifen	Gras	Busch	Bäume	Wege	
S101	44,4	53831	1,850	3,50	0,186	18,54	-0,029	5	2	0	61,88	3,03	34,38	2,23	9 (16,4%), 24 (6,2%), 41 (12,1%), 46 (65,3%)
S102	22,5	19975	0,152	1,28	1,942	19,48	-0,474	0	2	0	77,70	6,90	17,13	3,45	8 (57,7%), 40 (13,2%), 44 (17,7%)
S103	13,1	27893	0,856	3,47	0,812	29,24	-0,007	3	2	0	41,35	9,56	26,23	22,86	8 (2,8%), 36 (61,7%), 37 (35,6%)
S104	2,7	2403	0,107	2,24	3,976	148,35	1,789	0	0	0	10,00	0,00	0,00	0,00	51 (100%)
S105	4,2	1856	0,125	1,88	5,265	148,90	-0,133	0	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00	42 (72,4%), 49 (2,4%), 65 (24,8%)
S106	32,2	6478	0,276	1,60	2,420	148,12	1,697	0	1	0	13,64	0,00	0,00	0,00	33 (100%)
S107	22,1	8644	0,279	0,50	2,159	149,23	0,094	0	1	0	22,73	0,00	0,00	0,00	33 (100%)
S108	2,5	6560	0,068	1,10	20,656	143,66	8,558	0	0	0	74,44	0,00	0,00	0,00	59 (100%)
S109	3,4	257	0,009	1,09	10,438	144,40	3,396	0	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00	65 (100%)
S110	3,8	3635	0,041	0,57	35,236	141,90	14,060	0	1	0	0,00	0,00	0,00	0,00	40 (5,9%), 52 (1,9%), 61 (92,3%)
S111	1,0	9557	0,120	0,90	25,400	149,99	7,600	0	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00	52 (2%), 61 (98%)
S112	1,0	9557	0,440	2,20	22,700	149,99	8,200	0	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00	52 (2%), 61 (98%)
S113	2,3	1884	0,031	0,57	16,332	143,32	6,855	0	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00	42 (65,3%), 52 (34,7%)
S114	10,7	7577	0,216	1,00	7,562	20,21	6,621	0	0	0	11,54	0,00	76,92	23,08	52 (100%)
S115	0,9	2726	0,011	0,60	7,547	146,50	1,502	0	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00	59 (100%)
S116	1,6	2806	0,022	0,57	16,037	148,10	3,802	0	0	0	44,51	0,00	0,00	0,00	55 (27,3%), 63 (72,7%)
S117	7,8	3803	0,054	0,81	14,753	147,31	7,836	0	1	0	69,79	0,00	0,00	0,00	63 (100%)

Messstelle	Größe EZG [km ²]	Flusslänge [m]	Gewässerprofil [m ²]	Flussbreite [m]	Mittlere Hangneigung Agrarflächen [°]	Gewässerrandstreifen		Anzahl Zuläufe	Anzahl Erosionsrinnen	Bepflanzung Gewässerrandstreifen [%]					Vorkommende Bodentypen im Pufferbereich
						Mittlere Breite [m]	Mittlere Hangneigung [°]			Blühstreifen	Gras	Busch	Bäume	Wege	
S118	1,9	1662	0,014	0,94	11,791	147,32	3,475	0	1	0	11,11	0,00	0,00	0,00	61 (100%)
S119	5,2	2924	0,171	1,72	4,635	59,16	-1,854	0	2	0	53,03	27,27	66,67	0,00	42 (72,8%), 49 (2,4%), 65 (24,8%)
S120	70,2	56642	1,236	2,20	1,782	31,32	0,199	3	2	0	73,93	23,57	5,00	0,00	11 (67,7%), 35 (32,3%)
S121	3,2	2268	0,059	0,76	21,995	149,80	5,782	0	0	0	16,67	0,00	0,00	0,00	42 (49,5%), 52 (26,3%), 61 (24,2%)
S122	7,3	10300	0,073	1,20	4,421	141,86	1,529	0	2	0	0,00	0,00	0,00	0,00	45 (15,5%), 46 (81%), 48 (3,6%)
S123	5,8	13876	0,155	1,64	3,633	142,26	1,999	0	1	0	0,00	0,00	0,00	0,00	42 (38,1%), 48 (61,9%)
S124	4,1	12366	0,090	1,00	0,709	139,52	-0,268	0	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00	42 (38,1%), 48 (61,9%)

Die maximale Breite der Gewässerrandstreifen wurde in der Berechnung auf 150 m gesetzt. Messstellen, die sich diesem Wert nähern, befinden sich oftmals im Wald und weisen somit keine landwirtschaftliche Nutzung auf

A.1.3 Messgrößen der aufgenommenen Umweltparamtern sowie biologische Indizes jeder Messstelle. Es werden die Nährstoffkonzentrationen, TU-Werte, Strukturgüte, Fließgeschwindigkeit, Sauerstoffkonzentration (O₂), pH-Wert und die Temperatur (T) aufgeführt. Weiterhin sind der SPEARpesticides, EPT% und der Saprobienindex (SI) jeder Messstelle zu entnehmen.

Messstelle	Jahr	TU _{max} log (Invertebraten)	Strukturgüte	Haltestubstrat [%]	NO ₂ [mg/L]	NO ₃ [mg/L]	NH ₄ [mg/L]	PO ₄ [mg/L]	TP [mg/L]	TN [mg/L]	TU _{Metal} log (Invertebraten)	Fließgeschwindigkeit [m/s]	O ₂ [mg/L]	pH	T [°C]	Ökologische Zustandsklass	SPEARpesticides	EPT%	SI
S1	2018	-3,55	3,1	55	0	0	0,09	0,09	0,97	0,06	-0,57	0,39	8,08	8,19	17,6	gut	0,82	52,9	1,72
S2	2019	-2,95	2,5	20	0,08	0,9	0,55	1,11	9,63	0,62	-0,72	0,09	7,28	7,85	20,6	mäßig	0,41	23,5	2,11
S3	2019	-2,57	5,2	30	0,07	1,12	0,11	0,34	2,4	0,2	-0,12	0,26	7,28	7,61	19	mäßig	0,5	20	1,98
S4	2018	-2,55	4,2	40	0,02	0,74	0	0,1	3,25	0,12	0,17	0,13	7,28	8,18	19,6	gut	0,43	30,4	2,01
S5	2019	-3,14	4,7	80	0,17	1,82	0,46	1,23	21,47	0,08	-0,37	0,08	6,23	7,89	19,4	unbefriedigend	0,51	20,8	2,05

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

Messstelle	Jahr	TU _{max} log (Invertebraten)	Strukturgüte	Haltestubstrat [%]	NO ₂ [mg/L]	NO ₃ [mg/L]	NH ₄ [mg/L]	PO ₄ [mg/L]	TP [mg/L]	TN [mg/L]	TU _{Metal} log (Invertebraten)	Fließge- schwindigkeit [m/s]	O ₂ [mg/L]	pH	T [°C]	Ökologische Zustandsklass	SPEARpesticides	EPT%	SI
S6	2018	-1,89	3,5	95	0,01	0,49	0,15	0,29	2,98	0,26	-0,07	0,1	4,83	7,77	21,8	schlecht	0,3	36	2,19
S7	2019	-1,26	5,2	90	0,03	0,82	0,01	0,07	2,29	0,11	-0,15	0,3	7,78	7,29	20,6	mäßig	0,63	36,4	1,98
S8	2019	-2,18	5,1	70	0,05	0,8	0,12	0,12	1,54	0,03	-0,56	0,11	4,41	7,21	19,9	unbefriedigend	0,45	14,8	2,01
S9	2018	-2,12	4,8	55	0,3	1,66	0,23	0,45	15,46	0,96	-0,05	0,38	6,33	7,72	18	schlecht	0,38	23,9	2,18
S10	2019	-2,45	2,2	75	0,08	1,74	0,04	0,31	14,67	0,54	-0,08	0,19	6,97	7,13	17,6	unbefriedigend	0,65	52,8	1,89
S11	2019	-2,13	4,5	0	0,14	1,61	0,44	0,26	12,96	1,38	-0,11	0,36	7,77	7,12	16,6	schlecht	0,15	7,9	2,1
S12	2018	-2,52	4,2	55	0,29	1,52	0,07	0,23	10,83	0,28	-0,37	0,31	7,14	7,98	17,7	schlecht	0,7	37,3	1,99
S13	2018	-5	4,4	15	0,13	0,26	0	0,03	7,84	0,02	-0,87	0,19	5,17	7,8	19,8	schlecht	0,79	20	2,15
S14	2019	-2,49	5,4	25	0,19	1,7	0,1	0,49	16,16	0,37	-0,26	0,42	8,61	6,75	18,1	unbefriedigend	0,17	9,8	2,42
S15	2019	-2,52	3	95	0,05	1,57	0,07	0,1	12,5	0,36	-0,11	0,36	7,88	7,28	18,2	unbefriedigend	0,5	41,3	1,74
S16	2019	-2,55	2,4	60	0,12	1,53	0,07	0,19	9,26	0,13	-0,7	0,5	8,27	7,16	18,2	schlecht	0,49	36,2	2,13
S17	2019	-2,8	3,1	35	0,1	1,4	0,13	0,2	7,2	0,15	0,39	0,55	8,28	7,19	17,6	unbefriedigend	0,47	43,3	2,19
S18	2018	-1,43	4,3	55	0,3	1,82	0,36	0,29	9,92	0,49	-0,28	0,19	6,03	7,86	19,1	schlecht	0,33	25	2,12
S19	2018	-2,22	4,6	70	0,27	1,57	0,03	0,22	9,68	0,43	-0,04	0,23	7,01	8,06	18,8	schlecht	0,44	28,2	2,16
S20	2019	-3,08	4,7	50	0,17	1,67	0,23	0,29	12,02	0,58	-0,03	0,44	5,76	7,21	20,6	schlecht	0,41	36,4	2,12
S21	2019	-3,38	2,3	100	0,17	1,22	0,26	0,36	5,33	1,35	-0,32	0,14	8,19	6,66	17,8	unbefriedigend	0,46	33,3	1,9
S22	2018	-4,17	4,5	40	0,22	0,95	0,08	0,2	4,8	0,89	-3,43	0,17	8,74	8	17,5	unbefriedigend	0,25	16,3	2,34
S22	2019	-3,07	4,5	25	0,11	1,21	0,13	0,25	5,2	0,18	-0,31	0,17	7,79	7	18,5	schlecht	0,25	16,3	2,34
S23	2019	-1,56	4,2	90	0,12	1,22	0,06	0,24	4,39	0,29	-0,05	0,34	8,75	6,41	17,5	unbefriedigend	0,45	30,4	1,96
S24	2018	-1,43	4,5	25	0,3	1,61	0,23	0,26	7,49	0,11	-0,43	0,45	7,22	7,88	21,1	schlecht	0	3,3	2,28
S25	2018	-1,77	2,8	40	0,21	1,41	0,3	0,6	4,9	1,09	-0,5	0,31	6,96	7,68	18,7	unbefriedigend	0,35	21,9	2,14
S26	2019	-2,45	4,6	65	0,06	0,9	0,14	0,66	2,55	0,16	-1	0,12	4,53	7,93	18,8	mäßig	0,4	16,7	1,98
S27	2018	-2,57	2,5	55	0,17	1,37	0	0,24	9,5	0,12	-0,66	0,32	7,24	8,37	17,7	unbefriedigend	0,43	20,2	2,15
S28	2019	-3,57	4,6	30	0,04	0,84	0,03	0,39	1,74	0,09	-1,13	0,13	6,39	7,67	20,4	gut	0,62	23,7	1,74
S29	2019	-2,83	5,8	30	0,09	1,26	0,3	0,55	5,05	0,19	-0,7	0,01	5,35	7,7	19,8	schlecht	0,4	8,8	2,37
S30	2019	-3,2	3,8	80	0,14	1,21	0,33	0,29	6,21	0,18	-0,22	0,08	4,08	7,44	18,7	mäßig	0,35	13,2	2,45

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

Messstelle	Jahr	TU _{max} log (Invertebraten)	Strukturgröße	Haltestubstrat [%]	NO ₂ [mg/L]	NO ₃ [mg/L]	NH ₄ [mg/L]	PO ₄ [mg/L]	TP [mg/L]	TN [mg/L]	TU _{Metal} log (Invertebraten)	Fließgeschwindigkeit [m/s]	O ₂ [mg/L]	pH	T [°C]	Ökologische Zustandsklass	SPEARpesticides	EPT%	SI
S31	2019	0,35	4,2	55	0,06	0,86	0,19	0,13	3,29	0,22	-0,63	0,26	7,28	7,97	20,5	unbefriedigend	0,24	8,8	2,4
S32	2018	-1,47	5	40	0,25	1,26	0,18	0,22	3,8	0,09	0,09	0,02	5,69	7,85	17,8	schlecht	0,19	5,6	2,52
S33	2018	-2,62	4,3	45	0,05	1,04	0,23	0,1	3,49	0,03	-0,46	0,24	7,28	8,11	17,7	mäßig	0,48	28,6	2,19
S34	2018	-1,99	5,6	45	0,17	1,67	0,74	0,1	3,33	0,06	-0,22	0,25	6,99	7,56	21,1	schlecht	0,5	21,1	2,26
S35	2018	-1,83	4,7	25	0,28	1,04	0,17	0,18	12,24	1,18	0,04	0,17	6,46	8,39	19,7	mäßig	0,53	31,6	2,13
S35	2019	-1,48	4,7	15	0,33	1,56	0,32	0,58	5,2	0,18	-0,3	0,27	8,66	8,22	19,6	mäßig	0,53	31,6	2,13
S36	2018	-2,38	3,9	100	0,09	1,04	0,1	0,1	9,61	1,03	-0,76	0,21	8,68	8,01	20,1	schlecht	0,63	34,8	2,1
S37	2019	-3,05	3,1	80	0,05	1,26	0,05	0,09	5,66	0,07	-0,45	0,36	8,88	7,22	16,3	gut	0,76	36,8	1,86
S38	2019	-1,26	5	50	0,2	2,01	0,16	0,42	24,2	0,4	-0,7	0,19	9,44	8,07	16,9	schlecht	0,47	19,2	2,07
S39	2019	-1,85	5,1	20	0,51	1,64	0,46	1,05	13,75	3,77	-0,52	0,2	8,3	8,1	16,8	unbefriedigend	0,47	20,3	1,89
S40	2018	-1,9	4,7	20	0,16	1,41	0,15	0,22	6,84	0,2	0,03	0,31	8,27	8,26	18,4	mäßig	0,53	27,7	1,6
S41	2018	-1,58	2,9	25	0,1	1,04	0,51	0,1	4,18	0,08	-0,02	0,44	8,29	7,11	16,4	mäßig	0,43	22,5	2,28
S42	2018	-2,39	5,2	80	0,07	0,65	0,18	0,17	2,24	0,12	-0,26	0,41	5,74	7,49	18,4	schlecht	0,45	26	2,22
S43	2018	-1,74	5	30	0,26	1,04	0,18	0,1	5,58	0,13	0,04	0,32	8,69	8,16	16,8	mäßig	0,64	32,3	2,15
S43	2019	-1,73	5	30	0,13	1,35	0,26	0,55	5,2	0,18	-0,47	0,24	7,62	7,69	17,4	mäßig	0,64	32,3	2,15
S44	2019	-3,45	4,1	30	0,35	1,45	0,07	0,12	8,71	0,04	-0,73	0,32	8,19	6,77	18,4	mäßig	0,62	38,5	1,94
S45	2019	-3,14	4,8	5	0,26	2,05	0,5	0,07	10,8	0,06	-0,09	0,26	6,96	6,59	21	unbefriedigend	0,37	14,3	2,23
S46	2018	-3,63	3,8	65	0,26	0,95	0,15	0,16	6,51	0,02	-0,59	0,64	9,22	8,23	14,9	gut	0,59	39	1,9
S47	2018	-1,66	3,2	30	0,09	1,33	0,09	0	9,54	0,27	-0,73	0,46	8,67	8,03	17,6	schlecht	0,4	22,1	1,86
S48	2019	-2,37	5,6	25	0,24	0,93	0,37	0,74	8,64	1,58	-0,14	0,03	5,02	7,6	18,5	schlecht	0,39	10	2,25
S49	2019	-2,92	4,8	40	0,08	1,28	0,05	0,1	6,03	0,05	-0,57	0,34	8,63	7,28	16,4	mäßig	0,55	32,7	1,93
S50	2019	-2,51	3,6	50	0,16	1,15	0,35	0,4	4,32	0,2	-0,53	0,42	9,71	7,33	15,7	gut	0,41	24,7	1,97
S51	2018	-1,31	3,3	90	0,09	1,41	0,23	0,1	9,95	0,18	-0,27	0,36	7,56	7,88	16,3	schlecht	0,44	37,5	2,16
S52	2018	-1,7	3,5	80	0,01	0,54	0,08	0,3	11	2,3	-0,02	0,23	8,32	7,79	19,6	schlecht	0,47	24,3	2,27
S53	2018	-1,65	4,4	60	0,01	0,42	0,08	0,54	13,75	1,49	0,12	0,23	6,59	7,42	19	schlecht	0,39	22,9	1,93
S53	2019	-2,74	4,4	70	0,06	0,98	0,05	0,61	5,2	0,18	-0,66	0,12	7,48	7,64	18,9	schlecht	0,39	22,9	1,93

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

Messstelle	Jahr	TU _{max} log (Invertebraten)	Strukturgüte	Haltestubstrat [%]	NO ₂ [mg/L]	NO ₃ [mg/L]	NH ₄ [mg/L]	PO ₄ [mg/L]	TP [mg/L]	TN [mg/L]	TU _{Metal} log (Invertebraten)	Fließge- schwindigkeit [m/s]	O ₂ [mg/L]	pH	T [°C]	Ökologische Zustandsklass	SPEARpesticides	EPT%	SI
S54	2018	-1,67	5,1	40	0,01	0,73	0,07	0,46	5,86	1,24	-0,28	0,2	7,51	7,8	19,2	schlecht	0,53	19,2	1,94
S55	2018	-0,64	4,3	0	0,05	0,78	0,18	0,37	10,29	1,66	0,05	0,31	7,15	7,79	19,4	schlecht	0,21	14,8	2,16
S56	2018	-1,31	4,75	100	0,03	0,44	0,4	0,38	4,36	0,46	0,48	0,24	7,43	7,89	21,3	unbefriedigend	0,49	22,8	1,85
S56	2019	-2,8	4,75	90	0,07	1,02	0,04	0,31	5,2	0,18	-0,46	0,13	7,81	8,06	19,2	schlecht	0,49	22,8	1,85
S57	2019	-0,22	5,7	30	0,41	1,58	0,43	0,38	19,78	1,85	-0,18	0,28	3,82	7,71	20,5	schlecht	0,09	1,6	2,43
S58	2018	-1,68	4,35	60	0,01	1,02	0,04	0,33	5,01	0,59	-0,08	0,3	7,97	7,58	18,5	schlecht	0,42	27,5	1,90
S58	2019	-5	4,35	70	0,06	1,13	0,05	0,15	5,2	0,18	-0,49	0,32	8,51	7,55	18	schlecht	0,42	27,5	1,90
S59	2018	-1,36	4,85	20	0,02	0,61	0,09	0,35	7,95	2,26	-0,25	0,38	8,09	7,85	19,6	schlecht	0,16	5,65	1,99
S59	2019	-2,15	4,85	10	0,1	0,85	0,09	0,52	5,2	0,18	-0,82	0,25	8,24	7,82	18,1	schlecht	0,16	5,65	1,99
S60	2018	-1,67	5,2	20	0,01	0,49	0,06	0,28	9,82	1,65	-0,09	0,29	7,68	8,02	19,4	schlecht	0,27	10,6	2,07
S60	2019	-2,06	5,2	10	0,08	0,87	0,25	0,11	5,2	0,18	-0,32	0,2	8,03	7,86	17,8	schlecht	0,27	10,6	2,07
S61	2019	-3,13	4,4	70	0,13	1,42	0,29	0,23	8,75	0,2	-0,82	0,24	7,82	7,65	17,3	mäßig	0,53	24,6	1,91
S62	2018	-2,69	4,3	60	0,06	1,25	0	0,05	7,37	0,01	-1,21	0,1	5,81	7,93	18	mäßig	0,42	18,8	2,25
S63	2018	-2,19	3,7	80	0,06	1,28	0	0,09	8,65	0,45	-0,27	0,28	6,43	8,03	17,9	mäßig	0,41	26,6	1,99
S63	2019	-1,47	3,7	90	0,2	1,49	0,36	0,73	5,2	0,18	-0,38	0,31	6,7	8,01	17,3	unbefriedigend	0,41	26,6	1,99
S64	2018	-2,55	4	85	0,06	1	0	0,09	2,24	0,06	-0,69	0,06	6,03	8,29	18,8	mäßig	0,75	36,5	1,74
S65	2019	-3,19	3,8	85	0,06	1,42	0,03	0,77	6,64	0,05	-0,37	0,16	7,25	7,81	16,4	unbefriedigend	0,65	25,7	1,99
S66	2019	-3,03	3,2	80	0,07	1,47	0,25	0,15	8,32	0,13	-0,83	0,32	7,28	8,13	19,4	gut	0,58	38,8	1,78
S67	2018	-1,62	1,4	50	0,23	1,66	0,08	0,24	4,94	0,32	-0,91	0,14	3,07	7,8	19,1	unbefriedigend	0,64	17,9	2,31
S68	2018	-1,53	4,5	80	0,29	1,25	0,28	0,59	4,94	1,69	0,05	0,12	8,52	8,13	24,6	unbefriedigend	0,2	10,9	2,32
S69	2018	-2,1	3,5	50	0,08	1,41	0,11	0,44	10,23	1,31	-0,02	0,41	8,31	7,82	16,2	gut	0,48	41,2	2,01
S70	2019	-2,33	3,9	40	0,34	2,04	0,39	0,65	40,14	0,23	-0,58	0,29	8,82	7,67	18,1	sehr gut	0,67	42,6	1,74
S71	2018	-1,04	2,9	60	0,3	1,85	0,08	0,18	11,29	0,25	0,23	0,49	5,63	7,75	19,5	gut	0,56	40,5	2,02
S72	2018	-2,58	3,6	40	0,06	0,74	0,18	0,09	2,11	0,11	-1,08	0,11	2,95	7,54	23,9	unbefriedigend	0,37	20	2,44
S73	2018	-2,62	3	70	0,18	1,36	0,15	0,18	7,71	0,13	-0,02	0,17	7,9	8,13	19,3	mäßig	0,78	53,8	1,84
S74	2018	-1,89	3,9	35	0,09	0,9	0	0,22	2,45	0,38	-0,31	0,25	6,81	8,03	19,4	schlecht	0,29	10,8	2,34

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

Messstelle	Jahr	TU _{max} log (Invertebraten)	Strukturgröße	Haltestubstrat [%]	NO ₂ [mg/L]	NO ₃ [mg/L]	NH ₄ [mg/L]	PO ₄ [mg/L]	TP [mg/L]	TN [mg/L]	TU _{Metal} log (Invertebraten)	Fließgeschwindigkeit [m/s]	O ₂ [mg/L]	pH	T [°C]	Ökologische Zustandsklass	SPEARpesticides	EPT%	SI
S74	2019	-2,25	3,9	65	0,05	1,83	0,04	0,15	5,2	0,18	-0,93	0,21	7,68	7,92	19,2	schlecht	0,29	10,8	2,34
S75	2019	-1,55	5,1	50	0,12	1,44	0,1	0,2	9,64	0,27	-0,02	0,02	8,36	8,01	16,6	schlecht	0,35	8,2	2,35
S76	2018	-2,55	4,5	0	0,09	1,04	0	0,16	8,93	0,54	-0,12	0,3	8,2	8,27	18,3	schlecht	0,46	16,8	2,11
S76	2019	-1,7	4,5	40	0,1	1,4	0,1	0,35	5,2	0,18	0,16	0,12	8,44	8,22	17,5	unbefriedigend	0,46	16,8	2,11
S77	2018	-1,42	4,5	35	0,06	1,41	0,18	0,22	7,66	0,4	0,01	0,31	7,14	8,32	19,5	unbefriedigend	0,21	18,2	2,4
S78	2018	-4,21	4,5	80	0,05	1,66	0	0,16	13,16	0,37	-0,55	0,36	8,7	8,2	16	schlecht	0,42	22	1,96
S78	2019	-2,42	4,5	50	0,23	1,67	0,27	0,7	5,2	0,18	-0,65	0,25	6,87	7,43	15,2	schlecht	0,42	22	1,96
S79	2018	-2,22	4,2	50	0,06	1,04	0,15	0,16	10,04	1,01	-0,26	0,24	5,99	8,1	20,1	schlecht	0,5	36,4	2,3
S80	2019	-2,7	5,2	25	0,15	1,18	0,13	0,39	4,2	0,58	-0,16	0,3	7,93	8,49	19,3	schlecht	0,39	23,5	2,16
S81	2019	-1,16	4,7	10	0,18	1,73	0,22	0,39	15,42	0,32	-0,2	0,26	7,28	8,34	17,2	schlecht	0,32	11,6	1,99
S82	2018	-2,55	5,8	10	0,09	1	0,1	0,1	11,15	0,12	0,04	0,42	6,55	8,27	20,4	schlecht	0,46	42,4	2,07
S83	2019	-1,68	4,3	90	0,57	2,01	0,53	1	22,4	1,17	0,44	0,34	8,77	7,53	14,4	mäßig	0,53	25,9	1,82
S84	2018	-2,61	3,6	45	0,05	0,41	0,05	0,16	10,81	0,12	-0,54	0,33	7,03	7,9	18,4	schlecht	0,5	25	2,1
S85	2018	-0,14	4	60	0,28	1,39	0,59	0,47	12,23	1,67	-0,06	0,12	8,49	7,87	16,1	schlecht	0,32	19,1	2,25
S86	2019	-2,71	3,1	100	0,37	2,74	0,58	0,74	23,9	1,21	0,12	0,13	4,95	6,86	15,3	schlecht	0,3	10	3,08
S87	2018	-3,76	5,2	40	0,17	0	0,18	0,17	2,98	0,17	-1,27	0,23	7,81	8,17	16,7	unbefriedigend	0,33	22,3	2,1
S88	2018	-2,13	3,4	40	0,06	1,04	0	0,1	9,79	0,07	-0,49	0,14	8,02	8,19	16,3	mäßig	0,35	20	1,77
S89	2018	-3,2	4,7	50	0,09	1,02	0,09	0,1	7,78	0,08	-0,82	0,04	4,96	8,2	21,1	schlecht	0,51	28,6	2,37
S90	2019	-4,65	5,2	40	0,09	1,13	0,02	0,17	4,14	0,02	-0,84	0,01	5,34	7,68	20,1	schlecht	0,49	8,9	2,26
S91	2018	-2,58	4,7	85	0,06	1,41	0	0,1	9,03	0,09	-0,69	0,49	8,31	7,66	17,6	gut	0,38	40,6	1,93
S92	2019	-1,6	5,6	30	0,13	1,15	0,24	0,2	3,9	0,08	0,03	0,09	4,89	7,4	16,4	unbefriedigend	0,12	2,6	2,19
S93	2019	-3,32	3,4	40	0,06	1,35	0,13	0,18	5,32	0,06	-0,84	0,18	7,32	7,24	16,8	mäßig	0,34	25	1,89
S94	2018	-2,31	4,9	25	0,1	1,71	0,25	0,1	12,28	0,24	0,14	0,14	3,17	7,16	17,4	schlecht	0,06	1,9	2,47
S95	2019	-1,43	3,7	95	0,1	1,33	0,08	0,14	5,98	0,16	-0,61	0,04	6,87	6,84	18,2	unbefriedigend	0	4	2,11
S96	2019	-3,23	4,8	45	0,05	1,03	0,09	0,68	2,92	0,04	-0,56	0,34	7,23	7,6	18,3	unbefriedigend	0,48	28,6	2,12
S97	2019	-2,61	4,8	30	0,1	1,21	0,08	0,26	5,87	0,14	-0,48	0,13	8,62	8,05	17,7	mäßig	0,74	63,6	1,98

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

Messstelle	Jahr	TU _{max} log (Invertebraten)	Strukturgüte	Haltestubstrat [%]	NO ₂ [mg/L]	NO ₃ [mg/L]	NH ₄ [mg/L]	PO ₄ [mg/L]	TP [mg/L]	TN [mg/L]	TU _{Metal} log (Invertebraten)	Fließgeschwindigkeit [m/s]	O ₂ [mg/L]	pH	T [°C]	Ökologische Zustandsklass	SPEARpesticides	EPT%	SI
S98	2018	-2,01	5,3	90	0,18	1,36	0	0,18	6,92	0,21	-0,05	0,39	6,23	8,42	21,9	mäßig	0,76	43,9	1,92
S98	2019	-1,47	5,3	90	0,35	1,44	0,28	0,17	5,2	0,18	-0,22	0,4	7,97	7,75	20,4	unbefriedigend	0,76	43,9	1,92
S99	2019	-2,58	6,5	70	0,2	0,89	0,27	0,35	3,21	0,23	-0,54	0,01	8,35	7,92	18,7	schlecht	0,27	8,3	2,8
S100	2018	-2,6	5,7	40	0,09	1	0,09	0,38	5,28	0,42	-0,81	0,02	8,66	7,99	22,9	unbefriedigend	0,2	15,3	2,34
S101	2019	-3,04	6,5	85	0,26	1,2	0,13	0,28	1,88	0,15	-0,4	0,01	4,72	7,7	19,8	schlecht	0	0	2,29
S102	2019	-2,73	4,6	5	0,06	1,46	0,04	0,22	8,79	0,12	-0,54	0,34	8,69	8,13	16,6	schlecht	0,46	24,4	2,16
S103	2018	-2,61	5,2	5	0,08	1,11	0,06	0,54	2,72	0,35	-0,12	0	3,7	7,4	17,9	schlecht	0,36	5,7	2,59
S104	2019	-4,08	1,9	65	0,02	0,63	0,01	0,03	1,11	0,01	-0,67	0,26	8,15	6,86	16,6	gut	0,62	40,7	1,86
S105	2018	-5	1,4	75	0	0	0	0	3,07	0,09	-1,08	0,42	9,18	7,7	23,6	gut	1	46,6	1,91
S105	2019	-2,96	1,4	65	0,12	1,11	0,08	0,1	1,94	0,05	-0,4	0,12	8,85	7,76	18,6	gut	1	46,6	1,91
S106	2019	-3,74	2,8	60	0,03	1,08	0,01	0,02	3,1	0,02	-1,71	0,43	7,93	6,5	16	gut	0,85	37,7	1,69
S107	2019	-4,09	1,8	60	0,04	0,77	0,01	1,01	1	0,01	-0,76	0,51	8,04	6,42	18,6	mäßig	1,03	41,8	1,59
S108	2019	-3,28	2,4	100	0,18	0,67	0,01	0	1,53	0,48	-0,31	0,3	8,3	8,03	18,5	gut	0,88	72,4	1,84
S109	2019	-3,23	2,2	70	0,21	0,97	0,1	0,26	3,01	0,21	-0,61	0,15	7,86	7,95	17,1	unbefriedigend	0,49	23,7	1,78
S110	2018	-1,68	1,6	80	0,01	0,39	0,04	0,3	1,06	0,04	-0,78	0,2	8,3	7,37	18,6	unbefriedigend	0,54	37,1	1,71
S111	2018	-5	1,9	100	0,01	0,53	0,04	0,49	2,52	0,06	-1,72	0,27	8,3	7,34	19,8	mäßig	0,86	64,7	1,67
S112	2019	-4,08	3,6	40	0,06	0,8	0,02	0,09	1,94	0,05	-1,3	0,36	8,3	7,17	19,8	unbefriedigend	0,76	43,3	1,63
S113	2018	-1,7	3,8	15	0	0,61	0,04	0,39	1,18	0,02	-1,11	0,24	8,3	7,23	18,5	schlecht	0,34	25	1,52
S114	2018	-1,68	3,85	0	0,01	0,46	0,04	0,39	1,94	0,05	-2,98	0,23	8,71	7,39	17,6	schlecht	0,33	13,9	1,81
S114	2019	-2,99	3,85	0	0,05	0,96	0,04	0,13	5,2	0,18	-0,71	0,29	8,43	7,66	17,3	schlecht	0,33	13,9	1,81
S115	2018	-5	2,4	70	0	0	0	0,15	1,49	0,01	-2,73	0,32	9,84	7,87	20,3	unbefriedigend	1,04	47,7	1,7
S116	2018	-5	2,6	55	0	0,41	0,03	0,12	0,75	0,04	-2,66	0,27	9,58	7,28	14,6	schlecht	0,75	38,3	1,64
S116	2019	-3,86	2,6	95	0,01	0,6	0	0,13	1,94	0,05	-1,11	0,35	9,26	7,44	21,8	unbefriedigend	0,75	38,3	1,64
S117	2018	-5	3,2	70	0	0,45	0	0,09	1,24	0,13	-0,36	0,05	7,86	7,32	21,6	unbefriedigend	0,72	50	1,59
S118	2019	-3,47	3,4	55	0,2	1,22	0,07	0,49	13,5	1,53	-0,71	0,23	8,3	7,4	21,6	mäßig	0,99	44,7	1,65
S119	2018	-5	2,3	25	0,02	0	0	0,16	1,7	0,02	-1,21	0,5	9,95	8,21	13,9	gut	0,71	36,4	1,74

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

Messstelle	Jahr	TU _{max} log (Invertebraten)	Strukturgröße	Haltestubstrat [%]	NO ₂ [mg/L]	NO ₃ [mg/L]	NH ₄ [mg/L]	PO ₄ [mg/L]	TP [mg/L]	TN [mg/L]	TU _{Metal} log (Invertebraten)	Fließge- schwindigkeit [m/s]	O ₂ [mg/L]	pH	T [°C]	Ökologische Zustandsklass	SPEARpesticides	EPT%	SI
S120	2018	-1,67	5,2	20	0,03	0,87	0,2	0,53	6,55	0,43	0,46	0,11	4,23	7,32	20,7	schlecht	0,12	3,7	3,13
S121	2018	-1,7	3	20	0,23	0,42	0,04	0,29	0,57	0,04	-2,07	0,11	8,3	7,53	19	schlecht	0,29	20,9	1,64
S122	2018	-5	2																
S123	2019	-3,29	1,9	85	0,23	0,89	0,05	1,04	1,85	0,01	-0,51	0,23	7,84	6,91	18,6	mäßig	0,31	28,6	2
S124	2018	-2,61	1,8																

A.1.4 Aggregation der abiotischen Parameter und der biologischen Indikatoren für die invertebraten-basierte Auswertung.

Parameter	Information	Aggregation
TU _{max}	PSM-Toxizitätseinheiten zur Quantifizierung des toxischen Drucks durch PSM auf der Grundlage von LC ₅₀ -Werten	Maximaler TU-Wert einer Messstelle
Strukturgüte	Index zur Quantifizierung der Fließgewässerstruktur nach LAWA (siehe Kapitel 2.11)	-
Haltesubstrat	Prozentualer Anteil des gesamten Fließgewässersubstrats mit festem Material, an dem sich Wirbellose festhalten können (Pflanzen, Holz, grobe organische Partikel, Steinen >2 mm mit Ausnahme der Kanalisation). Daten, die bei der Beprobung mehrerer Lebensräume von Wirbellosen erhoben wurden.	-
NO ₂ , NO ₃ , NH ₄ , PO ₄	Nitrat, Nitrit, Ammonium und Phosphat (siehe Kapitel 2.11)	Maximal gemessener Wert pro Messstelle
TN, TP	Total-Stickstoff und Total-Phosphor (siehe Kapitel 2.11)	Maximal gemessener Wert pro Messstelle
TU _{Metal}	Toxische Einheit aus den Spurenelementen Blei, Quecksilber, Kupfer, Arsen, Kadmium, Zink, um ihre Toxizität zu quantifizieren	Maximum der TU _{sum} pro Messstelle
Fließgeschwindigkeit	Fließgeschwindigkeit an der Messstelle (siehe Kapitel 2.11)	Geometrisches Mittel aller gemessenen Werte pro Messstelle
Gelöster Sauerstoff (O ₂)	Kontinuierliche Sondenmessung (siehe Kapitel 2.11)	25 %-Quantil aller Messpunkte der Datenreihe
pH	pH-Wert an der Messstelle (siehe Kapitel 2.11)	Mittelwert der gemessenen Werte pro Messstelle
Temperatur	Kontinuierliche Sondenmessung (siehe Kapitel 2.11)	75 %-Quantil aller Messpunkte der Datenreihe
SPEAR _{pesticides}	SPECies At Risk, Index zur Quantifizierung der Auswirkungen von PSM auf die MZB-Gemeinschaft (Liess und Von der Ohe 2005), Probenahme im Juni	-
EPT%	Anteil der Taxa Ephemeroptera, Plecoptera und Trichoptera an der Wirbellosengemeinschaft, Probenahme im Juni	-
SI	Index zur Anzeige der Kontamination mit abbaubaren organischen Stoffen, Probenahme im Juni	-

A.1.5 Beispielbilder von landwirtschaftlichen Messstellen, welche in den Jahren 2018 und 2019 in der Pilotphase des „Kleingewässermonitoring“ untersucht wurden.



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



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

A.1.6 Beispielbilder von nicht-landwirtschaftlichen Messstellen, welche in den Jahren 2018 und 2019 in der Pilotphase des „Kleingewässermonitoring“ untersucht wurden.



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

A.2 Unterschiede in der Risikobewertung zwischen der Pflanzenschutzmittel-Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 und der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL), inklusive der Herleitung der RAK.

Es handelt es sich um einen übersetzten Auszug aus der Scientific Opinion “Guidance on tiered risk assessment for plant protection products for aquatic organisms in edge-of-field surface waters” (EFSA Journal 2013;11(7):3290):

„In Europa wurden unterschiedliche Rechtsvorschriften (Richtlinien, Verordnungen) mit unterschiedlichen Methoden zur Bewertung der Gewässerrisiken von Pflanzenschutzmitteln entwickelt. Diese Unterschiede werden insbesondere beim Vergleich der Zulassungskriterien für das Kompartiment Wasser nach der PSM-Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 und den Wasserqualitätsnormen nach der WRRL (2000/60/EG) deutlich. Diese Kriterien und Standards spiegeln nicht nur die unterschiedliche Verwendung von Daten zum Umweltverhalten und der Ökotoxikologie von Pflanzenschutzmitteln wider, sondern auch unterschiedliche politische Entscheidungen über die Akzeptanz von Risiken in Bezug auf formulierte Schutzziele.

Ziel der WRRL ist es, die aquatische Umwelt in den EU-Mitgliedstaaten so zu erhalten und zu verbessern, dass ein „guter ökologischer Zustand“ und ein „guter chemischer Zustand“ erreicht wird. Für einen guten Zustand verlangt die WRRL, dass Umweltqualitätsstandards (UQN) eingehalten werden. Diese Umweltqualitätsnormen sind eines der Instrumente zur Bewertung der Wasserqualität und dienen als Maßstab für die Entscheidung, ob spezifische Maßnahmen erforderlich sind oder nicht. Man unterscheidet zwischen dem Jahresmittel (JD)-UQN und der maximal zulässigen Konzentration (ZHK)-UQN. Das JD-UQN zielt darauf ab, aquatische Ökosysteme und Organismen vor Auswirkungen durch Langzeitexposition zu schützen, der ZHK-UQN dagegen vor kurzfristigen Konzentrationsspitzen. Die Methodik zur Ableitung von Umweltqualitätsnormen ist in der „Technischen Anleitung zur Ableitung von Umweltqualitätsstandards unter der Wasserrahmenrichtlinie“ (EC 2011) beschrieben. Es ist zu beachten, dass beim Vorschlagen einer UQN die Endpunkte einiger Standard- und höherstufiger Studien anders interpretiert und verwendet werden, als sie herkömmlicherweise in der Risikobewertung verwendet werden (s.u.).

1) Schutzziele

Die der WRRL zugrunde liegenden Schutzziele beziehen sich auf die Gesundheit von Menschen und dem Ökosystem. Im Kontext der Ökosystemgesundheit und der Umweltqualitätsnormen wird davon ausgegangen, dass (1) die Sensitivität der Ökosysteme von der empfindlichsten Art (Population) abhängt und (2) der Schutz der Ökosystemstruktur das Funktionieren der Gemeinschaft schützt. Die Umweltqualitätsnormen werden daher auf der Grundlage vorhergesagter Nicht-Effekt-Konzentrationen (Predicted No Effect Concentration, PNECs) für alle relevanten Populationen von Wasserorganismen (vergleichbar mit der Ecological Threshold Option - ETO) abgeleitet. Obwohl sich die generischen Schutzziele der WRRL und der Pflanzenschutzmittelverordnung nicht wesentlich unterscheiden, schließen die Bewertungsrichtlinien der Pflanzenschutzmittelverordnung nicht aus, dass unter bestimmten Bedingungen kurzfristige Wirkungen, gefolgt von einer Erholung, akzeptabel sind (d.h. der Ecological Recovery Option - ERO). Dahingegen beruhen die Umweltqualitätsnormen im Kontext der WRRL grundsätzlich auf der ETO. Dabei fokussiert das aquatische Risikobewertungs-

Verfahren der WRRL auf meist größeren Gewässern im Rahmen von Flusseinzugsgebieten, inklusive ganzer Seen, Flüsse und Übergangsgewässer. Die PSM-Verordnung wiederum hat ihren Schwerpunkt auf relativ kurzen, feldrandbehafeten Gewässer-Abschnitten in Agrarlandschaften.

2) Effektbewertung

Die Effektbewertung der PSM-Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 folgt einem gestuften Ansatz, während die UQN-Ableitung gemäß der WRRL einem Weight-of-Evidence-Ansatz folgt. Die Hauptunterschiede beider Bewertungsansätze betreffen (1) die Verwendung von Toxizitätsdaten für Algen und Makrophyten, (2) die Verwendung zusätzlicher Toxizitätsdaten (z. B. zur Konstruktion von Species Sensitivity Distribution⁴ (SSDs)) und (3) die Art und Weise, wie Mikro-/Mesokosmosstudien verwendet werden.

Daher sollte eine Risikobewertung gemäß der PSM-Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 nicht in jedem Fall direkt verwendet werden, um eine UQN abzuleiten. So werden z. B. gemäß PSM-Verordnung Daten zur akuten Toxizität niemals dazu verwendet, um auf chronische Effekte zu extrapolieren. Die Risikobewertung für chronische Exposition erfolgt hingegen ausschließlich unter Verwendung von Daten zur chronischen Toxizität, da dies eine Mindestanforderung für die Registrierung ist. Jedoch liefert die für den Review-Prozess erstellte und im Internet veröffentlichte Endpunktliste (List of Endpoints – LoEP, EFSA Website) jeweils einen wertvollen Datensatz, welcher aber durch weitere Ökotoxizitätsdaten ergänzt werden kann, wenn die Qualitätskriterien erfüllt sind.

Ein weiterer Unterschied im WRRL-Ansatz besteht darin, dass die EC₅₀-Werte für Algen und Makrophyten lediglich in der akuten Wirkungsbewertung und stattdessen die NOEC/EC₁₀-Werte in der chronischen Wirkungsbewertung verwendet werden. In der Tier-1-Wirkungsbewertung der PSM-Verordnung werden die EC₅₀-Werte von Algen und Makrophyten sowohl in der akuten als auch in der chronischen Bewertung verwendet. Dies hat sich auch unter der PSM-Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 nicht geändert. Dies kann zu einem unterschiedlichen Ergebnis bei der Ableitung des Schwellenwertes (hier des RAK) führen, wenn die Algenstudie der kritische Endpunkt ist.

Darüber hinaus kamen bei der Deutschen Bewertung von Herbiziden eine deutsche Besonderheit zur Anwendung: bei der Verwendung des „Growth Rate“ Endpunkts (ErC₅₀) anstelle des oft sensitiveren Biomasse Endpunktes (EbC₅₀) bei der Bewertung in der zentralen Zone kam ein zusätzlicher Sicherheitsfaktor von 3 zum Einsatz, um ein vergleichbares Schutzniveau zu gewährleisten. Ein Beispiel hierfür ist das Herbizid Nicosulfuron, bei welchem der 7-Tage-ErC₅₀ von 2,7 µg/L für die Frondgröße der Wasserlinse *Lemna gibba* aus der EFSA LoEP verwendet wurde. Zusammen mit einem generellen Sicherheits- bzw. Ausgleichsfaktors (Assessment Faktor, AF) von 10 und einem zusätzlichen Faktor von 3 wurde eine RAK von 0,09 µg/L abgeleitet (siehe auch Abschnitt 3: Herleitung der RAK).

Liegen neben dem Basissatz weitere Toxizitätsdaten vor, kann der SSD-Ansatz angewendet werden. Für deren Anwendung benötigen die für die Pflanzenschutzmittelverordnung entwickelten Verfahren mindestens fünf (Fische) bis acht (Pflanzen und Wirbellose) Toxizitätsdatenpunkte für

⁴ Spezies-Empfindlichkeitsverteilung; Statistische Verteilung der Sensitivitäten aller Arten, die aus der Stichprobe der getesteten Arten abgeleitet wird. Es wird eine Normalverteilung der log-transformierten Toxizitätswerte angenommen.

verschiedene Taxa der sensiblen taxonomischen Gruppe. Der zur Ableitung von WRRL-Umweltqualitätsnormen entwickelte SSD-Ansatz erfordert mindestens 10 Toxizitätswerte für mindestens acht verschiedene taxonomische Gruppen. Daher wird die spezifische toxische Wirkungsweise der PSM bei der Konstruktion der SSD für eine UQN-Einstellung zunächst nicht berücksichtigt. Das für die RAK-Ableitung (PSM-Verordnung) und die WRRL-UQN-Ableitung entwickelte SSD-Verfahren basiert auf der Berechnung des HC₅⁵ und der Anwendung eines Bewertungsfaktors (AF). Die Höhe des AF unterscheidet sich jedoch bei der RAK-Ableitung und der UQN-Ableitung. Wenn die Anzahl zusätzlicher Toxizitätsdaten geringer ist als für den SSD-Ansatz erforderlich, wählt die WRRL-Methodik den niedrigsten Toxizitätswert aus, um die UQN durch Anwendung eines AF abzuleiten. Für die RAK-Ableitung kann der geometrische Mittelwert verwendet werden.

Für die Ableitung der UQN können Endpunkte für Wirkungen verwendet werden, die aus geeigneten Mikro-/Mesokosmos-Tests abgeleitet wurden, indem ein geeigneter AF angewendet wird. Für die RAK-Ableitung kann auf Basis entsprechender Mikro-/Mesokosmentests sowohl dem „ETO“⁶ als auch dem „ERO“⁷ Ansatz gefolgt werden. Bei der RAK-Ableitung spielt das vorhergesagte Expositionsprofil für das betreffende Oberflächenwasser am Feldrand eine herausragende Rolle bei der Interpretation der Ergebnisse von Mikro-/Mesokosmos-Studien.

In Brock et al. (2011) wird beschrieben, wie die UQN-Ableitung speziell für PSM durchgeführt werden kann, und die Unterschiede zwischen den Verfahren der WRRL und der PSM-Verordnung werden näher erläutert.“

3) Herleitung der in diesem Bericht verwendeten RAK

Um eine größtmögliche Transparenz zu schaffen und um eventuelle Unterschiede zu bestehenden oder neu abzuleitenden UQN zu ermöglichen, finden sich in der folgenden Tabelle Informationen, die zur Ableitung der in diesem Bericht verwendeten RAK verwendet wurden, inklusive der Art und der Effekt des jeweiligen Endpunkts, sowie den entsprechenden Bewertungsfaktor.

Wirkstoff	PSM	CAS-Nr	RAK µg/L	AF	Wert µg/L	Wertart	Spezies / Testart	Dauer	Effekt	Quelle
2,4-D	H	94-75-7	1,1	10	11	EC50	Myriophyllum spicatum	14 d	Wurzellänge	Ratte, M. and Ratte T. (2011)
Acequinocyl	I	57960-19-7	9	1	9	EAC	Aquat. Invertebrates	k.A.	PRC	Schanne, C. (2006)

⁵ Gefährliche Konzentrationen (Hazardous Concentration) für 5 % der Arten; HC₅-Werte werden aus einer SSD abgeleitet.

⁶ Ecological Threshold Option; eingeführt im EFSA Aquatic GD 2013 ("accepting negligible population effects only"); Ergebnisse basieren auf einer NOEC

⁷ Ecological Recovery Option; eingeführt in EFSA Aquatic GD 2013 ("accepting some population-level effects if ecological recovery takes place within an acceptable time period"); Ergebnisse basieren auf einer Wiedererholung, also No Observed Ecological Adverse Effect Concentration (NOEAE), höchste Konzentration, bei der keine langfristigen Effekte auftraten, Wiedererholung also berücksichtigt wird. Entscheidend sind die generelle Qualität der Studie, Repräsentanz empfindlicher Arten, Übertragbarkeit auf Freiland usw.)

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

Wirkstoff	PSM	CAS-Nr	RAK µg/L	AF	Wert µg/L	Wertart	Spezies / Testart	Dauer	Effekt	Quelle
Acetamidrid	I	135410-20-7	0,018			NOEC	read-across/extrapolation factor of 140 applied on <i>C. riparius</i> 28-day NOEC of 2.5 µg a.s./L		Based on read-across/extrapolation	UBA-Review on neonicotinoid toxicity (2014)
Aclonifen	H	74070-46-5	0,5	10	5	NOEC	<i>O. mykiss</i>	21 d	Growth OECD 204	##### (1993)
alpha-Cypermethrin	I	67375-30-8	0,002	1	2	RAC	Aquatische Invertebraten	k.A.	Multispezies-Testsysteme	k.A.
Aminopyralid	H	150114-71-9	10	10	100	NOEC	<i>Cyprinodon variegatus</i>	28 d	ELS-Test (complete hatch)	##### (2011)
Amisulbrom	F	348635-87-0	0,229	100	22,9	LC50	<i>C. carpio</i>	4 d	Mortalität	##### (2003)
Azoxystrobin	F	131860-33-8	0,55	100	55	LC50	<i>M. bahia</i> (US EPA)	4 d	Mortalität	Kent et al. (1993)
Benalaxyl-M	F	71626-11-4	20	10	200	NOEC	<i>D. magna</i>	21 d	Reproduktion	Hertl, J. (2001)
Bentazon	H	25057-89-0	535	10	5350	Ebc50	<i>Lemna gibba</i>	14 d	Biomasse	Hughes & Alexander (1991)
beta-Cyfluthrin	I	68359-37-5	0,000105	1	0,000105	NOEC	aquatic invertebrates (overall assessment/microcosm)	k.A.	k.A.	k.A.
Bifenox	H	42576-02-3	1,33	3	4	NOEAEC	Mesocosm	3 Monate	Wiedererholung	Schäfers, C. et al. (2006)
Bifenthrin	I	82657-04-3	0,0005	2	0,001	NOEC	mesocosm; invertebrates	126 d	Abundanz	Schanne, C. (2005)
Bixafen	F	581809-46-3	0,46	10	4,6	NOEC	<i>P. promelas</i> (OECD 210)	28 d	Länge, Gewicht (OECD 210)	##### (2006)
Boscalid	F	188425-85-6	12,5	10	125	NOEC	<i>O. mykiss</i> ELS	97 d	Mortalität	##### (1999)
Bromoxynil	H	1689-84-5	0,25	10	2,5	NOEC	<i>Daphnia magna</i>	21 d	Reproduktion	Putt, A.E. (1991)
Captan	F	133-06-2	5	10	50	LC50	<i>O. mykiss</i>	4 d	Mortalität	##### (1991)
Carbendazim	F	10605-21-7	0,15	10	1,5	NOEC	<i>D. magna</i>	21 d	Reproduktion	Kelly, C. (1997)
Carfentrazone-ethyl	H	128639-02-1	0,31	10	3,1	EC50	<i>L. gibba</i>	7 d	Fronanzahl	Forbis, A.D. et al. (1995)
Chlorantraniliprole	I	500008-45-7	0,355	20	7,1	EC50	<i>D. magna</i>	2 d	Immobilisierung	Samel, A. (2006)
Chloridazon (aka Pyrazon)	H	1698-60-8	56	10	560	Ebc50	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> (vormals: <i>Ankistrodesmus bibraianus</i>)	3 d	Biomasse	Dohmen, G. P. (1992)
Chlorphacinon	R	3691-35-8	3,5	100	350	LC50	<i>O. mykiss</i>	4 d	Mortalität	k.A. (1973)
Chlorpyrifos	I	2921-88-2	0,00045	100	0,045	LC50	<i>Mysidopsis bahia</i> = <i>Americamysis bahia</i>	4 d	Mortalität	k.A. (1989)
Chlorthalonil	F	1897-45-6	2,14	7	15	HCS aus LC50	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	4 d	Mortalität	k.A.
Chlortoluron	H	15545-48-9	2,3	10	23	Ebc50	<i>L. gibba</i>	7 d	Trockengewicht	Memmert, U. (1999)
Clomazone	H	81777-89-1	5,66	100	566	EC50	<i>Americamysis bahia</i>	2 d	Mortalität	Williams, J.W. (1986)

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

Wirkstoff	PSM	CAS-Nr	RAK µg/L	AF	Wert µg/L	Wertart	Spezies / Testart	Dauer	Effekt	Quelle
Clopyralid	H	1702-17-6	100	30	3000	ErC50	Myriophyllum spicatum	k.A.	k.A.	Banman, C. S. & Moore, S., (2015)
Clothianidin	I	210880-92-5	0,007	3	0,02	NOEC	aquat. Insekten	k.A.	k.A.	UBA-Review on neonicotinoid toxicity (2014)
Cyantraniliprole	I	736994-63-1	0,969	10	9,69	NOEC	D. magna	21 d	Immobilisierung (Nachkommen)	Samel, A. (2006)
Cyazofamid	F	120116-88-3	0,77	30	23	ErC50	Selenastrum capricornutum	3 d	Wachstumsrate	Bogers (1999)
Cyflufenamid	F	180409-60-3	2,4	10	24	NOEC	Pimephales promelas	31 d	ELS-Test	##### (2002)
Cymoxanil	F	57966-95-7	4,40	10	44	NOEC	O. mykiss	90 d	Abnormalitäten der Larven	##### (1996)
Cypermethrin	I	52315-07-8	0,001	1	0,001	RAC	Invertebraten	111 d (days after treatment)	Abundanz	Schnöder, F., Kross, M. (2003)
Cyproconazole	F	94361-06-5	2,3	10	23	NOEC	D. magna	21 d	Reproduction	Bätscher, R. (2006)
Cyprodinil	F	121552-61-2	0,75	2	1,5	NOEC	Mikrokosmos (empfindlichste Spezies: Asellus aquaticus)	114 d	Abundanz	Ashwell, J. et al. (2007)
Deltamethrin	I	52918-63-5	0,00064	5	0,0032	NOEAEC	mesocosm, aquatic community		Wiedererholung	k.A.
Dicamba	H	1918-00-9	180	10	1800	EbC50	Skeletonema costatum	3 d	Biomasse	Hoberg, J.R. (1993)
Dichlorprop-P	H	15165-67-0	5,2	30	156	ErC50	Myriophyllum spicatum	14 d	k.A.	k.A.
Difenoconazol	F	119446-68-3	0,36	10	3,6	NOEC-FLC	Pimephales promelas	k.A.	Länge (Adulte)	##### (2009)
Diflufenican	H	83164-33-4	0,025	10	0,25	EbC50	Desmodesmus subspicatus	3 d	Biomasse	Odin-Feurtet (1997)
Dimefuron	H	34205-21-5	0,83	10	8,3	EC50	Chlorella vulgaris	4 d	Wachstum	k.A. (1984)
Dimethachlor	H	50563-36-5	3,5	10	35	EbC50	L. gibba	7 d	Biomasse	Memmert, U. (1999)
Dimethenamid-P	H	163515-14-8	1,52	9	13,7	HCS aus EC50	SSD-Primärproduzenten (Algen+Makrophyten), n=20			LoEP (2018)
Dimethoat	I	60-51-5	4	10	40	NOEC	D. magna	21 d	Reproduktion	Wüthrich, V. (1990)
Dimethomorph	F	110488-70-5	5,6	10	56	NOEC	O. mykiss (ELS)	60 d	Wachstum	##### (1997)
Dimoxystrobin	F	149961-52-4	0,0316	10	0,316	NOEC	O. mykiss ELS	97 d	Länge	##### (1999)
Dithianon	F	3347-22-6	0,78	5	3,9	NOEC	Oncorhynchus mykiss	79 d	Wachstum	##### (1999)
Diuron	H	330-54-1	0,79	10	7,9	EbC50	Desmodesmus subspicatus = Scenedesmus subspicatus	4 d	Biomasse	Heimbach, F. (1991)

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

Wirkstoff	PSM	CAS-Nr	RAK µg/L	AF	Wert µg/L	Wertart	Spezies / Testart	Dauer	Effekt	Quelle
Dodin	F	2439-10-3	5,33	3	16	NOEC	mesocosm	k.A.	Abundanz (strong decrease of calanoid and rotifer combined with an increase of Daphnia, Bosmina, Ceriodaphnia)	Foekema et al. (2007)
Epoxiconazol	F	133855-98-8	0,46	30	13,8	ErC50	L. gibba	7 d	Fronanzahl	Hoffmann, F. (2006)
Esfenvalerat	I	66230-04-4	0,004	1,5	0,006	NOEC	Mesoskosmos, Chaoboridae	k.A.	Abundanz Chaoboridae	k.A.
Ethephon	W	16672-87-0	4,7	10	47	NOEC	D. magna	21 d	Reproduktion/Immobilisierung	Grunert (1993)
Ethofumesat	H	26225-79-6	15,6	10	156	NOEC	Danio rerio FLC	k.A.	Wachstum	##### (2013)
Etofenprox	I	80844-07-1	0,025	2	0,05	NOEAEC	Asellus aquaticus	k.A.	Mesokomos - Abundanz	Blake (2004)
Famoxadon	F	131807-57-3	0,140	10	1,4	NOEC	O. mykiss	90 d	ELS-Test	##### (1996)
Fenhexamid	F	126833-17-8	10,1	10	101	NOEC	O. mykiss	96 d	time to swim up	##### (1997)
Fenpropidin	F	67306-00-7	0,25	4	1	NOEAEC	Mesocosm	k.A.	Recovery EP für Algen!!	post Annex I Addendum from September 2011
Fenpropimorph	F	67564-91-4	0,195	10	1,95	NOEC	O. mykiss	49 d	Gewicht, Länge	##### (2005)
Fipronil	I	120068-37-3	0,00077	10	0,0077	NOEC	M. bahia	28 d	body length	Machado M.W. (1995)
Flonicamid	I	158062-67-0	310	10	3100	NOEC	D. magna	21 d	Reproduktion	Peither, A. (2002)
Florasulam	H	145701-23-1	0,118	10	1,18	EyC50	L. gibba	14 d	Fronanzahl	Milazzo et al. (2005)
Fluazifop-P (Metabolit)	H	83066-88-0	146	10	1460	NOEC	Pimephales promelas	32 d	Mortalität (Nachkommen)	##### (2005)
Fluazifop-P-butyl	H	79241-46-6	7,7	10	77	NOEC	Pimephales promelas	37 d	Entwicklung (Larven)	##### (1991)
Fluazinam	F	79622-59-6	0,625	10	6,25	NOEC	Chironomus riparius	28 d	Schlupf	Stewart and Shillabeer (1997)
Fludioxonil	F	131341-86-1	0,5	10	5	NOEC	D. magna	21 d	Reproduktion	Rufli, H. (1989)
Flufenacet	H	142459-58-3	12	1	12	NOEC/RAC	Mikrokosmos	84 d	Abundanz	Foekema, E.M.; Jak, R.G. (1999)
Flumioxazin	H	103361-09-7	0,035	10	0,35	EC50	L. gibba	14 d	Biomasse	Hoberg, J.R. (1996)
Fluopicolide	F	239110-15-7	2,3	30	69	ErC50	Navicula pelliculosa	4 d	k.A.	Hoberg, J.R. (2003)
Fluopyram	F	658066-35-4	5	100	500	LC50	A. bahia	4 d	Mortalität	Palmer et al. (2007)
Flupyrsulfuron-methyl	H	144740-53-4; 144740-54-5 (Na-Salz)	0,22	10	2,2	EbC50 (initial)	Selenastrum capricornutum	3 d	Zellzahl	Thompson, S.G. (1995)
Fluquinconazol	F	136426-54-5	0,8	10	8	EbC50	P. subcapitata	3 d	Biomasse	Jenkins, C.A., (1992)

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

Wirkstoff	PSM	CAS-Nr	RAK µg/L	AF	Wert µg/L	Wertart	Spezies / Testart	Dauer	Effekt	Quelle
Fluroxypyr-MHE	H	81406-37-3	1,79	30	53,6	ErC50	Myriophyllum spicatum	14 d	total shoot length	Gonsior, G. (2013)
Fluroxypyr-Säure	H	69377-81-7	9,20	30	276	ErC50	Myriophyllum spicatum	14 d	total shoot length	Gonsior, G. (2012)
Flurtamone	H	96525-23-4	1,5	2	3	NOEC	Mesokosmos	7 d	Biomasse	k.A.
Flusilazol	F	85509-19-9	1,1	10	11	NOEC	P. promelas (FLC)	252 d	Vitellogenin, Gonadenentwicklung	##### (2003)
Fluxapyroxad	F	907204-31-3	3,59	10	35,9	NOEC	P. promelas	33 d	Schlupfrate	##### (2009)
Folpet	F	133-07-3	1,95	10	19,5	NOEC	O. mykiss	28 d	sublethal effects	##### (1999)
Foramsulfuron	H	173159-57-4	0,034	30	1,01	ErC50	L. gibba	7 d	Fronanzahl Wachstumsrate	Christ, M. T.; Ruff, D. F. (1999)
Fosetyl	F	15845-66-6 (fosetyl), 39148-24-8 (fosetyl-Al)	21,3	10	213	NOEC	Pimephales promelas	Chronic flow-through	Hatching (a.s.: fosetyl-Al)	EFSA Journal 2018;16(7): 5307
gamma-Cyhalothrin	I	76703-62-3	0,000455	2	0,00091	EC10	Mesocosm	k.A.	Abundanz Chaoborus sp.	van Wijngaarden, R.P.A. (2006)
Glyphosat	H	1071-83-6	100	10	1000	NOEC	D. rerio ELS	7 d	Wachstum	##### (2000)
Haloxypop-R-Methylester	H	72619-32-0	0,52	10	5,2	NOEC	O. mykiss	28 d	Verhalten, erhöhte Atemfrequenz, dunklere Färbung	##### (1996)
Haloxypop-R-Säure	H	95977-29-0	86	10	860	NOEC	P. promelas	28 d	Mortalität	##### (1997)
Imazosulfuron	H	122548-33-8	0,0225	10	0,225	EC50	Lemna gibba	7 d	Fronanzahl	k.A.
Imidacloprid	I	138261-41-3	0,009	3	0,027	HCS aus EC10	aquat. Insekten	28 d	chronic toxicity (Ephemeroptera)	UBA-Review on neonicotinoid toxicity (2014)
Indoxacarb	I	173584-44-6	0,54	100	54	EC50	Americamysis bahia	4 d	Mortalität	Ward, T.J. (1997)
Iodosulfuron(-methylsodium)	H	144550-36-7	0,045	30	1,34	ErC50	L. gibba	7 d	Fronanzahl	Christ & Ruff (1998)
loxynil	H	1689-83-4 / 2961-63-9	2,7	10	27	EC50	Lemna gibba	14 d	Fronanzahl	Hoberg, J.R. (1998)
Iprovalicarb	F	140923-17-7	189	10	1890	NOEC	D. magna	21 d	Reproduktion	Heimbach (1996)
Isoproturon	H	34123-59-6	1,3	10	13	EbC50	Navicula pelliculosa	3 d	Biomasse (Zellzahl)	Hoberg, J.R. (1998)
Isopyrazam	F	881685-58-1	0,258	100	25,8	LC50	Cyprinus carpio	4 d	Mortalität	##### (2007)
Kresoxim-methyl	F	143390-89-0	1,3	10	13	NOEC	O. mykiss	28 d	k.A.	EFSA Journal, 8 (11): 1891, 2010

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

Wirkstoff	PSM	CAS-Nr	RAK µg/L	AF	Wert µg/L	Wertart	Spezies / Testart	Dauer	Effekt	Quelle
lambda-Cyhalothrin	I	91465-08-6	0,00091	2	0,00182	EC10	Mesocosm	k.A.	Abundanz Chaoborus sp.	van Wijngaarden, R.P.A. (2006)
Lenacil	H	2164-08-1	0,35444	9	3,19	HC5 aus ErC50	Primärproduzenten (n=10)	k.A.	k.A.	Draft LoEP (2019); UBA (2019)
Mancozeb	F	8018-01-7	0,219	10	2,19	NOEC	P. promelas	34 d	Mortalität	##### (1994)
Mandipropamid	I	374726-62-2	7,6	10	76	NOEC	D. magna	21 d	Reproduktion, Länge, Gewicht	Minderhout et al. (2009)
MCPA	H	94-74-6 (DMA-Salz: 2039-46-5)	4,33	30	130	ErC50	Myriophyllum spicatum	14 d	k.A.	k.A.
Mecoprop	H	93-65-2	0,90	30	26,9	ErC50	Myriophyllum spicatum	14 d	k.A.	k.A.
Mesosulfuron-methyl	H	208465-21-8	0,062	10	0,62	EbC50	Lemna gibba	7 d	Biomass	Sowig and Weller (2000)
Mesotrione	H	104206-82-8	0,77	10	7,7	EbC50	Lemna gibba	14 d	Trockengewicht	Smyth, D.V. et al. (1997)
Metalaxyl-M	F	70630-17-0	46	100	4600	EC50	Crassostrea virginica	4 d	Schalenwachstum	Dionne, E. (1989)
Metamitron	H	41394-05-2	38	10	380	EbC50	Lemna minor	14 d	Biomasse	Scheerbaum, D. (1998)
Metazachlor	H	67129-08-2	1,67	3	5	NOEAEC	Mesokosmos	84 d	Wiedererholung Makrophyten	Hommen, U. et al. (2007)
Methiocarb	I/M	2032-65-7	0,01	10	0,1	NOEC	D. magna	21 d	Reproduktion	Forbis, A.D. (1988)
Methiocarb-sulfoxide (Metabolit von Methiocarb)	I/M	2635-10-1	0,56	100	56	EC50	D. magna	k.A.	k.A.	k.A.
Metobromuron	H	3060-89-7	13	10	130	EyC50	P. subcapitata	3 d	biomass yield	Hoffmann, K.; Wydra, V. (2010)
Metosulam	H	139528-85-1	0,1756	5	0,878	EbC50	Lemna minor	k.A.	k.A.	k.A.
Metrafenone	F	220899-03-6	22,5	10	225	NOEC	Daphnia magna	21 d	Länge	Barker, C. and Drottar, K. (2000)
Metribuzin	H	21087-64-9	0,584	10	5,84	EbC50	P. subcapitata	3 d	Biomasse	Dorgerloh, M. (2000)
Metsulfuron-methyl	H	74223-64-6	0,036	10	0,36	EC50	Lemna minor	14 d	k.A.	Douglas and Handley (1988)
Myclobutanil	F	88671-89-0	2,4	100	240	LC50	M. bahia	4 d	Mortalität	Sousa, J. V. (1991)
Napropamid	H	15299-99-7	23,7	10	237	EbC50	L. minor	14 d	Biomasse	Jenkins, C. A. (2012)
Nicosulfuron	H	111991-09-4	0,090	30	2,7	ErC50	Lemna gibba	7 d	Fronngröße	LoEP
Oxydemeton-methyl	I	301-12-2	1,1	100	110	EC50	D. magna	2 d	Immobilisierung	Heimbach F. (1984)

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

Wirkstoff	PSM	CAS-Nr	RAK µg/L	AF	Wert µg/L	Wertart	Spezies / Testart	Dauer	Effekt	Quelle
Paclobutrazol	W	76738-62-0	0,82	10	8,2	Ebc50	Lemna gibba	7 d	Frondanzahl	EU Endpoint
Penconazol	F	66246-88-6	6	10	60	NOEC	Daphnia magna (repro)	21 d	Reproduktion	EU-Agreed Endpoint
Pendimethalin	H	40487-42-1	0,63	10	6,3	NOEC	Pimephales promelas	288 d	Anzahl Eier	##### (1977)
Pethoxamid	H	106700-29-2	2,67	3	8	NOEAEC (ETO Class 2 effects)	Mesocosm	k.A.	phytoplankton and macrophyte data	Hommen (2014)
Phenmedipham	H	13684-63-4	1,4	10	14	Ebc50	Selenastrum capricornutum	3 d	Biomasse	Jaworski, G.H.M. (1991)
Phosmet	I	732-11-6	0,5	2	1	NOEC	Mesocosm	k.A.	Cloeon dipterum (emergence)	k.A.
Picloram	H	1918-02-1	55	10	550	NOEC	Oncorhynchus mykiss	70 d	Wachstum	##### (1984)
Picolinafen	H	137641-05-5	0,024	3	0,072	NOEC	Microcosm	k.A.	k.A.	RAR (2015)
Picoxystrobin	F	117428-22-5	0,057	100	5,7	EC50	Crassostrea virginica	4 d	shell deposition	k.A.; EFSA (2016)
Pirimicarb	I	23103-98-2	0,17	10	1,7	NOEC	D. magna	21 d	overall effect data	Thompson et al. (1989)
Prochloraz	F	67747-09-5	5	2	10	NOEC	Mesocosm (ETO)	79 d	k.A.	Roessink (2013)
Propamocarb	F	24579-73-5	630	10	6300	NOEC	Pimephales promelas	33 d	ELS-Test	##### (1991)
Propaquizafop	H	111479-05-1	1,1	100	110	LC50	Cyprinus carpio	4 d	Mortalität	##### (1989)
Propiconazol	F	60207-90-1	2	10	20	NOEC	O. mykiss OECD204	21 d	subletale Effekte	##### (1991)
Propyzamid	H	23950-58-5	34	10	340	NOEC	Chironomus riparius	28 d	Schlupf	van der Kolk, J. (1999)
Proquinazid	F	189278-12-4	0,18	10	1,8	NOEC	Daphnia magna	21 d	Reproduktion	Kreamer (1998)
Prosulfocarb	H	52888-80-9	3,8	10	38	Ebc50	Desmodesmus subspicatus	3 d	Biomasse	Sacker, D. (2008)
Prosulfuron	H	94125-34-5	0,13	10	1,3	EC50	Lemna gibba	14 d	Frondanzahl	Hughes (1993)
Prothioconazol	F	178928-70-6	1,09	30	32,78	ErC50	S. costatum	3 d	k.A.	Kern, M.E.; De Haan R.A. (2004)
Prothioconazol-Desthio (Metabolit von Prothioconazol)	F	120983-64-4	0,334	10	3,34	NOEC	O. mykiss	96 d	Deformationen (OECD 210)	##### (2002)
Pymetrozin	I	123312-89-0	2,5	10	25	NOEC	Daphnia magna	21 d	Reproduktion	Boeri et al. (1995)
Pyraclostrobin	F	175013-18-0	0,235	10	2,35	NOEC	O. mykiss ELS	98 d	Survival	##### (1999)
Pyraflufen-ethyl	H	129630-19-9	0,023	10	0,23	Ebc50	Selenastrum capricornutum	3 d	Biomasse	Morgan et al. (1996)
Pyrethrine	I	8003-34-7 (Gemisch)	0,014	100	1,4	LC50	M. bahia	4 d	Mortalität	Machado, M.W. (1994)

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

Wirkstoff	PSM	CAS-Nr	RAK µg/L	AF	Wert µg/L	Wertart	Spezies / Testart	Dauer	Effekt	Quelle
Pyrimethanil	F	53112-28-0	7,7	10	77	NOEC	Oncorhynchus mykiss (ELS)	89 d	weight	##### Drottar et al (2001)
Pyriofenone	F	688046-61-9	8,99	10	89,9	NOEC	D. magna	21 d	Reproduction	Burke, J., Manson, P.S., Scholey, A. (2008)
Pyroxsulam	H	422556-08-9	0,16	10	1,6	ErC50	Lemna gibba	7 d	Growth rate	EFSA Conclusion; EFSA Journal 2013;11(4):3182
Quinmerac	H	90717-03-6	34	10	340	EyC50	Myriophyllum spicatum	14 d	k.A.	k.A.
Quinoxifen	F	124495-18-7	1,4	10	14	NOEC	Oncorhynchus mykiss	21 d	(sub)letale Effekte	##### (1994)
Quizalofop-P-ethyl	H	100646-51-3	2,1	10	21	EbC50	P. subcapitata	3 d	k.A.	k.A.
Rimsulfuron	H	122931-48-0	0,46	10	4,6	EC50	Lemna minor	14 d	Fronanzahl	Douglas & Halls (1992)
S-Metolachlor	H	87392-12-9	1,22	30	36,7	ErC50	Lemna gibba	14 d	Fronanzahl	Hoberg, J.R. (1995)
Spinosad	I	131929-63-0 (Spinosyn A); 131929-60-7 (Spinosyn D)	0,062	10	0,62	NOEC	D. magna	21 d	Länge	Kirk, H.D. et al (1995)
Spirotetramat	I	203313-25-1	10	10	100	NOEC	Chironomus riparius	28 d	Hatch	Dorgerloh (2005)
Spiroxamine	F	118134-30-8	0,2	10	2	EC10	Danio rerio	230 d	FFLC-Test	##### (2009)
Sulcotrion	H	99105-77-8	0,69	10	6,9	EyC50	Lemna gibba	7 d	Trockengewicht	Höger (2009)
tau-Fluvalinat	I	102851-06-9	0,033	2	0,066	NOEC	mesocosm	k.A.	abundance	Jenkins (2005)
Tebuconazol	F	107534-96-3	0,625	10	6,25	NOEC	Pimephales promelas (FSDT)	125 d	subletale Effekte	##### (2007)
Tebufenozid	I	112410-23-8	0,57	10	5,7	NOEC	Chironomus riparius	28 d	k.A.	k.A.
Tefluthrin	I	79538-32-2	0,00023	10	0,00230	NOEC	Americamysis bahia	28 d Durchfluss	Gewicht	Marini (2015)
Terbuthylazin	H	5915-41-3	1,9	10	19	NOEC	D. magna	21 d	Reproduktion	Shillabeer, N.; Maynard, S.J.; Woodyer, J.M. (2002)
Thiacloprid	I	111988-49-9	0,004	3	0,013	NOEC	aquat. Insekten	k.A.	Abundance of Ephemeroptera	UBA-Review on neonicotinoid toxicity (2014)
Thiamethoxam	I	153719-23-4	0,043	3	0,13	estimated HC5-EC10	aquat. Insekten	k.A.	chronic toxicity (Ephemeroptera)	UBA-Review on neonicotinoid toxicity (2014)
Thifensulfuron-methyl	H	79277-27-3	0,13	10	1,3	EC50	Lemna minor	14 d	k.A.	k.A. (1989)

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

Wirkstoff	PSM	CAS-Nr	RAK µg/L	AF	Wert µg/L	Wertart	Spezies / Testart	Dauer	Effekt	Quelle
Thiram	F	137-26-8	0,11	10	1,1	NOEC	Pimephales promelas (FFLC)	189 d	parental generation spawning frequency and number of produced eggs in addition to the second generation survival	##### (2008)
Topramezone	H	210631-68-8	0,9	10	9	EC50	Lemna gibba	7 d	Frondanzahl	Dohmen, P. (2002)
Triadimenol	F	55219-65-3	3,4	10	34	Pseudo-FLC-NOEC	P. promelas	35 d	Wachstum	##### (2007)
Triasulfuron	H	82097-50-5	0,0202	10	0,202	EbC50	Lemna gibba	7 d	k.A.	Grade, R. (2002)
Trifloxystrobin	F	141517-21-7	0,0862	100	8,62	LC50	M. bahia	2 d	Mortalität	Boeri et al. (1996)
Trinexapac-ethyl	W	95266-40-3	24	100	2400	EC50	Daphnia magna	2 d	Immobilisierung	k.A.
Tritosulfuron	H	142469-14-5	2,6	10	26	EC50	Lemna gibba	7 d	Frondanzahl	Dohmen, G. P. (1999); Review Report SANCO/1256/08

H – Herbizid, F – Fugizid, I – Insektizid, R – Rodentizid, M – Molluskizid, W – Wachstumsregulator, EAC – Ecologically Acceptable Concentration (Ökologisch akzeptable Konzentration)

Allgemeiner Hinweis zum Vorgehen bei der RAK-Ableitung:	Die aus dem PSM-Vollzug abgeleitete regulatorisch akzeptable Konzentration (RAK) eines Wirkstoffs ergibt sich aus dem entscheidungsrelevanten Endpunkt (i.d.R. niedrigste Wirkkonzentration, aber auch Higher-Tier-Effekt Daten aus SSDs bzw. Mikro-/Mesokosmen) dividiert durch den zugehörigen Sicherheitsfaktor. Anders ausgedrückt: Die Auswahl des RAK-Wertes erfolgt nach Maßgabe des niedrigsten Quotienten aus Effektwert und zugehörigem Sicherheitsfaktor. Die hier aufgeführten RAK-Werte entsprechen i.d.R. denen aus der nationalen Produktzulassung zu einem bestimmten Bearbeitungsstand. Allerdings ist anzumerken, dass RAK-Werte, die im Zulassungsverfahren auf Basis einer NOEAEC (also Wiedererholung, ERO-Ansatz) abgeleitet wurden, als unvereinbar gelten mit dem Schutzziel unter der WRRL bzw. der Ableitung von Umwelt-Qualitätskriterien.
---	---

<p>Allgemeiner Hinweis zur Verwendung von RAKs für das Monitoring:</p>	<p>Der Belastungszustand von Oberflächengewässern wird durch die Auswertung der Überschreitung von UQN-Werten auf Grundlage von PNECs gemäß WRRL ermittelt. RAK-Werte haben dagegen keinen rechtlich verbindlichen Status im Oberflächengewässer-Monitoring und können je nach Datenlage im Zulassungsverfahren variieren (daher auch "lebende" Liste bezeichnet). Im Bereich Gewässerschutz des Nationalen Aktionsplans (NAP) wurden folgende Ziele mit explizitem Bezug auf die RAK formuliert: 1) Zum Zeitpunkt 2018: Bewertung der repräsentativen Monitoring-Ergebnisse zum Belastungszustand von Kleingewässern anhand einheitlicher Kriterien (UQN/RAK). 2) Keine Überschreitung der im Zulassungsverfahren abgeleiteten maximal tolerierbaren Konzentrationen (RAK) für Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und relevante Metabolite in Kleingewässern der Agrarlandschaft auftreten. Die Zielquote für 2023 lautet "Maximalwerte (Peakbelastung, ereignisbezogenes Monitoring): 99 % der Proben eines Jahres mit Befunden < RAK). Zur Verwendung von RAKs im Oberflächengewässer-Monitoring muss jedoch auf folgende Problematik aufmerksam gemacht werden: Während in der prospektiven Risikobewertung von PSM RAKs mit realistic-worst case PECs verglichen werden (also zu erwartende Spitzenkonzentrationen auf Grundlage der beantragten Anwendungen), sind im retrospektiven Monitoring die Detektion solcher Spitzenwerte eher unwahrscheinlich und gewöhnlich nur methodisch angepasst bzw. ereignisbezogen möglich. Daher erscheint der Vergleich zwischen RAKs und gemittelten Messdaten nicht angemessen. Vielmehr erscheint also der Vergleich zwischen Einzelproben und RAKs zulässig. Gründe für eine Abweichung von RAKs zu UQNs (PNECs) sind vielschichtig: 1) keine Ableitung von Qualitätskriterien gemäß WRRL aus Endpunkten, die aus einer Wiedererholung der Population resultieren, 2) Verwendung unterschiedlicher Toxizitätskennwerte für Primärproduzenten (NOEC bzw. EC₁₀ bei UQN statt EC₅₀ bei RAKs), 3) unterschiedlicher Umgang mit zusätzlichen Toxizitätsdaten (z.B. SSD-Analyse), 4) unterschiedlicher Umgang mit Mikro-/Mesokosmen; unterschiedlicher Umgang mit Assessment Faktoren, 5) i.d.R. keine Ableitung von Qualitätskriterien auf Basis von WS-bezogenen (Mono)Präparaten/Formulierungen.</p>
<p>Hinweis zu den Quellenangaben:</p>	<p>Die Quellenangaben beziehen sich i.d.R. auf die jeweiligen Originalstudien, außer es handelt sich bei den RAKs um aggregierte Datensätze (z.B. geomean, SSD) oder Expert Judgement unter Einbeziehung des gesamten Datensatzes. Die Quellenangaben aus Wirbeltierstudien werden nach Artikel 63 der Verordnung (EG) 1107/2009 vertraulich behandelt.</p>

A.3 Analytik der PSM-Wirkstoffe und Metabolite in der Target-Analyse: Substanzen, Wirkungsbereich, Probenzahlen an landwirtschaftlichen Messstellen (LW) und nicht-landwirtschaftlichen Messstellen (N-LW), Bestimmungsgrenzen (BG), RAK-, ZHK-UQN-, JD-UQN- und MAC-EQSfield-Werte, sowie akute LC50-Werte zur Berechnung der Toxizität (Toxic Units).

n = nicht vorhanden, * nur in 2018 analysiert, ** nur in 2019 analysiert, *** empfindlichster Süßwasserorganismus eingegangen, A = Datenquelle PPDB (Lewis 2016), B = Datenquelle US EPA ECOTOX Knowledgebase (US EPA 2021a), Median falls mehrere Einträge für eine Substanz (US EPA 2020)

Substanz	Wirkungsbereich	Probenzahl Ereignis an LW	Probenzahl Ereignis an N-LW	Probenzahl Schöpf an LW	Probenzahl Schöpf an N-LW	BG 2018 [µg/L]	BG 2019 [µg/L]	RAK-Werte [µg/L]	ZHK-UQN [µg/L]	JD-UQN [µg/L]	LC50 Invertebraten [µg/L]	LC50 Photoautotrophe [µg/L]	LC50 Laubbau [µg/L]***
2,4-D	Herbizid	335	27	551	94	0.017	0.033	1.1	1	0.2	12400 ^B	2700 ^A	n
Acetamiprid	Insektizid	335	27	551	94	0.0033	0.0033	0.018	n	n	11.56 ^B	1000 ^A	n
Aclonifen	Herbizid	335	27	551	94	0.058	0.0033	0.5	0.12	0.12	1200 ^A	6 ^A	n
Azoxystrobin	Fungizid	335	27	551	94	0.017	0.0033	0.55	n	n	230 ^A	360 ^A	55 ^A
Bentazon	Herbizid	335	27	551	94	0.017	0.0033	535	n	0.1	100000 ^A	5400 ^A	n
Bixafen	Fungizid	335	27	551	94	0.0099	0.00099	0.46	n	n	1200 ^A	97 ^A	97 ^A
Boscalid	Fungizid	335	27	551	94	0.012	0.0033	12.5	n	n	5330 ^A	3750 ^A	1340 ^B
Bromoxynil	Herbizid	301	27	551	94	0.017	0.0033	0.25	n	0.5	12500 ^A	33 ^A	n
Chlorantraniliprole**	Insektizid	148	27	294	49	n	0.0066	0.355	n	n	11.6 ^A	2000 ^A	n
Chloridazon	Herbizid	335	27	551	94	0.012	0.0066	56	n	0.1	132000 ^A	3000 ^A	n
Chlortoluron	Herbizid	335	27	551	94	0.0025	0.017	2.3	n	0.4	67000 ^A	24 ^A	n
Clothianidin	Insektizid	335	27	551	94	0.0050	0.0066	0.007	n	n	29 ^A	55000 ^A	n
Cyazofamid	Fungizid	335	27	551	94	0.017	0.0066	0.77	n	n	190 ^A	25 ^A	25 ^A
Cyprodinil	Fungizid	335	27	551	94	0.017	0.017	0.75	n	n	220 ^A	2600 ^A	32 ^B
Dichlorprop-P	Herbizid	335	27	551	94	0.017	0.017	5.2	n	n	100000 ^A	4100 ^A	n
Difenoconazol	Fungizid	335	27	551	94	0.013	0.033	0.36	n	n	770 ^A	32 ^A	0.298 ^B
Diflufenican	Herbizid	335	27	551	94	0.0036	0.0033	0.025	n	0.009	240 ^A	0.25 ^A	n
Dimethachlor	Herbizid	335	27	551	94	0.013	0.033	3.5	n	n	24000 ^A	6.5 ^A	n
Dimethenamid	Herbizid	335	27	551	94	0.017	0.0033	1.52	n	n	3200 ^A	6 ^A	n
Dimethoat	Insektizid	335	27	551	94	0.0050	0.0017	4	1	0.07	769.45 ^B	90400 ^A	n
Dimethomorph	Fungizid	335	27	551	94	0.017	0.0017	5.6	n	n	20100 ^A	1000 ^A	10600 ^B

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

Substanz	Wirkungsbereich	Probenzahl Ereignis an LW	Probenzahl Ereignis an N-LW	Probenzahl Schöpf an LW	Probenzahl Schöpf an N-LW	BG 2018 [µg/L]	BG 2019 [µg/L]	RAK-Werte [µg/L]	ZHK-UQN [µg/L]	JD-UQN [µg/L]	LC50 Invertebraten [µg/L]	LC50 Photoautotrophe [µg/L]	LC50 Laubbau [µg/L]***
Dimoxystrobin	Fungizid	335	27	551	94	0.0033	0.0099	0.0316	2	0.03	39.4 ^A	17 ^A	17 ^A
Epoxiconazol	Fungizid	335	27	551	94	0.0066	0.0017	0.46	n	0.2	62.5 ^A	14 ^A	n
Ethofumesat	Herbizid	335	27	551	94	0.025	0.0033	15.6	n	n	13520 ^A	3900 ^A	n
Fenpropidin	Fungizid	335	27	551	94	0.017	0.0066	0.25	n	n	540 ^A	5.7 ^A	5.7 ^A
Fipronil	Insektizid	335	27	551	94	0.00075	0.0007	0.00077	n	n	0.42 ^B	68 ^A	n
Florasulam	Herbizid	335	27	551	94	0.013	0.0013	0.118	n	n	292000 ^A	1 ^A	n
Fluazinam	Fungizid	335	27	551	94	0.0041	0.0033	0.625	n	n	41.4 ^A	160 ^A	4.6 ^B
Fludioxonil	Fungizid	335	27	551	94	0.0066	0.0017	0.5	n	n	400 ^A	24 ^A	24 ^A
Flufenacet	Herbizid	335	27	551	94	0.0025	0.0017	12	0.2	0.04	30900 ^A	2 ^A	n
Fluroxypyr Säure	Herbizid	335	27	551	94	0.023	0.066	9.2	n	n	100000 ^A	12300 ^A	n
Flurtamone	Herbizid	335	27	551	94	0.013	0.033	1.5	1	0.2	13000 ^A	14.1 ^A	n
Fluxapyroxad	Fungizid	335	27	551	94	0.0083	0.0020	3.59	n	n	6780 ^A	700 ^A	700 ^A
Foramsulfuron	Herbizid	335	27	551	94	0.017	0.0017	0.03367	n	n	100000 ^A	1 ^A	n
Imidacloprid	Insektizid	335	27	551	94	0.0033	0.0017	0.009	0.1	0.002	8.775 ^B	10000 ^A	n
Iodosulfuron-methyl	Herbizid	335	27	551	94	0.013	0.0033	0.04467	n	n	n	n	n
Isoproturon	Herbizid	335	27	551	94	0.0091	0.0099	1.3	1	0.3	580 ^A	13 ^A	n
Isopyrazam	Fungizid	335	27	551	94	0.017	0.0099	0.26	n	n	44 ^A	500 ^A	44 ^A
Kresoxim-methyl	Fungizid	335	27	551	94	0.041	0.017	1.3	n	n	186 ^A	63 ^A	55.1 ^B
Lenacil	Herbizid	335	27	551	94	0.0050	0.083	0.35	n	n	8400 ^A	7.7 ^A	n
MCPA	Herbizid	335	27	551	94	0.015	0.0066	4.33	n	2	190000 ^A	152 ^A	n
Mecoprop-P	Herbizid	335	27	551	94	0.018	0.033	0.90	n	0.1	91000 ^A	1600 ^A	n
Mesotrione	Herbizid	335	27	551	94	0.033	0.0066	0.77	n	n	622000 ^A	22 ^A	n
Metamitron	Herbizid	335	27	551	94	0.020	0.033	38	n	n	5700 ^A	400 ^A	n
Metazachlor	Herbizid	335	27	551	94	0.0017	0.0017	1.67	n	0.4	33000 ^A	2.3 ^A	n
Methiocarb	Insektizid	335	27	551	94	0.0033	0.0033	0.01	n	n	8 ^A	2200 ^A	n
Metrafenone	Fungizid	335	27	551	94	0.0066	0.017	22.5	n	n	920 ^A	327 ^A	487 ^B

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

Substanz	Wirkungsbereich	Probenzahl Ereignis an LW	Probenzahl Ereignis an N-LW	Probenzahl Schöpf an LW	Probenzahl Schöpf an N-LW	BG 2018 [µg/L]	BG 2019 [µg/L]	RAK-Werte [µg/L]	ZHK-UQN [µg/L]	JD-UQN [µg/L]	LC50 Invertebraten [µg/L]	LC50 Photoautotrophe [µg/L]	LC50 Laubbau [µg/L]**
Metribuzin	Herbizid	335	27	551	94	0.0066	0.0017	0.584	n	0.2	49000 ^A	8 ^A	n
Napropamid	Herbizid	335	27	551	94	0.0033	0.0066	23.7	n	n	14300 ^A	240 ^A	n
Nicosulfuron	Herbizid	335	27	551	94	0.0033	0.0017	0.09	0.09	0.009	90000 ^A	2 ^A	n
Pethoxamid	Herbizid	335	27	551	94	0.0025	0.0017	2.67	n	n	23000 ^A	24.7 ^A	n
Picoxystrobin	Fungizid	335	27	551	94	0.0017	0.0033	0.057	n	n	24 ^A	56 ^A	24 ^A
Pirimicarb	Insektizid	335	27	551	94	0.0025	0.0017	0.17	n	0.09	17 ^A	140000 ^A	n
Prochloraz	Fungizid	335	27	551	94	0.017	0.0066	5	n	n	4300 ^A	5.5 ^A	n
Propamocarb	Fungizid	335	27	551	94	0.013	0.0017	630	n	n	106000 ^A	301000 ^A	104700 ^A
Propiconazol	Fungizid	335	27	551	94	0.025	0.033	2	n	1	10200 ^A	93 ^A	0.8 ^B
Propyzamid	Herbizid	335	27	551	94	0.0099	0.0033	34	n	n	5600 ^A	1400 ^A	n
Prosulfocarb	Herbizid	335	27	551	94	0.0025	0.0017	3.8	n	n	510 ^A	49 ^A	n
Prosulfuron	Herbizid	335	27	551	94	0.0099	0.0017	0.13	n	n	120000 ^A	1.26 ^A	n
Pyraclostrobin	Fungizid	335	27	551	94	0.0050	0.0017	0.235	n	n	16 ^A	843 ^A	4.16 ^B
Pyroxulam	Herbizid	335	27	551	94	0.012	0.0017	0.16	n	n	100000 ^A	2.6 ^A	n
Quinmerac	Herbizid	335	27	551	94	0.0033	0.33	34	n	n	100000 ^A	48500 ^A	n
Quizalofop (free acid)	Herbizid	335	27	551	94	0.012	0.017	2.1	n	n	n	n	n
S-Metolachlor	Herbizid	335	27	551	94	0.0025	0.0066	1.22	n	0,2	11200 ^A	17 ^A	n
Spinosad A	Insektizid	335	27	551	94	0.025	0.33	0.062	n	n	61.8 ^B	6100 ^A	n
Spinosad D	Insektizid	335	27	551	94	0.058	0.33	0.062	n	n			n
Spiroxamine	Fungizid	335	27	551	94	0.0066	0.0033	0.2	n	n	6100 ^A	3 ^A	1.18 ^B
Sulcotrione*	Herbizid	187	0	257	45	0.017	n	0.69	5	0.1	848000 ^A	51 ^A	n
Tebuconazol	Fungizid	335	27	551	94	0.0099	0.0017	0.625	n	n	2790 ^A	144 ^A	460 ^A
Terbuthylazin	Herbizid	335	27	551	94	0.0099	0.0017	1.9	n	0.5	21200	12 ^A	n
Thiacloprid	Insektizid	335	27	551	94	0.0030	0.0033	0.004	n	n	1.06 ^B	60600 ^A	n
Thiamethoxam	Insektizid	335	27	551	94	0.0017	0.0017	0.043	n	n	78 ^B	90000 ^A	n
Topramezone	Herbizid	335	27	551	94	0.041	0.023	0.9	n	n	100000 ^A	9 ^A	n

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

Substanz	Wirkungsbereich	Probenzahl Ereignis an LW	Probenzahl Ereignis an N-LW	Probenzahl Schöpf an LW	Probenzahl Schöpf an N-LW	BG 2018 [µg/L]	BG 2019 [µg/L]	RAK-Werte [µg/L]	ZHK-UQN [µg/L]	JD-UQN [µg/L]	LC50 Invertebraten [µg/L]	LC50 Photoautotrophe [µg/L]	LC50 Laubabbau [µg/L]***
Triadimenol	Fungizid	335	27	551	94	0.058	0.083	3.4	n	n	51000 ^A	9600 ^A	2500 ^B
Trifloxystrobin	Fungizid	335	27	551	94	0.0099	0.0017	0.0862	n	n	11 ^A	5.3 ^A	5.3 ^A
Tritosulfuron	Herbizid	335	27	551	94	0.0083	0.033	2.6	n	n	100000 ^A	26 ^A	n
Amino-bifenoxacid*		187	0	257	45	0.083	n	n	n	n	n	n	n
Azoxystrobin acid		335	27	551	94	0.025	0.0033	n	n	n	n	n	n
Bifenox free acid*		192	0	257	45	0.040	n	1.33	0.04	n	n	2220 ^A	n
Captan Metabolit THPAM		335	27	551	94	0.017	0.17	n	n	n	7100 ^A	1180 ^A	160 ^B
Captan Metabolit THPI		335	27	551	94	0.025	0.17	n	n	n	n	n	n
Chloridazon-desphenyl		335	27	551	94	0.050	0.0066	n	n	n	n	n	n
Chloridazon-methyl-desphenyl		335	27	551	94	0.0033	0.0033	n	n	n	n	n	n
Chlorothalonil MTB R471811**		77	16	114	19	n	0.0017	n	n	n	n	n	n
Desaminometamitron		335	27	550	94	0.017	0.017	n	n	n	n	n	n
Desmethylchlortoluron		335	27	551	94	0.0099	0.017	n	n	n	n	n	n
Dimethachlor CGA 354742		335	27	551	94	0.038	0.0033	n	n	n	n	n	n
Dimethachlor CGA 369873		335	27	551	94	0.036	0.0024	n	n	n	n	n	n
Dimethenamid-P-M23		335	27	551	94	0.091	0.0017	n	n	n	n	n	n
Dimethenamid-P-M27		335	27	551	94	0.018	0.083	n	n	n	n	n	n
Flufenacet ESA		335	27	551	94	0.053	0.0017	n	n	n	n	n	n
Flufenacet thiadone (AE 1258593)		335	27	551	94	0.066	0.017	n	n	n	n	n	n
Flumioxazin MTB APF		335	27	551	94	0.083	0.083	n	n	n	n	n	n
Metazachlor BH 479-11		335	27	551	94	0.0058	0.017	n	n	n	n	n	n
Metazachlor BH 479-9		335	27	551	94	0.025	0.017	n	n	n	n	n	n
Metazachlor-ESA		335	27	551	94	0.42	0.0083	n	n	n	n	n	n
Metazachlor (BH 479-12)		301	27	493	83	0.017	0.017	n	n	n	n	n	n
Methiocarb-Sulfoxid						Nicht stabil im Standard	Nicht stabil im Standard	0.56	n	n	n	n	n

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

Substanz	Wirkungsbereich	Probenzahl Ereignis an LW	Probenzahl Ereignis an N-LW	Probenzahl Schöpf an LW	Probenzahl Schöpf an N-LW	BG 2018 [µg/L]	BG 2019 [µg/L]	RAK-Werte [µg/L]	ZHK-UQN [µg/L]	JD-UQN [µg/L]	LC50 Invertebraten [µg/L]	LC50 Photoautotrophe [µg/L]	LC50 Laubbau [µg/L]**
Metolachlor CGA 357704		335	27	551	94	0.026	0.033	n	n	n	n	n	n
Metolachlor CGA 368208		335	27	551	94	0.041	0.083	n	n	n	n	n	n
Metolachlor NOA 413173		335	27	551	94	0.091	0.017	n	n	n	n	n	n
Metolachlor OA		335	27	551	94	0.043	0.083	n	n	n	16600 ^A	77600 ^A	n
Metolachlor-ESA		335	27	551	94	0.084	0.083	n	n	n	23500 ^A	43 ^A	n
Prothioconazole-desthio (AE 1194888)		335	27	551	94	0.050	0.0033	n	n	n	10000 ^A	70 ^A	n
Quinmerac BH 518-2		335	27	551	94	0.099	0.0017	n	n	n	n	n	n
Terbutylazine-desethyl-2-hydroxy		335	27	551	94	0.025	0.33	n	n	n	n	n	n
Thiacloprid amid		335	27	551	94	0.017	0.0017	n	n	n	n	n	n
Trifloxistrobin CGA321113		335	27	551	94	0.0099	0.0033	n	n	n	49200 ^A	100000 ^A	n
Tritosulfuron Metabolit BH 635-2		335	27	551	94	0.099	0.017	n	n	n	100000 ^A	100000 ^A	n

A.4 Einordnung von MZB-Arten im SPEAR-Index

Eine Einordnung der MZB-Arten als SPECies At Risk or SPECies not At Risk kann in einer detaillierten Tabelle unter folgendem Link abgerufen werden:

https://www.researchgate.net/publication/352248076_2021_Pesticide_Dominance_SI_5_Invertebratesxlsx

A.5 Konzentrationen der PSM und PSM-Metabolite im Rahmen des PSM-Monitorings (Kapitel 2.5.1).

A.5.1 Konzentrationen der ereignisbezogenen Beprobung an den landwirtschaftlichen Messstellen.

Min: Minimum, Max: Maximum, n.d.: nicht detektiert, n: kein RAK oder ZHK-UQN-Wert vorliegend, BG: Bestimmungsgrenze

	Min (µg/L)	Perzentil (µg/L)							Max (µg/L)	Anzahl Proben größer BG	Proben größer BG [%]	Anzahl Proben mit RAK-Überschreitung	Proben mit RAK-Überschreitung [%]	Anzahl Messstellen mit RAK-Überschreitung	Messstellen mit RAK-Überschreitung [%]	Anzahl Proben mit ZHK-UQN-Überschreitung	Proben mit ZHK-UQN-Überschreitung [%]
		5	10	25	50	75	90	95									
2,4-D	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	0.027	0.042	2.721	61	18	1	0	1	1	1	0
Acetamiprid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	0.013	0.242	29	9	9	3	7	8	n	n
Aclonifen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.004	0.076	12	4	0	0	0	0	0	0
Aminobifenoxsäure	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	n	n	n	n	n	n
Azoxystrobin	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	0.010	0.029	0.083	3.783	90	27	5	1	3	3	n	n
Azoxystrobinsäure	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.016	0.044	0.078	3.638	89	27	n	n	n	n	n	n
Bentazon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.016	0.042	17.940	66	20	0	0	0	0	n	n
Bifenoxsäure	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0	0	0	0	0	0	0	0
Bixafen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.003	0.008	0.111	43	13	0	0	0	0	n	n
Boscalid	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.006	0.025	0.102	0.262	1.937	169	50	0	0	0	0	n	n
Bromoxynil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.004	0.014	0.061	2.063	64	21	6	2	6	6	n	n

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

	Min (µg/L)	Perzentil (µg/L)							Max (µg/L)	Anzahl Proben größer BG	Proben größer BG [%]	Anzahl Proben mit RAK-Über- schreitung	Proben mit RAK-Über- schreitung [%]	Anzahl Messstellen mit RAK-Über- schreitung	Messstellen mit RAK- Über- schreitung [%]	Anzahl Proben mit ZHK-UQN- Über- schreitung	Proben mit ZHK-UQN- Über- schreitung [%]
		5	10	25	50	75	90	95									
Captan Metabolit THPAM	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.020	0.046	5.872	33	10	n	n	n	n	n	n
Captan Metabolit THPI	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.045	5.978	19	6	n	n	n	n	n	n
Chlorantraniliprol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	< BG	< BG	0.023	2	1	0	0	0	0	n	n
Chloridazon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.007	0.031	1.013	32	10	0	0	0	0	n	n
Chloridazon- desphenyl	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.425	2.483	4.197	10.423	164	49	n	n	n	n	n	n
Chloridazon- methyl-desphenyl	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.039	0.236	0.461	1.191	146	44	n	n	n	n	n	n
Chlorthalonil MTB R471811	n.d.	0.014	0.023	0.080	0.419	1.117	1.637	2.190	4.888	73	95	n	n	n	n	n	n
Chlortoluron	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.004	0.023	2.005	25	7	0	0	0	0	n	n
Clothianidin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.014	0.034	0.250	59	18	48	14	29	31	n	n
Cyazofamid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.008	2.592	11	3	1	0	1	1	n	n
Cyprodinil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	0.085	13	4	0	0	0	0	n	n
Metamitron- desamino	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.058	0.400	0.806	11.500	130	39	n	n	n	n	n	n
Desmethylchlortolu- ron	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	0.089	11	3	n	n	n	n	n	n
Dichlorprop-P	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	10.332	15	4	2	1	1	1	n	n
Difenoconazol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	0.034	9	3	0	0	0	0	n	n
Diflufenican	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.005	0.021	0.131	38	11	14	4	5	5	n	n
Dimethachlor	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	0.383	3	1	0	0	0	0	n	n

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

	Min (µg/L)	Perzentil (µg/L)							Max (µg/L)	Anzahl Proben größer BG	Proben größer BG [%]	Anzahl Proben mit RAK-Über- schreitung	Proben mit RAK-Über- schreitung [%]	Anzahl Messstellen mit RAK-Über- schreitung	Messstellen mit RAK- Über- schreitung [%]	Anzahl Proben mit ZHK-UQN- Über- schreitung	Proben mit ZHK-UQN- Über- schreitung [%]
		5	10	25	50	75	90	95									
Dimethachlor CGA 354742	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.058	0.104	0.398	58	17	n	n	n	n	n	n
Dimethachlor CGA 369873	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.109	0.326	0.671	0.933	1.793	220	66	n	n	n	n	n	n
Dimethenamid	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.007	0.046	0.262	0.515	24.345	170	51	10	3	9	10	n	n
Dimethenamid-P-M23	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.008	0.033	0.344	16	5	n	n	n	n	n	n
Dimethenamid-P-M27	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.041	0.139	0.538	55	16	n	n	n	n	n	n
Dimethoat	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.004	0.013	0.030	0.336	88	26	0	0	0	0	0	0
Dimethomorph	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.005	0.052	0.257	1.668	73	22	0	0	0	0	n	n
Dimoxystrobin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.004	0.012	0.144	38	11	7	2	5	5	0	0
Epoxiconazol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.004	0.014	0.047	0.101	1.714	169	50	4	1	2	2	n	n
Ethofumesat	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.006	0.041	0.255	0.698	19.970	158	47	1	0	1	1	n	n
Fenpropidin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.010	0	0	0	0	0	0	n	n
Fipronil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.001	0.001	0.030	42	13	42	13	16	17	n	n
Florasulam	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.003	0.008	0.108	32	10	0	0	0	0	n	n
Fluazinam	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0	0	0	0	0	0	n	n
Fludioxonil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.005	0.092	25	7	0	0	0	0	n	n
Flufenacet	n.d.	< BG	< BG	0.002	0.006	0.026	0.116	0.289	21.750	260	78	1	0	1	1	22	7
Flufenacet ESA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.011	0.032	0.063	0.431	78	23	n	n	n	n	n	n
Flufenacet thiadone (AE 1258593)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.041	0.061	0.603	33	10	n	n	n	n	n	n

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

	Min (µg/L)	Perzentil (µg/L)							Max (µg/L)	Anzahl Proben größer BG	Proben größer BG [%]	Anzahl Proben mit RAK-Über- schreitung	Proben mit RAK-Über- schreitung [%]	Anzahl Messstellen mit RAK-Über- schreitung	Messstellen mit RAK- Über- schreitung [%]	Anzahl Proben mit ZHK-UQN- Über- schreitung	Proben mit ZHK-UQN- Über- schreitung [%]
		5	10	25	50	75	90	95									
Flumioxazin MTB APF	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	n	n	n	n	n	n
Fluroxypyr	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.068	0.126	1.529	57	17	0	0	0	0	n	n
Flurtamone	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	< BG	0.032	2	1	0	0	0	0	0	0
Fluxapyroxad	n.d.	n.d.	< BG	< BG	0.004	0.011	0.045	0.109	0.512	138	41	0	0	0	0	n	n
Foramsulfuron	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.003	0.014	0.475	35	10	12	4	9	10	n	n
Imidacloprid	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	0.004	0.008	0.014	0.298	112	33	28	8	11	12	3	1
Iodosulfuron- methyl	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.003	0.014	6	2	0	0	0	0	n	n
Isoproturon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	< BG	0.019	0.175	32	10	0	0	0	0	0	0
Isopyrazam	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	1.448	7	2	3	1	1	1	n	n
Kresoxim-methyl	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.490	4	1	0	0	0	0	n	n
Lenacil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.011	0.070	0.399	6.934	68	20	17	5	11	12	n	n
MCPA	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.021	0.078	0.402	0.831	11.707	216	64	5	1	3	3	n	n
Mecoprop-P	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.029	0.114	0.260	2.269	93	28	3	1	2	2	n	n
Mesotrione	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.026	0.126	2.284	40	12	7	2	7	8	n	n
Metamitron	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.074	0.766	3.086	76.760	119	36	2	1	2	2	n	n
Metazachlor	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.002	0.007	0.020	0.036	0.427	199	59	0	0	0	0	n	n
Metazachlor BH 479-11	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	< BG	0.030	3	1	n	n	n	n	n	n
Metazachlor BH 479-9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.039	1	0	n	n	n	n	n	n
Metazachlor-ESA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.043	0.249	0.812	1.523	5.143	150	45	n	n	n	n	n	n

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

	Min (µg/L)	Perzentil (µg/L)							Max (µg/L)	Anzahl Proben größer BG	Proben größer BG [%]	Anzahl Proben mit RAK-Über- schreitung	Proben mit RAK-Über- schreitung [%]	Anzahl Messstellen mit RAK-Über- schreitung	Messstellen mit RAK- Über- schreitung [%]	Anzahl Proben mit ZHK-UQN- Über- schreitung	Proben mit ZHK-UQN- Über- schreitung [%]
		5	10	25	50	75	90	95									
Metazachlor-MTB; (BH 479-12)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.062	0.277	27	9	n	n	n	n	n	n
Methiocarb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.009	0.020	0.208	59	18	31	9	24	26	n	n
Metolachlor CGA 357704	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.040	0.070	0.570	45	13	n	n	n	n	n	n
Metolachlor CGA 368208	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.234	0.326	0.952	73	22	n	n	n	n	n	n
Metolachlor NOA 413173	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.035	0.322	0.559	1.103	82	24	n	n	n	n	n	n
Metolachlor OA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.149	0.287	3.220	61	18	n	n	n	n	n	n
Metolachlor-ESA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.136	0.692	1.378	4.537	93	28	n	n	n	n	n	n
Metrafenon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.009	0.049	0.321	41	12	0	0	0	0	n	n
Metribuzin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.005	0.018	0.325	38	11	0	0	0	0	n	n
Napropamid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.004	0.043	17	5	0	0	0	0	n	n
Nicosulfuron	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.003	0.023	0.084	3.417	94	28	17	5	10	11	17	5
Pethoxamid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.002	0.012	0.113	37.820	86	26	4	1	2	2	n	n
Picoxystrobin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.003	0.004	0.064	52	16	1	0	1	1	n	n
Pirimicarb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.002	0.014	0.032	0.939	84	25	7	2	4	4	n	n
Prochloraz	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	1.029	9	3	0	0	0	0	n	n
Propamocarb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.002	0.006	0.010	0.159	47	14	0	0	0	0	n	n
Propiconazol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	< BG	0.028	0.427	15	4	0	0	0	0	n	n
Propyzamid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.004	0.009	0.016	0.588	50	15	0	0	0	0	n	n
Prosulfocarb	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.002	0.005	0.013	0.024	0.402	171	51	0	0	0	0	n	n

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

	Min (µg/L)	Perzentil (µg/L)							Max (µg/L)	Anzahl Proben größer BG	Proben größer BG [%]	Anzahl Proben mit RAK-Über- schreitung	Proben mit RAK-Über- schreitung [%]	Anzahl Messstellen mit RAK-Über- schreitung	Messstellen mit RAK- Über- schreitung [%]	Anzahl Proben mit ZHK-UQN- Über- schreitung	Proben mit ZHK-UQN- Über- schreitung [%]
		5	10	25	50	75	90	95									
Prosulfuron	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.036	11	3	0	0	0	0	n	n
Prothioconazole- desthio (AE 1194888)	n.d.	n.d.	n.d.	0.004	0.010	0.027	0.056	0.094	0.426	147	44	n	n	n	n	n	n
Pyraclostrobin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	0.052	8	2	0	0	0	0	n	n
Pyroxulam	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.003	0.023	20	6	0	0	0	0	n	n
Quinmerac	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.004	0.030	0.138	5.929	62	19	0	0	0	0	n	n
Quinmerac BH 518- 2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.385	2	1	n	n	n	n	n	n
Quizalofop (freie Säure)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.016	1.385	19	6	0	0	0	0	n	n
S-Metolachlor	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.010	0.037	0.190	0.678	17.630	216	64	12	4	11	12	n	n
Spinosad A	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	0	0	n	n
Spinosad D	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	0	0	n	n
Spiroxamine	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	0.007	0.010	0.893	43	13	1	0	1	1	n	n
Sulcotrione	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0	0	0	0	0	0	0	0
Tebuconazol	n.d.	n.d.	n.d.	0.002	0.005	0.017	0.054	0.123	1.810	184	55	1	0	1	1	n	n
Terbuthylazin	n.d.	n.d.	< BG	0.008	0.027	0.130	0.562	2.308	26.590	265	79	18	5	14	15	n	n
Terbuthylazin- desethyl-2-hydroxy	n.d.	< BG	0.036	0.152	0.598	2.652	6.842	9.067	42.330	224	67	n	n	n	n	n	n
Thiacloprid	n.d.	n.d.	< BG	< BG	< BG	0.006	0.026	0.054	2.359	132	39	115	34	46	49	n	n
Thiacloprid amid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.004	0.014	0.030	0.458	73	22	n	n	n	n	n	n
Thiamethoxam	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.003	0.016	0.678	55	16	13	4	9	10	n	n

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

	Min (µg/L)	Perzentil (µg/L)							Max (µg/L)	Anzahl Proben größer BG	Proben größer BG [%]	Anzahl Proben mit RAK-Über- schreitung	Proben mit RAK-Über- schreitung [%]	Anzahl Messstellen mit RAK-Über- schreitung	Messstellen mit RAK- Über- schreitung [%]	Anzahl Proben mit ZHK-UQN- Über- schreitung	Proben mit ZHK-UQN- Über- schreitung [%]
		5	10	25	50	75	90	95									
Topramezon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0	0	0	0	0	0	n	n
Triadimenol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	1.579	4	1	0	0	0	0	n	n
Trifloxistrobin CGA321113	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.005	0.010	0.135	28	8	n	n	n	n	n	n
Trifloxystrobin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.006	0.007	0.019	4	1	0	0	0	0	n	n
Tritosulfuron Metabolit BH 635-2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.239	1	0	n	n	n	n	n	n
Tritosulfuron	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.011	0.037	0.971	24	7	0	0	0	0	n	n

Die Perzentile wurden mit der „PERCENTILE.INC“-Funktion in Excel berechnet.

A.5.2 Konzentrationen der Schöpfproben an den landwirtschaftlichen Messstellen.

Min: Minimum, Max: Maximum, n.d.: nicht detektiert, n: kein RAK oder ZHK-UQN-Wert vorliegend, BG: Bestimmungsgrenze

	Min (µg/L)	Perzentil (µg/L)							Max (µg/L)	Anzahl Proben größer BG	Proben größer BG [%]	Anzahl Proben mit RAK-Überschreitung	Proben mit RAK-Überschreitung [%]	Anzahl Messstellen mit RAK-Überschreitung	Messstellen mit RAK-Überschreitung [%]	Anzahl Proben mit ZHK-UQN-Überschreitung	Proben mit ZHK-UQN-Überschreitung [%]
		5	10	25	50	75	90	95									
2,4-D	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	0.018	0.633	34	6	0	0	0	0	0	0
Acetamidiprid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.056	22	4	2	0	2	2	n	n
Aclonifen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.134	4	1	0	0	0	0	1	0
Aminobifenoxyssäure	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0	0	n	n	n	n	n	n
Azoxystrobin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.005	0.012	2.037	46	8	2	0	2	2	n	n
Azoxystrobinsäure	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.024	0.043	3.628	93	17	n	n	n	n	n	n
Bentazon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.013	0.027	7.647	100	18	0	0	0	0	n	n
Bifenoxyssäure	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.050	1	0	0	0	0	0	1	0
Bixafen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.002	0.006	0.098	18	3	0	0	0	0	n	n
Boscalid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.006	0.025	0.053	0.684	151	27	0	0	0	0	n	n
Bromoxynil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.005	0.640	28	5	1	0	1	1	n	n
Captan Metabolit THPAM	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	14.020	8	1	n	n	n	n	n	n
Captan Metabolit THPI	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	14.830	8	1	n	n	n	n	n	n
Chlorantraniliprol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	< BG	0.103	6	2	0	0	0	0	n	n
Chloridazon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	0.333	22	4	0	0	0	0	n	n
Chloridazon-desphenyl	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.026	0.299	1.927	3.857	14.690	321	58	n	n	n	n	n	n
Chloridazon-methyl-desphenyl	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.031	0.244	0.491	2.027	274	50	n	n	n	n	n	n

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

	Min (µg/L)	Perzentil (µg/L)							Max (µg/L)	Anzahl Proben größer BG	Proben größer BG [%]	Anzahl Proben mit RAK-Über- schreitung	Proben mit RAK- Über- schreitung [%]	Anzahl Messstellen mit RAK- Über- schreitung	Messstellen mit RAK- Über- schreitung [%]	Anzahl Proben mit ZHK-UQN- Über- schreitung	Proben mit ZHK-UQN- Über- schreitung [%]
		5	10	25	50	75	90	95									
Chlorthalonil MTB R471811	n.d.	< BG	0.016	0.046	0.192	0.748	1.626	2.463	7.103	107	94	n	n	n	n	n	n
Chlortoluron	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.958	13	2	0	0	0	0	n	n
Clothianidin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	0.008	0.047	48	9	29	5	18	17	n	n
Cyazofamid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0	0	0	0	0	0	n	n
Cyprodinil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.046	5	1	0	0	0	0	n	n
Metamitron-desamino	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.034	0.149	2.209	76	1	n	n	n	n	n	n
Desmethylchlortoluron	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.080	3	1	n	n	n	n	n	n
Dichlorprop-P	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8.491	7	18	1	0	1	1	n	n
Difenoconazol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	0.090	4	9	0	0	0	0	n	n
Diflufenican	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.003	0.006	0.133	51	0	3	1	3	3	n	n
Dimethachlor	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.414	1	31	0	0	0	0	n	n
Dimethachlor CGA 354742	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.018	0.097	0.217	0.674	172	74	n	n	n	n	n	n
Dimethachlor CGA 369873	n.d.	n.d.	n.d.	0.015	0.165	0.447	0.882	1.312	10.310	409	20	n	n	n	n	n	n
Dimethenamid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.005	0.026	0.074	1.901	108	7	2	0	2	2	n	n
Dimethenamid-P-M23	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.013	0.033	0.126	39	22	n	n	n	n	n	n
Dimethenamid-P-M27	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.028	0.099	0.186	0.504	121	6	n	n	n	n	n	n
Dimethoat	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.004	4.652	34	9	1	0	1	1	2	0
Dimethomorph	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.006	0.015	0.909	47	8	0	0	0	0	n	n
Dimoxystrobin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.005	0.067	42	24	3	1	3	3	0	0
Epoxiconazol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.003	0.007	0.014	0.858	131	15	1	0	1	1	n	n

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

	Min (µg/L)	Perzentil (µg/L)							Max (µg/L)	Anzahl Proben größer BG	Proben größer BG [%]	Anzahl Proben mit RAK-Über- schreitung	Proben mit RAK- Über- schreitung [%]	Anzahl Messstellen mit RAK- Über- schreitung	Messstellen mit RAK- Über- schreitung [%]	Anzahl Proben mit ZHK-UQN- Über- schreitung	Proben mit ZHK-UQN- Über- schreitung [%]
		5	10	25	50	75	90	95									
Ethofumesat	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.013	0.044	1.663	81	0	0	0	0	0	n	n
Fenpropidin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.011	0	8	0	0	0	0	n	n
Fipronil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.002	0.051	45	12	41	7	16	15	n	n
Florasulam	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.002	0.002	0.120	64	4	1	0	1	1	n	n
Fluazinam	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.007	20	6	0	0	0	0	n	n
Fludioxonil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.003	0.063	31	28	0	0	0	0	n	n
Flufenacet	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.003	0.010	0.028	1.370	154	24	0	0	0	0	9	2
Flufenacet ESA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.010	0.037	0.072	0.478	130	3	n	n	n	n	n	n
Flufenacet thiadone (AE 1258593)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	0.270	16	0	n	n	n	n	n	n
Flumioxazin MTB APF	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0	5	n	n	n	n	n	n
Fluroxypyr	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.029	1.095	26	2	0	0	0	0	n	n
Flurtamone	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	< BG	0.019	10	17	0	0	0	0	0	0
Fluxapyroxad	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.003	0.008	0.015	0.828	95	3	0	0	0	0	n	n
Foramsulfuron	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.121	16	37	3	1	3	3	n	n
Imidacloprid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.005	0.007	2.962	92	1	17	3	10	10	1	0
Iodosulfuron-methyl	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.498	3	1	1	0	1	1	n	n
Isoproturon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	0.077	7	1	0	0	0	0	0	0
Isopyrazam	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.602	3	0	1	0	1	1	n	n
Kresoxim-methyl	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0	4	0	0	0	0	n	n
Lenacil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.009	0.018	1.583	24	17	3	1	3	3	n	n
MCPA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.019	0.065	27.810	94	4	2	0	2	2	n	n

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

	Min (µg/L)	Perzentil (µg/L)							Max (µg/L)	Anzahl Proben größer BG	Proben größer BG [%]	Anzahl Proben mit RAK-Über- schreitung	Proben mit RAK- Über- schreitung [%]	Anzahl Messstellen mit RAK- Über- schreitung	Messstellen mit RAK- Über- schreitung [%]	Anzahl Proben mit ZHK-UQN- Über- schreitung	Proben mit ZHK-UQN- Über- schreitung [%]
		5	10	25	50	75	90	95									
Mecoprop-P	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.020	0.263	24	5	0	0	0	0	n	n
Mesotrione	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.013	1.673	25	7	2	0	2	2	n	n
Metamitron	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.046	5.350	40	14	0	0	0	0	n	n
Metazachlor	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.004	0.011	0.277	107	19	0	0	0	0	n	n
Metazachlor BH 479-11	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	0.008	0.062	43	8	n	n	n	n	n	n
Metazachlor BH 479-9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0	0	n	n	n	n	n	n
Metazachlor-ESA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.168	0.729	1.907	2.782	7.625	326	59	n	n	n	n	n	n
Metazachlor-MTB; (BH 479-12)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.027	0.129	0.244	1.006	136	28	n	n	n	n	n	n
Methiocarb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	0.069	14	3	8	1	8	8	n	n
Metolachlor CGA 357704	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.082	0.129	0.845	118	21	n	n	n	n	n	n
Metolachlor CGA 368208	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.076	0.344	0.501	1.936	154	28	n	n	n	n	n	n
Metolachlor NOA 413173	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.140	0.355	0.560	1.669	214	39	n	n	n	n	n	n
Metolachlor OA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.086	0.302	0.635	3.401	155	28	n	n	n	n	n	n
Metolachlor-ESA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.447	1.097	1.864	6.097	225	41	n	n	n	n	n	n
Metrafenon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.007	0.008	0.152	59	11	0	0	0	0	n	n
Metribuzin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.002	0.117	24	4	0	0	0	0	n	n
Napropamid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.018	10	2	0	0	0	0	n	n
Nicosulfuron	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.002	0.009	2.340	56	10	5	1	5	5	5	1
Pethoxamid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.003	7.409	38	7	3	1	3	3	n	n

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

	Min (µg/L)	Perzentil (µg/L)							Max (µg/L)	Anzahl Proben größer BG	Proben größer BG [%]	Anzahl Proben mit RAK-Über- schreitung	Proben mit RAK- Über- schreitung [%]	Anzahl Messstellen mit RAK- Über- schreitung	Messstellen mit RAK- Über- schreitung [%]	Anzahl Proben mit ZHK-UQN- Über- schreitung	Proben mit ZHK-UQN- Über- schreitung [%]
		5	10	25	50	75	90	95									
Picoxystrobin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.071	23	4	1	0	1	1	n	n
Pirimicarb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.003	0.238	39	7	2	0	2	2	n	n
Prochloraz	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.714	1	0	0	0	0	0	n	n
Propamocarb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.002	0.003	1.015	22	4	0	0	0	0	n	n
Propiconazol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	< BG	0.310	4	1	0	0	0	0	n	n
Propyzamid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.004	0.008	0.169	48	9	0	0	0	0	n	n
Prosulfocarb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.003	0.005	0.006	0.069	181	33	0	0	0	0	n	n
Prosulfuron	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.040	11	2	0	0	0	0	n	n
Prothioconazole- desthio (AE 1194888)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.008	0.012	0.349	79	14	n	n	n	n	n	n
Pyraclostrobin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.007	16	3	0	0	0	0	n	n
Pyroxulam	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.023	6	1	0	0	0	0	n	n
Quinmerac	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.006	0.013	1.136	68	12	0	0	0	0	n	n
Quinmerac BH 518-2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.036	0	0	n	n	n	n	n	n
Quizalofop (freie Säure)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.122	3	1	0	0	0	0	n	n
S-Metolachlor	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.004	0.024	0.064	2.057	140	25	4	1	4	4	n	n
Spinosad A	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.258	2	0	2	0	2	2	n	n
Spinosad D	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0	0	0	0	0	0	n	n
Spiroxamine	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	0.005	0.418	27	5	1	0	1	1	n	n
Sulcotrione	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.020	1	0	0	0	0	0	0	0
Tebuconazol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.004	0.010	0.016	0.703	132	24	1	0	1	1	n	n
Terbuthylazin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.003	0.011	0.076	0.179	5.506	238	43	5	1	5	5	n	n

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

	Min (µg/L)	Perzentil (µg/L)							Max (µg/L)	Anzahl Proben größer BG	Proben größer BG [%]	Anzahl Proben mit RAK-Über- schreitung	Proben mit RAK- Über- schreitung [%]	Anzahl Messstellen mit RAK- Über- schreitung	Messstellen mit RAK- Über- schreitung [%]	Anzahl Proben mit ZHK-UQN- Über- schreitung	Proben mit ZHK-UQN- Über- schreitung [%]
		5	10	25	50	75	90	95									
Terbuthylazin-desethyl- 2-hydroxy	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.031	0.270	0.557	4.694	117	21	n	n	n	n	n	n
Thiacloprid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.003	0.012	1.854	61	11	51	9	26	25	n	n
Thiacloprid amid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.005	0.039	0.453	82	15	n	n	n	n	n	n
Thiamethoxam	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.003	0.181	35	6	5	1	2	2	n	n
Topramezon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.026	1	0	0	0	0	0	n	n
Triadimenol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.091	2	0	0	0	0	0	n	n
Trifloxistrobin CGA321113	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.005	0.207	29	5	n	n	n	n	n	n
Trifloxystrobin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	0.054	16	3	0	0	0	0	n	n
Tritosulfuron Metabolit BH 635-2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.055	3	1	n	n	n	n	n	n
Tritosulfuron	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	0.011	0.820	19	3	0	0	0	0	n	n

Die Perzentile wurden mit der „PERCENTILE.INC“-Funktion in Excel berechnet.

A.5.3 Konzentrationen der ereignisbezogenen Beprobung an den nicht-landwirtschaftlichen Messstellen.

Min: Minimum, Max: Maximum, n.d.: nicht detektiert, n: kein RAK oder ZHK-UQN-Wert vorliegend, BG: Bestimmungsgrenze

	Min (µg/L)	Perzentil (µg/L)							Max (µg/L)	Anzahl Proben größer BG	Proben größer BG [%]	Anzahl Proben mit RAK-Überschreitung	Proben mit RAK-Überschreitung [%]	Anzahl Proben mit ZHK-UQN-Überschreitung	Proben mit ZHK-UQN-Überschreitung [%]
		5	10	25	50	75	90	95							
2,4-D	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.021	0	0	0	0	0	0
Acetamiprid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Aclonifen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	0	0
Aminobifenoxyssäure	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Nicht gemessen in 2019					
Azoxystrobin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0	0	0	0	n	n
Azoxystrobinsäure	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	n	n	n	n
Bentazon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Bifenoxyssäure	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Nicht gemessen in 2019					
Bixafen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Boscalid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	0	0	0	0	n	n
Bromoxynil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	< BG	0.003	2	7	0	0	n	n
Captan Metabolit THPAM	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	n	n	n	n
Captan Metabolit THPI	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	n	n	n	n
Chlorantraniliprol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	< BG	< BG	0	0	0	0	n	n
Chloridazon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Chloridazon-desphenyl	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.028	0.240	2	7	n	n	n	n
Chloridazon-methyldesphenyl	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.007	0.010	2	7	n	n	n	n

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

	Min (µg/L)	Perzentil (µg/L)							Max (µg/L)	Anzahl Proben größer BG	Proben größer BG [%]	Anzahl Proben mit RAK-Überschreitung	Proben mit RAK-Überschreitung [%]	Anzahl Proben mit ZHK-UQN-Überschreitung	Proben mit ZHK-UQN-Überschreitung [%]
		5	10	25	50	75	90	95							
Chlorthalonil MTB R471811	n.d.	0.010	0.014	0.022	0.034	0.104	0.135	0.341	0.952	15	94	n	n	n	n
Chlortoluron	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Clothianidin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.023	1	4	1	4	n	n
Cyazofamid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Cyprodinil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	0	0	0	0	n	n
Metamitron-desamino	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0	0	n	n	n	n
Desmethylchlortoluron	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	n	n	n	n
Dichlorprop-P	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0	0	0	0	n	n
Difenoconazol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Diflufenican	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	< BG	0	0	0	0	n	n
Dimethachlor	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Dimethachlor CGA 354742	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.009	0.013	2	7	n	n	n	n
Dimethachlor CGA 369873	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.009	0.012	0.013	7	26	n	n	n	n
Dimethenamid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.004	0.005	0.013	4	15	0	0	n	n
Dimethenamid-P-M23	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	n	n	n	n
Dimethenamid-P-M27	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	n	n	n	n
Dimethoat	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	0.002	1	4	0	0	0	0
Dimethomorph	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Dimoxystrobin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	0	0	0	0	0	0
Epoxiconazol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.002	0.002	2	7	0	0	n	n
Ethofumesat	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.011	0.020	0.022	4	15	0	0	n	n

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

	Min (µg/L)	Perzentil (µg/L)							Max (µg/L)	Anzahl Proben größer BG	Proben größer BG [%]	Anzahl Proben mit RAK-Überschreitung	Proben mit RAK-Überschreitung [%]	Anzahl Proben mit ZHK-UQN-Überschreitung	Proben mit ZHK-UQN-Überschreitung [%]
		5	10	25	50	75	90	95							
Fenpropidin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0	0	0	0	n	n
Fipronil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Florasulam	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.002	0.003	2	7	0	0	n	n
Fluazinam	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Fludioxonil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Flufenacet	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	0.004	0.005	0.007	5	19	0	0	0	0
Flufenacet ESA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	n	n	n	n
Flufenacet thiadone (AE 1258593)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	n	n	n	n
Flumioxazin MTB APF	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	n	n	n	n
Fluroxypyr	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Flurtamone	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	0	0
Fluxapyroxad	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0	0	0	0	n	n
Foramsulfuron	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0	0	0	0	n	n
Imidacloprid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.003	0.005	0.010	4	15	1	4	0	0
Iodosulfuron-methyl	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Isoproturon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	0	0
Isopyrazam	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Kresoxim-methyl	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Lenacil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
MCPA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.011	0.017	0.022	4	15	0	0	n	n
Mecoprop-P	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0	0	0	0	n	n
Mesotrione	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Metamitron	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	0	0	0	0	n	n
Metazachlor	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	< BG	0	0	0	0	n	n

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

	Min (µg/L)	Perzentil (µg/L)							Max (µg/L)	Anzahl Proben größer BG	Proben größer BG [%]	Anzahl Proben mit RAK-Überschreitung	Proben mit RAK-Überschreitung [%]	Anzahl Proben mit ZHK-UQN-Überschreitung	Proben mit ZHK-UQN-Überschreitung [%]
		5	10	25	50	75	90	95							
Metazachlor BH 479-11	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	n	n	n	n
Metazachlor BH 479-9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	n	n	n	n
Metazachlor-ESA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.039	0.078	0.099	0.191	9	33	n	n	n	n
Metazachlor-MTB; (BH 479-12)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	n	n	n	n
Methiocarb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0	0	0	0	n	n
Metolachlor CGA 357704	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	n	n	n	n
Metolachlor CGA 368208	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	n	n	n	n
Metolachlor NOA 413173	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	n	n	n	n
Metolachlor OA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	n	n	n	n
Metolachlor-ESA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	< BG	0	0	n	n	n	n
Metrafenon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Metribuzin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Napropamid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Nicosulfuron	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	< BG	< BG	0	0	0	0	0	0
Pethoxamid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	0.002	1	4	0	0	n	n
Picoxystrobin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Pirimicarb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	< BG	0	0	0	0	n	n
Prochloraz	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Propamocarb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	< BG	0.003	1	4	0	0	n	n
Propiconazol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	< BG	< BG	0	0	0	0	n	n
Propyzamid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	< BG	0.006	1	4	0	0	n	n

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

	Min (µg/L)	Perzentil (µg/L)							Max (µg/L)	Anzahl Proben größer BG	Proben größer BG [%]	Anzahl Proben mit RAK-Überschreitung	Proben mit RAK-Überschreitung [%]	Anzahl Proben mit ZHK-UQN-Überschreitung	Proben mit ZHK-UQN-Überschreitung [%]
		5	10	25	50	75	90	95							
Prosulfocarb	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	< BG	0.003	0.005	0.006	4	15	0	0	n	n
Prosulfuron	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Prothioconazole-desthio (AE 1194888)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.011	0.016	0.024	0.044	9	33	n	n	n	n
Pyraclostrobin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Pyroxsulam	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Quinmerac	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Quinmerac BH 518-2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	n	n	n	n
Quizalofop (freie Säure)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
S-Metolachlor	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	0.007	0.011	0.017	0.021	7	26	0	0	n	n
Spinosad A	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Spinosad D	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Spiroxamine	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	< BG	< BG	0	0	0	0	n	n
Sulcotrione	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Nicht gemessen in 2019					
Tebuconazol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	< BG	0.003	1	4	0	0	n	n
Terbuthylazin	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.007	0.021	0.042	0.050	0.138	19	70	0	0	n	n
Terbuthylazin-desethyl-2-hydroxy	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.029	0.078	0.186	0.245	0.302	0	0	n	n	n	n
Thiacloprid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	< BG	< BG	0	0	0	0	n	n
Thiacloprid amid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0	0	n	n	n	n
Thiamethoxam	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Topramezon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Triadimenol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

	Min (µg/L)	Perzentil (µg/L)							Max (µg/L)	Anzahl Proben größer BG	Proben größer BG [%]	Anzahl Proben mit RAK-Überschreitung	Proben mit RAK-Überschreitung [%]	Anzahl Proben mit ZHK-UQN-Überschreitung	Proben mit ZHK-UQN-Überschreitung [%]
		5	10	25	50	75	90	95							
Trifloxistrobin CGA321113	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	0	0	n	n	n	n
Trifloxystrobin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0	0	0	0	n	n
Tritosulfuron Metabolit BH 635-2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	n	n	n	n
Tritosulfuron	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	< BG	0	0	0	0	n	n

Die Perzentile wurden mit der „PERCENTILE.INC“-Funktion in Excel berechnet.

A.5.4 Konzentrationen der Schöpfproben an den nicht-landwirtschaftlichen Messstellen.

Min: Minimum, Max: Maximum, n.d.: nicht detektiert, n: kein RAK oder ZHK-UQN-Wert vorliegend, BG: Bestimmungsgrenze

	Min (µg/L)	Perzentil (µg/L)							Max (µg/L)	Anzahl Proben größer BG	Proben größer BG [%]	Anzahl Proben mit RAK-Überschreitung	Proben mit RAK-Überschreitung [%]	Anzahl Proben mit ZHK-UQN-Überschreitung	Proben mit ZHK-UQN-Überschreitung [%]
		5	10	25	50	75	90	95							
2,4-D	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.018	0.020	9	10	0	0	0	0
Acetamidiprid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Aclonifen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	0	0
Aminobifenoxyssäure	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	n	n	n	n
Azoxystrobin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	0.004	0	0	0	0	n	n
Azoxystrobinsäure	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.049	2	2	n	n	n	n
Bentazon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Bifenoxyssäure	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	0	0
Bixafen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0	0	0	0	n	n
Boscalid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	0.005	0	0	0	0	n	n
Bromoxynil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0	0	0	0	n	n
Captan Metabolit THPAM	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.019	0	0	n	n	n	n
Captan Metabolit THPI	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0	0	n	n	n	n
Chlorantraniliprol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	< BG	0	0	0	0	n	n
Chloridazon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0	0	0	0	n	n
Chloridazon-desphenyl	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.089	0.350	0.748	17	18	n	n	n	n
Chloridazon-methyldesphenyl	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.009	0.023	0.040	14	15	n	n	n	n

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

	Min (µg/L)	Perzentil (µg/L)							Max (µg/L)	Anzahl Proben größer BG	Proben größer BG [%]	Anzahl Proben mit RAK-Überschreitung	Proben mit RAK-Überschreitung [%]	Anzahl Proben mit ZHK-UQN-Überschreitung	Proben mit ZHK-UQN-Überschreitung [%]
		5	10	25	50	75	90	95							
Chlorthalonil MTB R471811	n.d.	0.004	0.006	0.014	0.039	0.044	0.116	0.201	0.246	18	95	n	n	n	n
Chlortoluron	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Clothianidin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	0.031	1	1	1	1	n	n
Cyazofamid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Cyprodinil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0	0	0	0	n	n
Metamitron-desamino	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0	0	n	n	n	n
Desmethylchlortoluron	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	n	n	n	n
Dichlorprop-P	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Difenoconazol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0	0	0	0	n	n
Diflufenican	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.003	0	0	0	0	n	n
Dimethachlor	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0	0	0	0	n	n
Dimethachlor CGA 354742	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.019	4	4	n	n	n	n
Dimethachlor CGA 369873	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.008	0.023	0.148	18	19	n	n	n	n
Dimethenamid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.005	0.012	0	0	0	0	n	n
Dimethenamid-P-M23	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.016	0	0	n	n	n	n
Dimethenamid-P-M27	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.055	2	2	n	n	n	n
Dimethoat	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	0	0
Dimethomorph	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.007	0	0	0	0	n	n
Dimoxystrobin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.005	2	2	0	0	0	0
Epoxiconazol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.002	0.004	0.005	3	3	0	0	n	n

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

	Min (µg/L)	Perzentil (µg/L)							Max (µg/L)	Anzahl Proben größer BG	Proben größer BG [%]	Anzahl Proben mit RAK-Überschreitung	Proben mit RAK-Überschreitung [%]	Anzahl Proben mit ZHK-UQN-Überschreitung	Proben mit ZHK-UQN-Überschreitung [%]
		5	10	25	50	75	90	95							
Ethofumesat	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.019	0	0	0	0	n	n
Fenpropidin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Fipronil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.008	0.009	6	6	6	6	n	n
Florasulam	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.002	0.003	8	9	0	0	n	n
Fluazinam	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.007	0.007	6	6	0	0	n	n
Fludioxonil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.014	4	4	0	0	n	n
Flufenacet	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.003	0.004	6	6	0	0	0	0
Flufenacet ESA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	n	n	n	n
Flufenacet thiadone (AE 1258593)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	0	0	n	n	n	n
Flumioxazin MTB APF	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	n	n	n	n
Fluroxypyr	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.050	1	1	0	0	n	n
Flurtamone	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0	0	0	0	0	0
Fluxapyroxad	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	0.009	1	1	0	0	n	n
Foramsulfuron	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Imidacloprid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	0.099	5	5	3	3	0	0
Iodosulfuron-methyl	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Isoproturon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	0	0
Isopyrazam	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Kresoxim-methyl	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Lenacil	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
MCPA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	< BG	0	0	0	0	n	n

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

	Min (µg/L)	Perzentil (µg/L)							Max (µg/L)	Anzahl Proben größer BG	Proben größer BG [%]	Anzahl Proben mit RAK-Überschreitung	Proben mit RAK-Überschreitung [%]	Anzahl Proben mit ZHK-UQN-Überschreitung	Proben mit ZHK-UQN-Überschreitung [%]
		5	10	25	50	75	90	95							
Mecoprop-P	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Mesotrione	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0	0	0	0	n	n
Metamitron	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0	0	0	0	n	n
Metazachlor	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.004	1	1	0	0	n	n
Metazachlor BH 479-11	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.008	1	1	n	n	n	n
Metazachlor BH 479-9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	n	n	n	n
Metazachlor-ESA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.076	0.147	1.095	16	17	n	n	n	n
Metazachlor-MTB; (BH 479-12)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.026	1	1	n	n	n	n
Methiocarb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	< BG	0	0	0	0	n	n
Metolachlor CGA 357704	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0	0	n	n	n	n
Metolachlor CGA 368208	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.051	1	1	n	n	n	n
Metolachlor NOA 413173	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.108	1	1	n	n	n	n
Metolachlor OA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.064	1	1	n	n	n	n
Metolachlor-ESA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	0.260	1	1	n	n	n	n
Metrafenon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.007	4	4	0	0	n	n
Metribuzin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Napropamid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Nicosulfuron	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	0	0	0	0	0	0
Pethoxamid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0	0	0	0	n	n

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

	Min (µg/L)	Perzentil (µg/L)							Max (µg/L)	Anzahl Proben größer BG	Proben größer BG [%]	Anzahl Proben mit RAK-Überschreitung	Proben mit RAK-Überschreitung [%]	Anzahl Proben mit ZHK-UQN-Überschreitung	Proben mit ZHK-UQN-Überschreitung [%]
		5	10	25	50	75	90	95							
Picoxystrobin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Pirimicarb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Prochloraz	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Propamocarb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.005	0.005	1	1	0	0	n	n
Propiconazol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	< BG	0	0	0	0	n	n
Propyzamid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.004	0	0	0	0	n	n
Prosulfocarb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	0.004	0.005	0.005	21	22	0	0	n	n
Prosulfuron	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0	0	0	0	n	n
Prothioconazole-desthio (AE 1194888)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.005	1	1	n	n	n	n
Pyraclostrobin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Pyroxsulam	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Quinmerac	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.006	1	1	0	0	n	n
Quinmerac BH 518-2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.018	0	0	n	n	n	n
Quisalofof (freie Säure)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.017	1	1	0	0	n	n
S-Metolachlor	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	< BG	0.013	4	4	0	0	n	n
Spinosad A	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0	0	0	0	n	n
Spinosad D	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0	0	0	0	n	n
Spiroxamine	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	< BG	0	0	0	0	n	n
Sulcotrione	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	0	0
Tebuconazol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.006	0	0	0	0	n	n
Terbuthylazin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	0.004	0.013	5	5	0	0	n	n

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

	Min (µg/L)	Perzentil (µg/L)							Max (µg/L)	Anzahl Proben größer BG	Proben größer BG [%]	Anzahl Proben mit RAK-Überschreitung	Proben mit RAK-Überschreitung [%]	Anzahl Proben mit ZHK-UQN-Überschreitung	Proben mit ZHK-UQN-Überschreitung [%]
		5	10	25	50	75	90	95							
Terbutylazin-desethyl-2-hydroxy	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0.475	0.953	7	7	n	n	n	n
Thiacloprid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	< BG	< BG	0	0	0	0	n	n
Thiacloprid amid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	n	n	n	n
Thiamethoxam	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Topramezon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Triadimenol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n	n
Trifloxistrobin CGA321113	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	n	n	n	n
Trifloxystrobin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.023	1	1	0	0	n	n
Tritosulfuron Metabolit BH 635-2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0	0	n	n	n	n
Tritosulfuron	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< BG	0	0	0	0	n	n

Die Perzentile wurden mit der „PERCENTILE.INC“-Funktion in Excel berechnet.

A.6 Stoffliste der Screening-Analyse: Substanzen sind nach ihrer zugeordneten Quelle (Landwirtschaft oder Urban) zugeteilt. Es sind zu entnehmen: Substanzklasse, Bestimmungsgrenzen (BG), LC50-Werte, Fundhäufigkeiten in den Ereignis- und Schöpfproben und die dazugehörigen Konzentrationen und TU-Werte. Es sind nur Daten aus 2018 enthalten.

Datenquelle PPDB: Pesticide Properties DataBase (Lewis 2016), Datenquelle ECOTOX: US EPA ECOTOX Knowledgebase (US EPA 2021a), Datenquelle ECOSAR: Ecological Structure Activity Relationships (ECOSAR) Predictive Model (US EPA 2021b).

Substanz	Substanzklasse	BG 2018 [ng/L]	LC50 (Invertebraten) [µg/L]	Quelle des LC50-Wertes	Fundhäufigkeit Ereignis [%]	Fundhäufigkeit Schöpf [%]	Ereignisprobe				Schöpfprobe			
							Mittlere Konz. [µg/L]	Maximale Konz. [µg/L]	Mittlere TU (log)	Maximale TU (log)	Mittlere Konz. [µg/L]	Maximale Konz. [µg/L]	Mittlere TU (log)	Maximale TU (log)
Landwirtschaftliche Quelle														
2,6-Dichlorobenzamide	Metabolit	4	180000	PPDB	8,8	2,5	0,069778	0,2442	-6,41155	-5,86753	0,058981	0,2119	-6,48456	-5,92914
2,6-Xylidine	Metabolit	140			0	0								
2-Aminobenzimidazole	Fungizid	5	120700	PPDB	3	0,8	0,031782	0,1726	-6,57953	-5,84467	0,0148	0,0272	-6,91145	-6,64714
2-Hydroxyatrazine	Metabolit	3	131679	ECOSAR	25,1	8,7	0,007832	0,0395	-7,23547	-6,53274	0,006218	0,0431	-7,33569	-6,49486
2-Isopropyl-6-methylpyrimidin-4-ol	Metabolit	2			16,6	13,3	0,254767	1,4			0,086872	0,852		
3,5,6-Trichloro-2-pyridinol	Metabolit	5	10400	PPDB	3,6	0	0,0479	0,1252	-5,3367	-4,91943				
4-Isopropylaniline	Metabolit	50			0	0								
Abamectin	Insektizid	400	0,56	PPDB	0	0								
Acetochlor	Herbizid	5	8300	PPDB	0,3	0	0,0066	0,0066	-6,09953	-6,09953				
Ametryn	Herbizid	2	28000	PPDB	0,8	0	0,0011	0,0023	-7,40577	-7,08543				
Azinphos methyl	Insektizid	12	1,1	PPDB	0	0								
Benalaxyl	Fungizid	1,2	590	PPDB	21	4,7	0,013833	0,2169	-4,62994	-3,43459	0,00217	0,0086	-5,43439	-4,83635
Bupirimate	Fungizid	2,3	3410	PPDB	0,6	0,2	0,00155	0,0016	-6,34242	-6,32863	0,0013	0,0013	-6,41881	-6,41881
Carbaryl	Insektizid	5	6,4	PPDB	0,3	0	0,0046	0,0046	-3,14342	-3,14342				

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

Substanz	Substanzklasse	BG 2018 [ng/L]	LC50 (Invertebraten) [µg/L]	Quelle des LC50- Wertes	Fundhäufigkeit Ereignis [%]	Fundhäufigkeit Schöpf [%]	Ereignisprobe				Schöpfprobe			
							Mittlere Konz. [µg/L]	Maximale Konz. [µg/L]	Mittlere TU (log)	Maximale TU (log)	Mittlere Konz. [µg/L]	Maximale Konz. [µg/L]	Mittlere TU (log)	Maximale TU (log)
Carbendazim	Fungizid	3	150	PPDB	40,9	4,2	0,027406	0,5265	-3,73824	-2,45469	0,00653	0,0262	-4,3612	-3,75779
Chlorfenvinphos	Insektizid	2	0,25	PPDB	0	0,2								
Chlormequat	Herbizid	4			12,4	1,2	0,34978	4,1041			0,249638	0,599		
Chlorothalonil-4-hydroxy	Metabolit	0,75			37,6	4,5	0,103818	5,0761			0,18469	4,9259		
Chloroxuron	Herbizid	1	2950	PPDB	0,6	0	0,0011	0,0015	-6,42843	-6,29373				
Chlorpropham	Herbizid	10	3700	PPDB	0	0								
Clomazone	Herbizid	3,7	12700	PPDB	5,8	0,8	0,036824	0,1621	-5,53768	-4,89402	0,03546	0,1318	-5,55406	-4,98389
Cyproconazole	Fungizid	2	22000	PPDB	12,2	1,7	0,014093	0,13	-6,19341	-5,22848	0,009782	0,0727	-6,352	-5,48089
Cyromazine	Insektizid	3,7	100000	PPDB	4,7	1,7	0,010324	0,0395	-6,98617	-6,4034	0,016409	0,0626	-6,78492	-6,20343
Desethylatrazine	Metabolit	2,5	3081	ECOTOX	35,6	7,1	0,018487	0,2609	-5,10291	-3,9533	0,055893	0,3028	-4,62241	-3,88862
Desethylterbutylazine	Metabolit	4	9912	ECOSAR	40,6	8,2	0,493731	13,0684	-3,63753	-2,2148	0,049092	0,3765	-4,64001	-3,75526
Desisopropylatrazine	Metabolit	5	3,21	ECOTOX	23,2	1,1	0,01147	0,0757	-5,35272	-4,5332	0,005243	0,0127	-5,69272	-5,30849
Dichlorprop	Herbizid	4	100000	PPDB	3,6	1,4	1,487669	11,8408	-4,82749	-3,92662	1,1503	10,2058	-4,93919	-3,99115
Dichlorvos	Insektizid	190	0,19	PPDB	0	0								
Diflubenzuron	Insektizid	25	2,6	PPDB	0	0								
Dimethachlor ESA	Metabolit	3,5			17,1	18,1	0,058666	0,4483			0,11535	1,0008		
Dimethachlor OA	Metabolit	15			8,6	11,8	0,028516	0,237			0,029974	0,106		
Dimethenamid	Herbizid	2,94	16000	PPDB	25,7	5,1	0,069865	2,6371	-5,35986	-3,78299	0,035506	0,2057	-5,65382	-4,89089
Dodemorph	Fungizid	8	3340	PPDB	0	0,3								
Ethion	Insektizid	2,5	0,056	PPDB	0	0								

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

Substanz	Substanzklasse	BG 2018 [ng/L]	LC50 (Invertebraten) [µg/L]	Quelle des LC50- Wertes	Fundhäufigkeit Ereignis [%]	Fundhäufigkeit Schöpf [%]	Ereignisprobe				Schöpfprobe			
							Mittlere Konz. [µg/L]	Maximale Konz. [µg/L]	Mittlere TU (log)	Maximale TU (log)	Mittlere Konz. [µg/L]	Maximale Konz. [µg/L]	Mittlere TU (log)	Maximale TU (log)
Ethyl azinphos	Insektizid	8	0,2	PPDB	0	0,2								
Ethylenthiourea	Fungizid	400	21600	PPDB	0	0								
Etofenprox	Insektizid	20	1,2	PPDB	0,6	0,3	0,00615	0,0088	-2,29031	-2,1347	0,0003	0,0003	-3,60206	-3,60206
Fenoxycarb	Insektizid	3,5	500	PPDB	1,9	0,3	0,006186	0,0125	-4,90758	-4,60206	0,0006	0,0007	-5,92082	-5,85387
Fenthion	Insektizid	4	5,7	PPDB	0,3	0	0,0046	0,0046	-3,09312	-3,09312				
Fenuron	Herbizid	1,5	502000	PPDB	3	0,2	0,007627	0,0368	-7,81833	-7,13486	0,0011	0,0011	-8,65931	-8,65931
Fipronil desulfinyl	Metabolit	1	0,0686	ECOTOX	0,8	0,2	0,002767	0,0032			0,0014	0,0014		
Fipronil sulfide	Metabolit	1	0,00136	ECOTOX	0,8	1,4	0,0017	0,0022			0,001811	0,0035		
Fipronil sulfone	Metabolit	1	0,000458	ECOTOX	4,4	1,4	0,003144	0,0086			0,0033	0,013		
Fluoxastrobin	Fungizid	1,6	480	PPDB	10,8	0,8	0,012133	0,0858	-4,59726	-3,74775	0,03686	0,1347	-4,11469	-3,55187
Flusilazole	Fungizid	2	3400	PPDB	5,2	0,9	0,004368	0,0143	-5,89115	-5,37614	0,004167	0,0085	-5,91169	-5,60206
Hexazinone	Herbizid	2,9	85000	PPDB	1,9	0,6	0,0018	0,0053	-7,67415	-7,20514	0,00155	0,0028	-7,73909	-7,48226
Imidacloprid-guanidine	Metabolit	3,6	2739067	ECOSAR	0,3	0	0,0096	0,0096	-7,72777	-7,72777				
Imidacloprid-urea	Metabolit	3,5			0	0								
Linuron	Herbizid	4	310	PPDB	0,3	0,3	0,0083	0,0083	-4,57228	-4,57228	0,00455	0,0049	-4,83335	-4,80117
MCPA	Herbizid	4,5	190000	PPDB	79	43,6	0,311493	11,70686	-5,78531	-4,21031	0,179581	27,81	-6,02449	-3,83455
Mecoprop	Herbizid	2,5	200000	PPDB	28,5	3,1	0,11375	1,9472	-6,24508	-5,01162	0,020745	0,1194	-6,98412	-6,22403
Mepiquat	Herbizid	3,8	68500	PPDB	26,5	3,3	0,049922	0,7488	-6,1374	-4,96132	0,042162	0,334	-6,21077	-5,31194
Metalaxyl	Fungizid	2	3470	PPDB	48,1	7,8	0,038499	1,7933	-4,95488	-3,28668	0,02615	1,151	-5,12286	-3,47925
Metconazole	Fungizid	5	4200	PPDB	8	0,6	0,002162	0,0164	-6,28838	-5,40841	0,00475	0,0105	-5,94656	-5,60206

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

Substanz	Substanzklasse	BG 2018 [ng/L]	LC50 (Invertebraten) [µg/L]	Quelle des LC50-Wertes	Fundhäufigkeit Ereignis [%]	Fundhäufigkeit Schöpf [%]	Ereignisprobe				Schöpfprobe			
							Mittlere Konz. [µg/L]	Maximale Konz. [µg/L]	Mittlere TU (log)	Maximale TU (log)	Mittlere Konz. [µg/L]	Maximale Konz. [µg/L]	Mittlere TU (log)	Maximale TU (log)
Metolachlor ESA	Metabolit	3	100000	PPDB	34	29	0,375081	3,811	-5,42587	-4,41896	0,413051	4,086	-5,384	-4,3887
Myclobutanil	Fungizid	5	17000	PPDB	19,9	4,3	0,083568	0,7446	-5,30841	-4,35853	0,019671	0,1244	-5,93661	-5,13563
Oryzalin	Herbizid	2,5	1020	PPDB	1,9	0,5	0,0051	0,0084	-5,30103	-5,08432	0,001967	0,0028	-5,71487	-5,56144
Oxadiazon	Herbizid	10	2400	PPDB	0,6	0	0,00705	0,0072	-5,53202	-5,52288				
Piperonyl butoxide	Insektizid	3	510	PPDB	24,6	2,5	0,016287	1,0561	-4,49574	-2,68387	0,002131	0,0131	-5,37894	-4,5903
Pirimiphos-methyl	Insektizid	1,8	0,21	PPDB	0,3	0	0,0009	0,0009	-2,36798	-2,36798				
Propachlor	Herbizid	2	7800	PPDB	0	0								
Propanil	Herbizid	3,5	2390	PPDB	2,2	0,2	0,001963	0,0049	-6,08559	-5,6882	0,0028	0,0028	-5,93124	-5,93124
Propoxycarbazon	Herbizid	40			0	0								
Pyrazophos	Fungizid	3	0,36	PPDB	0,3	0,2	0,0074	0,0074	-1,68707	-1,68707	0,0002	0,0002	-3,25527	-3,25527
Simazine	Herbizid	1	1100	PPDB	19,3	6,7	0,206669	6,0107	-3,72612	-2,26247	0,029926	0,2542	-4,56535	-3,63622
Simetryn	Herbizid	2,5	50000	PPDB	1,1	0,3	0,024325	0,0654	-6,31292	-5,88339	0,0043	0,0082	-7,0655	-6,78516
Terbuthylazine-2-hydroxy	Metabolit	4,4	2800	PPDB	29,3	8,7	0,078675	1,0745	-4,55132	-3,41595	0,019702	0,1481	-5,15265	-4,2766
Terbutryn	Herbizid	1,5	2660	PPDB	37,8	5,6	0,018119	0,7106	-5,16675	-3,57326	0,008558	0,0493	-5,49249	-4,73203
Triallate	Herbizid	90	91	PPDB	0	0								
Urbane Quelle														
(3-Chloro-2-hydroxypropyl)trimethylammonium	Industriechemikalie	10			0	0								
(4-Sulfophenyl)acetic acid	Industriechemikalie	150			24	0,2	2,349786	19,2353			0,7536	0,7536		
1-(3-carboxypropyl)-3,7-dimethylxanthine	Arzneimittel	15			8,3	0,3	0,01596	0,0656			0,04125	0,0779		

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

Substanz	Substanzklasse	BG 2018 [ng/L]	LC50 (Invertebraten) [µg/L]	Quelle des LC50- Wertes	Fundhäufigkeit Ereignis [%]	Fundhäufigkeit Schöpf [%]	Ereignisprobe				Schöpfprobe			
							Mittlere Konz. [µg/L]	Maximale Konz. [µg/L]	Mittlere TU (log)	Maximale TU (log)	Mittlere Konz. [µg/L]	Maximale Konz. [µg/L]	Mittlere TU (log)	Maximale TU (log)
1,2-Benzisothiazolinone	Biozid	25	4400	PPDB	2,8	0,5	0,1693	0,764	-4,4148	-3,76036	0,047	0,065	-4,97135	-4,83054
10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepine	Arzneimittel	20	2762676	ECOSAR	30,4	8,7	0,190482	4,3992	-6,7914	-5,42788	0,116645	1,0527	-7,00439	-6,04895
10,11-Dihydro-10-hydroxycarbamazepine	Arzneimittel	5	21470	ECOSAR	18,8	4,5	0,11	1,7886	-6,381	-5,16988	0,081879	1,0446	-6,50922	-5,40344
2-(2-(Chlorophenyl)amino)benzaldehyde	Arzneimittel	140	3344	ECOSAR	0	0								
2(4-morpholinyl)benzothiazole	Gummiadditiv	2,1			11,6	1,1	0,004681	0,0141			0,002214	0,0051		
2-(Methylthio)benzothiazole	Gummiadditiv	100	1022	ECOSAR	11,9	2,9	0,104065	0,6736	-3,67466	-2,86356	0,043079	0,1581	-4,0577	-3,49303
2,3-Epoxypropyltrimethylammonium	Industriechemikalie	500			0,6	0,6	0,38165	0,5444			0,78205	1,3674		
2,4-Dichlorophenol	Industriechemikalie	8	2800	PPDB	6,1	0	0,103936	1,1311	-4,43039	-3,39366				
2,4-Dinitrophenol	Industriechemikalie	50	3091	ECOTOX	29,3	2,5	1,43971	8,0704	-4,56214	-3,81352	0,640925	3,0759	-4,91361	-4,23244
2,6-Di-tert-butyl-1,4-benzoquinone	Kunststoffadditiv	1000			0	0								
2-Acetonaphthone	Industriechemikalie	200			14,4	0,8	0,286792	0,9991			0,3014	1,1137		
2-Benzothiazolesulfonic acid	Gummiadditiv	25	12118341	ECOSAR	48,3	24	1,10548	6,416	-5,45982	-4,6961	0,129939	1,329	-6,38963	-5,37984
2-Hydroxybenzothiazole	Gummiadditiv	35			5,8	0,3	0,241671	0,7572			0,1263	0,2348		
2-Hydroxycarbamazepine	Arzneimittel	2	729261	ECOSAR	23,5	4,5	0,011279	0,2419	-6,91627	-5,5849	0,009497	0,0454	-6,99097	-6,31148
2-Isopropylthioxanthone	Industriechemikalie	3,4			0	0								
2-Methylbenzothiazole	Industriechemikalie	20			3	0,9	0,014355	0,1037			0,00045	0,0007		
2-Morpholinothiobenzothiazole	Gummiadditiv	2,1			0	0								
2-Naphthalene sulfonic acid	Industriechemikalie	30	1315419	ECOSAR	15,5	2,6	0,163514	4,0624	-6,25447	-4,85924	0,115535	0,4157	-6,40531	-5,84924
2-Octyl-4-isothiazolin-3-one	Biozid	1,2	180	PPDB	7,5	0,5	0,002163	0,0118	-4,92022	-4,18339	0,006333	0,0099	-4,45364	-4,25964

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

Substanz	Substanzklasse	BG 2018 [ng/L]	LC50 (Invertebraten) [µg/L]	Quelle des LC50- Wertes	Fundhäufigkeit Ereignis [%]	Fundhäufigkeit Schöpf [%]	Ereignisprobe				Schöpfprobe			
							Mittlere Konz. [µg/L]	Maximale Konz. [µg/L]	Mittlere TU (log)	Maximale TU (log)	Mittlere Konz. [µg/L]	Maximale Konz. [µg/L]	Mittlere TU (log)	Maximale TU (log)
2-Thiouracil	Arzneimittel	1500	7,7	ECOTOX	0	0								
3,4,5-Trichlorophenol	Industriechemikalie	2,5	0,4045	ECOTOX	0	0								
3,4-Dichlorophenylurea	Biozid	25	14000	PPDB	0	0								
3-Iodopropynyl butylcarbamate	Biozid	12	0,04996	ECOTOX	0	0								
4-(Dimethylamino)pyridine	Industriechemikalie	3			5,5	2,9	0,033645	0,4537			0,016521	0,0519		
4-Aminobenzamide	Industriechemikalie	15			25,1	3,1	0,077178	0,3146			0,038845	0,166		
4-Amino-N,N-dimethylbenzenesulfonamide	Industriechemikalie	7	972958	ECOSAR	0,3	0	0,006	0,006	-7,39193	-7,39193				
4-Chlorophenol	Industriechemikalie	250	4,448	ECOTOX	0	0,2								
4-Fluorobenzoylpropionic acid	Arzneimittel	62			0	0								
4-Formyl-antipyrine	Arzneimittel	2	351914	ECOSAR	7,5	3,6	0,003833	0,0108	-6,33519	-5,88534	0,000726	0,0021	-7,05778	-6,59654
4-Hydroxybenzotriazole	Korrosionsinhibitor	15	192864	ECOSAR	6,6	0,8	0,040025	0,1489	-6,4132	-5,84263	0,06052	0,1717	-6,23363	-5,78076
4-Hydroxytamoxifen	Arzneimittel	12			0	0								
4-Methylbenzylidene camphor	UV-Filter	5			3,3	1,1	0,020083	0,06			0,005714	0,01		
5-Methyl-1H-benzotriazole	Korrosionsinhibitor	4	79,75	ECOTOX	45,3	14	0,12895	0,8884	-5,43131	-4,59312	0,052114	0,9807	-5,82477	-4,55019
6:2 fluorotelomer sulfonic acid	Industriechemikalie	2,5			23,2	1,4	0,359031	9,2979			0,561333	4,0296		
6-Mercaptopurine	Arzneimittel	500			0	0								
6-Propyl-2-thiouracil	Arzneimittel	30			0	0,3								
7-Amino-4-methylcoumarin	Farbstoff	1,5			10,8	1,4	0,010923	0,0912			0,0123	0,0515		
7-Diethylamino-4-methylcoumarin	Farbstoff	2			9,4	1,2	0,001326	0,0059			0,001113	0,0025		
7-Hydroxymethotrexate	Arzneimittel	50			1,9	0	0,006614	0,0091						

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

Substanz	Substanzklasse	BG 2018 [ng/L]	LC50 (Invertebraten) [µg/L]	Quelle des LC50- Wertes	Fundhäufigkeit Ereignis [%]	Fundhäufigkeit Schöpf [%]	Ereignisprobe				Schöpfprobe			
							Mittlere Konz. [µg/L]	Maximale Konz. [µg/L]	Mittlere TU (log)	Maximale TU (log)	Mittlere Konz. [µg/L]	Maximale Konz. [µg/L]	Mittlere TU (log)	Maximale TU (log)
Acesulfame	Süßstoff	20			33,1	16,1	0,58135	4,159			0,444248	12,409		
Acetaminophen	Arzneimittel	35	160	ECOTOX	22,1	1,4	0,123801	0,7635	-5,64811	-4,85803	0,127422	0,3396	-5,63559	-5,20987
Acetyl-sulfamethoxazole	Arzneimittel	6	135143	ECOSAR	9,1	1,7	0,078721	1,3408	-5,88436	-4,65309	0,026136	0,0712	-6,36321	-5,92797
Acyclovir	Arzneimittel	140			0,6	0	2,09095	4,0732						
Albendazole	Arzneimittel	4			1,1	0	0,008925	0,0101						
Allethrin	Biozid	11	21	PPDB	25,7	0,2	0,033873	0,2024	-2,79236	-2,01601	0,0652	0,0652	-2,50797	-2,50797
Amantadine	Arzneimittel	5	17400	PPDB	8,3	1,2	0,059973	0,579	-5,46259	-4,47787	0,08345	0,1905	-5,31912	-4,96065
Ambroxol	Arzneimittel	250			0	0,2								
Amidosulfobetaine-14	Tensid	14			22,9	0,8	0,016976	0,0823			0,00752	0,0162		
Amiodarone	Arzneimittel	9			0	0								
Amitriptyline	Arzneimittel	3,5	4	PPDB	3,3	2,6	0,005908	0,0144	-2,8306	-2,4437	0,004	0,0159	-3	-2,40066
Anastrozole	Arzneimittel	5			43,6	3,6	0,02059	0,5817			0,006883	0,0404		
Atenolol	Arzneimittel	7	313000	PPDB	33,4	1,4	0,010793	0,2804	-7,46242	-6,04777	0,037533	0,2055	-6,92113	-6,18273
Atorvastatin	Arzneimittel	6			3	0	0,027545	0,0739						
Azelastine	Arzneimittel	8			9,9	0,6	0,021678	0,2586			0,00635	0,0094		
Azithromycin	Arzneimittel	80	120001	ECOTOX	0	0								
Bendiocarb	Biozid	4	30	PPDB	17,7	0,5	0,032959	0,5198	-2,95914	-1,76128	0,0043	0,007	-3,84365	-3,63202
Benzethonium	Biozid	20			0	0								
Benzocain	Arzneimittel	63			0,8	0,2	0,235433	0,3358			0,2607	0,2607		
Benzophenone-3	UV-Filter	15	67	ECOSAR	12,7	0,5	0,005015	0,0215	-5,8692	-5,23705	0,0031	0,0083	-6,07813	-5,65041

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

Substanz	Substanzklasse	BG 2018 [ng/L]	LC50 (Invertebraten) [µg/L]	Quelle des LC50- Wertes	Fundhäufigkeit Ereignis [%]	Fundhäufigkeit Schöpf [%]	Ereignisprobe				Schöpfprobe			
							Mittlere Konz. [µg/L]	Maximale Konz. [µg/L]	Mittlere TU (log)	Maximale TU (log)	Mittlere Konz. [µg/L]	Maximale Konz. [µg/L]	Mittlere TU (log)	Maximale TU (log)
Benzophenone-4	UV-Filter	5	88611	ECOSAR	37,3	16,6	0,09311	1,0669	-5,55437	-4,49525	0,041939	0,7022	-5,90075	-4,67691
Benzothiazole	Gummiadditiv	150	6863	ECOSAR	2,5	0,2	5,5678	17,2343	-2,52963	-2,03892	0,3417	0,3417	-3,74167	-3,74167
Benzyltrimethyldecylammonium	Biozid	300			0	0								
Benzyltrimethylhexadecylammonium	Biozid	100			0,6	0,2	0,16875	0,3143			0,5219	0,5219		
Bezafibrate	Arzneimittel	3	30712	ECOTOX	8,6	0,9	0,034019	0,2423	-4,71869	-3,86607	0,1303	0,3181	-4,13548	-3,74786
Bicalutamide	Arzneimittel	2,5	1815	ECOSAR	7,7	1,7	0,022129	0,0856	-5,72571	-5,13819	0,049191	0,3319	-5,37878	-4,54966
Bifonazol	Arzneimittel	12			0	0								
Bis(4-chlorophenyl)sulfone	Industriechemikalie	500			0	0								
Bisoprolol	Arzneimittel	2,2	3779	ECOSAR	32,3	4,2	0,009003	0,0945	-5,6491	-4,62804	0,027048	0,2888	-5,17133	-4,14287
Bisphenol S	Industriechemikalie	2	437430	ECOSAR	22,9	5,3	0,015157	0,1381	-6,88673	-5,92714	0,005265	0,0274	-7,34596	-6,62958
Bosentan	Arzneimittel	30			0,3	0	0,0071	0,0071						
Bromochlorophen	Biozid	10			0	0								
Bupropion	Arzneimittel	6,4	34	ECOSAR	0,6	0,3	0,0071	0,0074	-5,13101	-5,11304	0,0203	0,0373	-4,67478	-4,41056
Celecoxib	Arzneimittel	3,5			0,8	0	0,018833	0,0435						
Cetirizine	Arzneimittel	5			8,8	2,2	0,009822	0,0359			0,010693	0,0397		
Chlorophene	Biozid	25	1509	ECOSAR	0	0								
Ciprofloxacin	Arzneimittel	200	60000	PPDB	0	0								
Citalopram	Arzneimittel	4	3916	ECOTOX	9,9	4,2	0,006917	0,0913	-4,90751	-3,78694	0,005656	0,0245	-4,99494	-4,35825
Clarithromycin	Arzneimittel	5	33640	ECOTOX	0,3	0,8	0,024	0,024	-5,35809	-5,35809	0,0091	0,0396	-5,77926	-5,14061
Clofibrate	Arzneimittel	57	36,6	ECOTOX	2,8	0,2	0,08053	0,2452			0,0375	0,0375		

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

Substanz	Substanzklasse	BG 2018 [ng/L]	LC50 (Invertebraten) [µg/L]	Quelle des LC50- Wertes	Fundhäufigkeit Ereignis [%]	Fundhäufigkeit Schöpf [%]	Ereignisprobe				Schöpfprobe			
							Mittlere Konz. [µg/L]	Maximale Konz. [µg/L]	Mittlere TU (log)	Maximale TU (log)	Mittlere Konz. [µg/L]	Maximale Konz. [µg/L]	Mittlere TU (log)	Maximale TU (log)
Clofibric acid	Arzneimittel	5	89346	ECOTOX	0,3	0	0,0154	0,0154	-6,28433	-6,28433				
Clonidine	Arzneimittel	5			7,5	0,6	0,003844	0,0091			0,0051	0,0078		
Clopidogrel	Arzneimittel	4			6,6	0,9	0,004142	0,019			0,001767	0,0046		
Clotrimazole	Arzneimittel	50	0,00316	ECOTOX	1,7	0	0,114217	0,2244						
Clozapine	Arzneimittel	7			0	0,5								
Cotinine	Stimulans	1,9	54082	ECOSAR	47,2	9,3	0,056738	0,3292	-6,22531	-5,46172	0,028777	0,4718	-6,52014	-5,30543
Crotamiton	Arzneimittel	2	3347	ECOSAR	0,6	0,3	0,00675	0,0128	-5,67855	-5,40065	0,00165	0,0025	-6,29037	-6,10992
Cyclamate	Süßstoff	20	39168319	ECOSAR	39	16,4	0,876787	9,322	-5,42513	-4,39852	0,234296	2,631	-5,99826	-4,94791
Cyclophosphamide	Arzneimittel	5			0,3	0,3	0,0021	0,0021			0,0008	0,0012		
Daidzein	Nahrungsmittel	4	621	ECOSAR	26	5,3	0,013696	0,0798	-6,3927	-5,62729	0,011732	0,119	-6,4599	-5,45374
DCOIT	Biozid	13	0,00762	ECOTOX	0	0								
Decylsulfate	Tensid	25			4,1	2,2	0,028327	0,3296			0,006571	0,0212		
DEET	Biozid	3	75000	PPDB	29,8	15,5	0,05927	1,0731	-6,10222	-4,84442	1,333494	54,4835	-4,75007	-3,1388
Denatonium	Bitterstoff	6,1	500000	PPDB	36,2	10,7	0,039633	0,7691	-7,10091	-5,81299	0,02842	0,6473	-7,24534	-5,88786
Desloratadine	Arzneimittel	358			0,3	0,5	0,0157	0,0157			0,0089	0,009		
Diazepam	Arzneimittel	1	50	PPDB	4,1	0,5	0,00148	0,0048	-4,52871	-4,01773	0,003567	0,0088	-4,14671	-3,75449
Dichlorophen	Biozid	1,5	6200	PPDB	3,6	0,2	0,005823	0,0225	-6,02724	-5,44021	0,0015	0,0015	-6,6163	-6,6163
Didecylmethylammonium	Biozid	200	8	ECOSAR	0	0,3								
Dimethylaminophenazone	Arzneimittel	2	40195	ECOSAR	2,8	0,5	0,00754	0,0135	-6,00458	-5,75162	0,023233	0,049	-5,51584	-5,19176
Diphenhydramine	Arzneimittel	7	525	PPDB	0	0								

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

Substanz	Substanzklasse	BG 2018 [ng/L]	LC50 (Invertebraten) [µg/L]	Quelle des LC50- Wertes	Fundhäufigkeit Ereignis [%]	Fundhäufigkeit Schöpf [%]	Ereignisprobe				Schöpfprobe			
							Mittlere Konz. [µg/L]	Maximale Konz. [µg/L]	Mittlere TU (log)	Maximale TU (log)	Mittlere Konz. [µg/L]	Maximale Konz. [µg/L]	Mittlere TU (log)	Maximale TU (log)
Diphenylphosphate	Kunststoffadditiv	25	29667	ECOSAR	29,6	1,6	0,161388	1,2023	-5,37391	-4,50177	0,00341	0,0089	-7,04902	-6,63239
Diuron	Biozid	2,5	5700	PPDB	29,8	3,3	0,092419	5,2461	-4,79012	-3,03604	0,010743	0,0967	-5,72476	-4,77045
Domperidone	Arzneimittel	50			0	0								
Duloxetine	Arzneimittel	17,1			36,2	1,6	0,093015	3,4598			0,02159	0,0562		
Ebastin	Arzneimittel	15			0	0								
Efavirenz	Arzneimittel	8			0	0								
Enalapril	Arzneimittel	5	1143	ECOSAR	3,6	0,8	0,033431	0,2555	-6,12651	-5,24327	0,00196	0,004	-7,3584	-7,0486
Enrofloxacin	Arzneimittel	120	100000	PPDB	0	0								
Erythromycin	Arzneimittel	100	30500	PPDB	0	0								
Ethyl 4-(dimethylamino)benzoate	Industriechemikalie	250			0	0								
Finasteride	Arzneimittel	2			0	0								
Fluconazole	Arzneimittel	6	1988926	ECOSAR	2,2	0,5	0,022888	0,0811	-7,48363	-6,93421	0,040233	0,0976	-7,23864	-6,85378
Flufenoxuron	Biozid	60	0,043	PPDB	0	0								
Flumequine	Arzneimittel	2,5	117,5	ECOTOX	0	0								
Flutamide	Arzneimittel	1	1477	ECOTOX	0	0								
Fluvoxamine	Arzneimittel	3,7	0,84	ECOTOX	34,8	6,7	0,022644	0,3303			0,003898	0,0218		
Furosemide	Arzneimittel	4	1335	ECOSAR	14,4	3,3	0,043479	0,6804	-5,93855	-4,74406	0,072	1,0471	-5,71949	-4,55684
Gabapentin	Arzneimittel	50	1100008	ECOTOX	2,5	4,3	0,5941	1,3546	-4,75008	-4,39213	0,510107	1,5677	-4,81628	-4,32868
Gemfibrozil	Arzneimittel	70	161	ECOTOX	1,4	0	0,23142	0,6365						
Genistein	Nahrungsmittel	2	350	ECOSAR	24,3	5	0,160172	11,363	-5,6145	-3,7636	0,004741	0,0283	-7,14325	-6,3673

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

Substanz	Substanzklasse	BG 2018 [ng/L]	LC50 (Invertebraten) [µg/L]	Quelle des LC50- Wertes	Fundhäufigkeit Ereignis [%]	Fundhäufigkeit Schöpf [%]	Ereignisprobe				Schöpfprobe			
							Mittlere Konz. [µg/L]	Maximale Konz. [µg/L]	Mittlere TU (log)	Maximale TU (log)	Mittlere Konz. [µg/L]	Maximale Konz. [µg/L]	Mittlere TU (log)	Maximale TU (log)
Glibenclamide	Arzneimittel	7			0	0								
Glimepiride	Arzneimittel	15			5	0,5	0,047872	0,1362			0,012567	0,019		
Guanylurea	Arzneimittel	200			3,9	1,6	1,175157	4,5221			1,90661	6,5099		
Hexadecylpyridinium	Biozid	70	0	ECOSAR	0	0								
Hexadecyltrimethylammonium	Biozid	90			0	0,2								
Hydrochlorothiazide	Arzneimittel	60	239242	ECOSAR	9,7	1,1	0,29342	1,6201	-6,34212	-5,60007	1,029471	4,1847	-5,79699	-5,18794
Hydroxychloroquine	Arzneimittel	250			0	0								
Icaridin	Biozid	2	100000	PPDB	25,1	10,7	0,075185	0,868	-6,12387	-5,06148	1,028884	23,0817	-4,98763	-3,63673
Ifosfamide	Arzneimittel	4,3			0,3	0	0,0005	0,0005						
Imazalil	Biozid	3	3500	PPDB	0,6	0	0,00445	0,006	-5,89571	-5,76592				
Iminostilbene	Industriechemikalie	100			12,4	0,2	0,279467	4,8687			0,3504	0,3504		
Indometacin	Arzneimittel	18	22	ECOSAR	0,8	0	0,0217	0,0441	-5,12579	-4,81781				
Irgarol	Biozid	1,5	2400	PPDB	10,8	0,5	0,003141	0,0135	-5,88314	-5,24988	0,002433	0,0035	-5,99401	-5,83614
ISO E Super	Duftstoff	600	182	ECOSAR	0	0,2								
Isophorone diamine	Industriechemikalie	100			0,6	0,3	0,60845	0,6222			0,8496	0,989		
Ketamine	Arzneimittel	4	167	ECOSAR	0,3	0	0,0132	0,0132	-5,17828	-5,17828				
Ketoconazole	Arzneimittel	12	20	ECOSAR	0	0,2								
Ketoprofen	Arzneimittel	6	232	ECOSAR	14,1	3,4	0,050451	0,457	-5,48665	-4,5296	0,036409	0,095	-5,62831	-5,21179
Lauramidopropylbetaine	Tensid	1000			3,6	2,9	4,692523	28,4203			1,011753	4,4969		
Lauric isopropanolamide	Tensid	3,88	5542	ECOSAR	2,5	0,6	0,003267	0,0071	-5,47933	-5,14218	0,0201	0,0378	-4,69024	-4,41594

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

Substanz	Substanzklasse	BG 2018 [ng/L]	LC50 (Invertebraten) [µg/L]	Quelle des LC50- Wertes	Fundhäufigkeit Ereignis [%]	Fundhäufigkeit Schöpf [%]	Ereignisprobe				Schöpfprobe			
							Mittlere Konz. [µg/L]	Maximale Konz. [µg/L]	Mittlere TU (log)	Maximale TU (log)	Mittlere Konz. [µg/L]	Maximale Konz. [µg/L]	Mittlere TU (log)	Maximale TU (log)
Lauryl diethanolamide	Tensid	20	33346	ECOSAR	8,3	1,1	0,17524	0,7018	-4,28682	-3,68424	0,1936	0,7177	-4,24355	-3,67451
Lidocaine	Arzneimittel	10	112000	PPDB	6,1	0,9	0,029318	0,2834	-6,58208	-5,59682	0,03655	0,0978	-6,48633	-6,05888
Lincomycin	Arzneimittel	8	379400	PPDB	0,8	0	0,006033	0,0109	-7,79854	-7,54167				
Loperamide	Arzneimittel	7			20,7	6,4	0,006825	0,0384			0,002985	0,008		
Lorazepam	Arzneimittel	12	159	ECOSAR	0	0								
Losartan	Arzneimittel	5	42	ECOSAR	19,3	2,6	0,017107	0,1194	-4,08069	-3,23686	0,015171	0,0935	-4,13286	-3,34306
L-Thyroxine	Arzneimittel	25			0	0								
Mebendazole	Arzneimittel	3,2			5,5	0,2	0,004745	0,0133			0,002	0,002		
Mebeverine	Arzneimittel	6,5			1,7	0	0,0194	0,0902						
Mefenamic acid	Arzneimittel	3,6	2	ECOSAR	1,9	0	0,010086	0,0272	-5,43767	-5,00681				
Melamine	Industriechemikalie	25	2000000	PPDB	28,7	11,6	1,251032	4,0454	-6,20376	-5,69407	0,360936	3,262	-6,7436	-5,78755
Melperon	Arzneimittel	3			1,4	0,3	0,00584	0,0116			0,0477	0,0786		
Memantine	Arzneimittel	5			3,3	0,9	0,004692	0,0098			0,006367	0,0214		
Metformin	Arzneimittel	7	1345100	ECOTOX	37,6	20,8	1,614007	27,517	-3,97984	-2,74815	0,465545	5,613	-4,51978	-3,43855
Methimazol	Arzneimittel	300			0	0,3								
Methotrexate	Arzneimittel	5			0	0,9								
Methylchloroisothiazolinone	Biozid	150	401	ECOTOX	0	0,2								
Metoprolol	Arzneimittel	6	9710	ECOTOX	27,9	15,2	0,065238	0,743	-4,92972	-3,87323	0,04201	0,798	-5,12086	-3,84221
Metoprolol acid	Arzneimittel	15	28843483	ECOSAR	34,5	9,9	0,136106	0,8116	-4,95877	-4,18331	0,088613	0,4545	-5,14516	-4,43512
Miconazole	Arzneimittel	20			0	0								

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

Substanz	Substanzklasse	BG 2018 [ng/L]	LC50 (Invertebraten) [µg/L]	Quelle des LC50- Wertes	Fundhäufigkeit Ereignis [%]	Fundhäufigkeit Schöpf [%]	Ereignisprobe				Schöpfprobe			
							Mittlere Konz. [µg/L]	Maximale Konz. [µg/L]	Mittlere TU (log)	Maximale TU (log)	Mittlere Konz. [µg/L]	Maximale Konz. [µg/L]	Mittlere TU (log)	Maximale TU (log)
Mirtazapine	Arzneimittel	6,07	19900	PPDB	0	0								
Monensin	Arzneimittel	12	10700	PPDB	0,8	0,2	0,0043	0,01	-6,39592	-6,02938	0,0099	0,0099	-6,03375	-6,03375
Montelukast	Arzneimittel	12			0	0								
M-Xylene-4-sulfonic acid	Industriechemikalie	2,5			39,2	17,1	0,080999	0,5471			0,037705	0,6133		
Mycophenolic acid	Arzneimittel	15	326	ECOSAR	12,2	2	0,03137	0,2346	-5,85899	-4,98518	0,005446	0,0459	-6,61942	-5,6937
N,N-Dimethyldodecylamine N-oxide	Tensid	70			1,4	0,2	0,85366	3,6916			0,1935	0,1935		
N-Acetyl-4-aminoantipyrine	Arzneimittel	2,5	210465	ECOSAR	39	18,4	0,197947	2,326	-4,71515	-3,64509	0,199497	8,1924	-4,71176	-3,09829
Naproxen	Arzneimittel	35	32	ECOTOX	4,4	1,1	0,0995	0,296	-5,3092	-4,83573	0,363571	1,079	-4,74644	-4,274
N-Butylbenzenesulfonamide	Industriechemikalie	5			32	2,2	0,122966	0,964			0,040429	0,121		
N-Cyclohexyl-2-benzothiazole-amine	Gummiadditiv	2			17,4	0,6	0,004167	0,0129			0,004075	0,0079		
N-Cyclohexyl-2-benzothiazole-sulfenamide	Gummiadditiv	20			0	0								
N-Ethyl-o-toluenesulfonamide	Industriechemikalie	5			22,9	4	0,840687	12,323			0,115192	1,164		
N-Formyl-4-aminoantipyrine	Arzneimittel	10	500150	ECOSAR	29,3	13,2	0,100757	1,2852	-4,98901	-3,88332	0,136425	2,8375	-4,8574	-3,53935
Nitrendipin	Arzneimittel	1,5			18,2	0,5	0,004179	0,0154			0,001233	0,0023		
Nitrofurantoin	Arzneimittel	50			0,3	0	0,062	0,062						
N-Methyl-2-pyrrolidone	Industriechemikalie	180	1000000	PPDB	18,5	3,1	1,600885	37,7382	-5,79564	-4,42322	0,60812	4,5283	-6,21601	-5,34406
Norfloxacin	Arzneimittel	160	187,5	ECOTOX	4,1	0	0,69068	1,1862						
Octyl-methoxycinnamate	UV-Filter	95			0	0								
Ofloxacin	Arzneimittel	150	26700	PPDB	0	0								
Ondansetron	Arzneimittel	3			0	0								

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

Substanz	Substanzklasse	BG 2018 [ng/L]	LC50 (Invertebraten) [µg/L]	Quelle des LC50- Wertes	Fundhäufigkeit Ereignis [%]	Fundhäufigkeit Schöpf [%]	Ereignisprobe				Schöpfprobe			
							Mittlere Konz. [µg/L]	Maximale Konz. [µg/L]	Mittlere TU (log)	Maximale TU (log)	Mittlere Konz. [µg/L]	Maximale Konz. [µg/L]	Mittlere TU (log)	Maximale TU (log)
Orlistat	Arzneimittel	65			0	0,6								
Oxazepam	Arzneimittel	7	1157	ECOSAR	1,9	0,8	0,008043	0,0286	-6,02656	-5,4756	0,01934	0,0395	-5,64551	-5,33537
Oxybutynin	Arzneimittel	3			8,6	0,9	0,004923	0,0163			0,0014	0,0024		
Oxypurinol	Arzneimittel	140			7,5	1,1	11,80726	127,19			5,666	24,514		
Paroxetine	Arzneimittel	20	0,58	ECOTOX	0	0								
Pentoxifylline	Arzneimittel	3,7	52789	ECOSAR	10,5	0,3	0,008942	0,1024	-8,33367	-7,27481	0,00295	0,0054	-8,81529	-8,55271
Perfluorobutanoic acid	Polyfluoriertes Tensid	30	128084	ECOSAR	0	0								
Perfluorodecanoic acid	Polyfluoriertes Tensid	5	0,5	ECOSAR	0,8	0,2	0,005667	0,0111	-5,39497	-5,10297	0,458	0,458	-3,48743	-3,48743
Perfluoroheptanoic acid	Polyfluoriertes Tensid	5	2683	ECOSAR	8,6	1,4	3,811916	26,7088	-3,62262	-2,77711	0,251644	2,2513	-4,80298	-3,85133
Perfluorohexanoic acid	Polyfluoriertes Tensid	2	10023	ECOSAR	16,9	2	0,011207	0,1086	-6,49196	-5,5056	0,001738	0,0042	-7,30126	-6,91818
Perfluorooctanesulfonamide	Polyfluoriertes Tensid	16			0	0,3								
Perfluorooctanesulfonic acid	Polyfluoriertes Tensid	2	6900	ECOTOX	13,3	1,4	0,004875	0,032	-5,69906	-4,88188	0,003488	0,005	-5,84446	-5,68806
Perfluorooctanoic acid	Polyfluoriertes Tensid	2	10000	ECOTOX	0,8	2,2	0,071333	0,155	-5,00458	-4,66754	0,220571	1,006	-4,51433	-3,85528
Phenazone	Arzneimittel	3	33434	ECOSAR	19,1	7,1	0,005794	0,0503	-6,05099	-5,11241	0,018722	0,248	-5,54163	-4,41953
Phenylbenzimidazole sulfonic acid	UV-Filter	5	2513193	ECOSAR	27,9	14,6	0,408822	14,936	-5,97073	-4,40803	4,564479	403,936	-4,92287	-2,97595
Pindolol	Arzneimittel	7	6295	ECOSAR	4,4	1,6	0,310131	2,0774	-4,236	-3,41002	0,00174	0,003	-6,48699	-6,25042
Pioglitazone	Arzneimittel	6			0,3	0,2	0,0075	0,0075			0,0024	0,0024		

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

Substanz	Substanzklasse	BG 2018 [ng/L]	LC50 (Invertebraten) [µg/L]	Quelle des LC50- Wertes	Fundhäufigkeit Ereignis [%]	Fundhäufigkeit Schöpf [%]	Ereignisprobe				Schöpfprobe			
							Mittlere Konz. [µg/L]	Maximale Konz. [µg/L]	Mittlere TU (log)	Maximale TU (log)	Mittlere Konz. [µg/L]	Maximale Konz. [µg/L]	Mittlere TU (log)	Maximale TU (log)
Pravastatin	Arzneimittel	8	311	Ecosar	1,1	0,2	0,096	0,265	-5,86408	-5,4231	0,016	0,016	-6,64223	-6,64223
Primidone	Arzneimittel	12	28541	ECOSAR	1,1	2,2	0,05175	0,096	-5,9488	-5,68044	0,025443	0,1746	-6,25714	-5,42067
Promethazin	Arzneimittel	20			0	0,2								
Propranolol	Arzneimittel	2,5	919	ECOTOX	14,4	2,3	0,003229	0,0063	-5,79609	-5,5058	0,003513	0,0133	-5,75942	-5,18128
Propyphenazone	Arzneimittel	1	1678	ECOSAR	2,5	0,2	0,001511	0,0022	-6,57992	-6,41679	0,0009	0,0009	-6,80497	-6,80497
P-Toluenesulfonamide	Industriechemikalie	100	147759	ECOSAR	26	5,6	0,199245	3,08	-5,52635	-4,33719	0,066222	0,774	-6,00473	-4,937
Raloxifene	Arzneimittel	20			0	0,8								
Ranitidine	Arzneimittel	15	100000	ECOTOX	0,6	0,2	0,05865	0,0894	-5,57162	-5,38855	0,1411	0,1411	-5,19036	-5,19036
Risperidone	Arzneimittel	50			0	0								
Ropinirole	Arzneimittel	8			0	0								
Roxithromycin	Arzneimittel	15	13190	ECOSAR	0,8	0,5	0,011067	0,0112	-5,63038	-5,62518	0,0076	0,0166	-5,79359	-5,45429
Saccharin	Süßstoff	40	100000	PPDB	40,6	17,1	1,039918	14,192	-4,983	-3,84796	0,118545	4,141	-5,92612	-4,38289
Scopolamine-N-butyl	Arzneimittel	4			2,5	1,4	0,002144	0,0041			0,002056	0,0047		
Sertraline	Arzneimittel	2,5	0,12	ECOTOX	14,1	0,5	0,0093	0,0302			0,0081	0,0086		
Sotalol	Arzneimittel	6	300009	ECOTOX	11	1,9	0,026395	0,1654	-6,66466	-5,86765	0,117067	0,5261	-6,01775	-5,36511
Sucralose	Süßstoff	150	22881218	ECOSAR	15,2	6,5	0,524855	5,797	-3,86259	-2,81943	0,54587	5,113	-3,84554	-2,87396
Sulfadimethoxine	Arzneimittel	4	189000	PPDB	5,8	0,3	0,004167	0,0141	-7,65667	-7,12724	0,0051	0,0074	-7,56889	-7,40723
Sulfamethazine	Arzneimittel	13	131000	PPDB	0,8	0,5	0,258733	0,6996	-5,70442	-5,27242	0,0019	0,0021	-7,83852	-7,79505
Sulfamethoxazole	Arzneimittel	4	35360	ECOTOX	12,4	3,6	0,023316	0,1831	-6,43	-5,53496	0,041617	0,2679	-6,17837	-5,36968
Sulfapyridine	Arzneimittel	3	504899	ECOSAR	3,9	0,6	0,029629	0,0782	-6,42363	-6,00214	0,045	0,1519	-6,24213	-5,71379

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

Substanz	Substanzklasse	BG 2018 [ng/L]	LC50 (Invertebraten) [µg/L]	Quelle des LC50- Wertes	Fundhäufigkeit Ereignis [%]	Fundhäufigkeit Schöpf [%]	Ereignisprobe				Schöpfprobe			
							Mittlere Konz. [µg/L]	Maximale Konz. [µg/L]	Mittlere TU (log)	Maximale TU (log)	Mittlere Konz. [µg/L]	Maximale Konz. [µg/L]	Mittlere TU (log)	Maximale TU (log)
Sulfathiazole	Arzneimittel	8,2			0	0								
Tacrolimus	Arzneimittel	20			0	0								
Tamoxifen	Arzneimittel	20			0	0								
TDCPP	Kunststoffadditiv	100	95	ECOSAR	0,6	0,2	0,31	0,5432	-4,62892	-4,38532	0,0135	0,0135	-5,98994	-5,98994
Temazepam	Arzneimittel	3			3,6	1,4	0,003046	0,008			0,005089	0,0142		
Terbinafine	Arzneimittel	2,5			0	0								
Tetracain	Arzneimittel	4			0,8	0	0,031767	0,0738						
Tetrachlorosalicylanilide	Industriechemikalie	2			0	0								
Tetraglyme	Industriechemikalie	2	13658418	ECOSAR	21,3	5	0,027571	0,782	-7,79942	-6,34667	0,231875	4,859	-6,87462	-5,55333
Theophyllin	Stimulans	30			40,6	17,2	0,577728	7,438			0,11336	4,012		
Thiabendazole	Biozid	10	810	PPDB	0	0,9								
TMDD	Industriechemikalie	200			33,4	14,1	1,032066	33,608			1,072022	49,747		
Tramadol	Arzneimittel	5	235	ECOSAR	35,6	6,8	0,02313	0,2287	-5,03688	-4,04179	0,034775	0,536	-4,85979	-3,67189
Tri(butoxyethyl)phosphate	Kunststoffadditiv	10	36342	ECOSAR	27,9	11,5	1,638132	42,0025	-3,80385	-2,39493	0,150765	5,4228	-4,8399	-3,28398
Triclocarban	Biozid	1,3	8	ECOTOX	0	0								
Triclosan	Biozid	10	83	ECOTOX	1,1	0,8	0,005225	0,0098	-4,84539	-4,57226	0,00642	0,0105	-4,75595	-4,54229
Tricresylphosphate	Kunststoffadditiv	4			8,8	4,7	0,075553	0,8293			0,021227	0,0809		
Triethylcitrate	Kunststoffadditiv	50	866693	ECOSAR	15,5	1,4	2,046293	19,2634	-5,44901	-4,47524	0,278711	1,0976	-6,31482	-5,71953
Triethylphosphate	Kunststoffadditiv	3	100	ECOTOX	25,4	10,2	0,245558	7,9594			0,020889	0,1629		
Triglyme	Industriechemikalie	13	6067095	ECOSAR	3,9	0,9	0,165929	0,748	-6,96063	-6,30665	1,062667	4,277	-6,15416	-5,54942

TEXTE Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen – Abschlussbericht

Substanz	Substanzklasse	BG 2018 [ng/L]	LC50 (Invertebraten) [µg/L]	Quelle des LC50- Wertes	Fundhäufigkeit Ereignis [%]	Fundhäufigkeit Schöpf [%]	Ereignisprobe				Schöpfprobe			
							Mittlere Konz. [µg/L]	Maximale Konz. [µg/L]	Mittlere TU (log)	Maximale TU (log)	Mittlere Konz. [µg/L]	Maximale Konz. [µg/L]	Mittlere TU (log)	Maximale TU (log)
Tri-isobutylphosphate	Kunststoffadditiv	250	6537	ECOSAR	2,8	3,7	0,73654	2,8235	-4,23472	-3,65113	1,812558	5,4663	-3,84363	-3,36423
Trimethoprim	Arzneimittel	4	123000	PPDB	8	1,6	0,008214	0,0489	-7,17536	-6,4006	0,01028	0,0333	-7,07791	-6,56746
Trimethyloctylammonium	Tensid	5	5648379	ECOSAR	0	0								
Triphenylphosphate	Kunststoffadditiv	7	268	ECOTOX	4,1	0,2	0,016993	0,1384	-5,35326	-4,4424	0,0014	0,0014	-6,43741	-6,43741
Triphenylphosphine oxide	Industriechemikalie	20	33729	ECOSAR	28,2	0,8	3,882347	22,3412	-3,1664	-2,40639	0,0433	0,0686	-5,11901	-4,91917
Tris(1-chloro-2-propyl)phosphate	Kunststoffadditiv	100	38002	ECOSAR	0,3	0	0,644	0,644	-4,60662	-4,60662				
Tris(2-chloroethyl)phosphate	Kunststoffadditiv	6	5213	ECOSAR	10,5	0,9	0,234834	2,0861	-5,68085	-4,73228	0,010483	0,0153	-7,03112	-6,86692
Valsartan	Arzneimittel	3	96	ECOSAR	45	16,7	0,459763	8,3023	-3,12563	-1,86897	0,222848	3,2341	-3,44016	-2,27841
Vardenafil	Arzneimittel	10			0,3	0	0,5353	0,5353						
Verapamil	Arzneimittel	1,5	11,5	ECOTOX	1,7	2,3	0,003217	0,0068			0,002813	0,0222		
Ziprasidone	Arzneimittel	5			27,9	6,7	0,506291	11,8406			0,033565	0,1819		

A.7 Charakteristika und Konzentrationen der Passivsammler für polare Passivsammler - Chemcatcher

A.7.1 Methodencharakteristik für die Extraktion der in den Passivsammler verwendeten Empore Disk SDB-RPS sowie der AttractSPE Disk SDB-RPS und der HPLC-MS-MS Analyse (n = 3).

Rot markiert: nicht quantifizierbar wegen schlechter Wiederfindung

nicht 2018 / nicht 2019: nicht analysiert im jeweiligen Jahr

WFR: Wiederfindungsrate, NWG: Nachweisgrenze, SD: Standardabweichung

Substanz	Empore Disk SDB-RPS 10 ng/Disk		AttractSPE Disk SDB-RPS 1 ng/Disk		NWG (ng/ml Extrakt = pro Disk)
	WFR in (%)	SD (%) (n=6)	WFR in (%)	SD (%) (n=3)	
2,4-D	83,5	11,4	100,6	22,7	1,00
Acetamiprid	93,4	9,8	75,3	24,2	0,02
Aclonifen	93,1	21,9	39,6	22,2	0,05
Amino-bifenoxacid	125,2	9,5	nicht 2019		
Azoxystrobin	88,8	10,8	74,3	14,0	0,25
Azoxystrobin acid	88,4	8,8	104,4	18,3	0,05
Bentazon	80,2	11,6	68,5	12,6	0,02
Benzotriazol	90,2	8,5	87,9	20,1	0,10
Bifenox free acid	89,7	10,3	nicht 2019		
Bixafen	87,4	11,6	66,3	9,3	0,02
Boscalid	89,6	10,3	85,6	13,4	0,05

Substanz	Empore Disk SDB-RPS 10 ng/Disk		AttractSPE Disk SDB-RPS 1 ng/Disk		NWG (ng/ml Extrakt = pro Disk)
	WFR in (%)	SD (%) (n=6)	WFR in (%)	SD (%) (n=3)	
Bromoxynil	82,5	10,4	73,1	14,7	0,05
Captan Metabolit THPAM	89,3	9,0	80,1	27,4	2,50
Captan Metabolit THPI	85,6	10,8	75,7	15,6	5,00
Carbamazepin	93,8	10,0	94,9	19,7	0,01
Chlorantraniliprole	<u>nicht 2018</u>		86,9	18,6	
Chloridazon	94,8	11,6	61,9	4,9	0,10
Chloridazon-desphenyl	88,7	5,4	0,0	0,0	0,25
Chloridazon-methyldesphenyl	90,8	9,3	89,4	16,9	0,05
Chlortoluron	92,3	10,4	84,1	16,5	0,10
Chlothianidin	91,6	7,5	93,4	17,5	0,05
Coffein	102,5	10,8	<u>nicht 2019</u>		
Cyazofamid	85,1	18,6	67,1	13,7	0,30
Cypronidil	28,1	15,4	0,0	0,0	0,05
Desaminometamitron	85,3	9,8	34,8	12,3	0,03
Desmethylchlortoluron	88,2	11,2	99,6	18,1	0,10
Dichlorprop-P	85,2	11,2	106,2	17,6	0,10
Diclofenac	79,1	11,9	78,8	11,9	0,25

Substanz	Empore Disk SDB-RPS 10 ng/Disk		AttractSPE Disk SDB-RPS 1 ng/Disk		NWG (ng/ml Extrakt = pro Disk)
	WFR in (%)	SD (%) (n=6)	WFR in (%)	SD (%) (n=3)	
Difenoconazol	93,9	10,3	37,2	26,3	0,05
Diflufenican	87,2	14,5	33,7	19,3	0,05
Dimethachlor	87,5	10,3	84,2	22,3	0,05
Dimethachlor CGA 354742	92,1	11,2	77,4	18,5	0,10
Dimethachlor CGA 369873	89,5	10,7	72,9	8,4	0,05
Dimethenamid-P	86,4	9,0	78,6	17,3	0,02
Dimethenamid-P-M23	101,3	10,3	80,2	29,0	1,00
Dimethenamid-P-M27	88,4	12,2	88,0	15,9	0,10
Dimethoat	91,5	9,7	67,3	7,1	0,02
Dimethomorph	93,2	10,3	79,9	17,7	0,05
Dimoxystrobin	90,8	9,9	71,6	12,9	0,02
Epoxiconazol	91,6	9,5	64,9	10,9	0,03
Ethofumesat	87,2	9,2	77,3	19,1	0,25
Fenpropidin	0,9	48,8	0,5	48,3	0,01
Fipronil	82,1	10,0	89,1	18,4	0,01
Florasulam	93,1	10,2	77,7	24,9	0,03
Fluazinam	79,5	11,6	51,7	18,4	0,01

Substanz	Empore Disk SDB-RPS 10 ng/Disk		AttractSPE Disk SDB-RPS 1 ng/Disk		NWG (ng/ml Extrakt = pro Disk)
	WFR in (%)	SD (%) (n=6)	WFR in (%)	SD (%) (n=3)	
Fludioxonil	59,1	17,0	109,3	41,0	0,02
Flufenacet	89,7	10,6	86,4	19,0	0,01
Flufenacet ESA	94,8	9,9	84,7	18,1	0,25
Flufenacet thiadone (AE 1258593)	96,0	10,2	73,4	20,5	2,50
Flumioxazin MTB APF	60,6	17,4	0,0	0,0	0,10
Fluroxypyr	82,4	13,4	87,4	8,8	0,50
Flurtamone	89,6	9,2	77,1	14,8	0,01
Fluxapyroxad	89,6	9,5	79,8	12,2	0,02
Foramsulfuron	72,0	27,2	103,3	16,5	0,03
Hexamethoxymethylmelamin	<u>nicht 2018</u>		48,6	2,8	
Imidacloprid	95,7	8,7	64,7	14,2	0,05
Iodosulfuron-methyl	83,3	10,6	131,5	36,5	0,10
Isoproturon	91,8	10,3	90,9	26,0	0,05
Isopyrazam	84,4	11,7	78,0	14,2	0,10
Kresoxim-methyl	88,1	8,5	62,1	15,5	0,25
Lenacil	91,3	8,7	89,6	21,3	0,05
MCPA	82,2	11,4	95,7	19,5	1,00

Substanz	Empore Disk SDB-RPS 10 ng/Disk		AttractSPE Disk SDB-RPS 1 ng/Disk		NWG (ng/ml Extrakt = pro Disk)
	WFR in (%)	SD (%) (n=6)	WFR in (%)	SD (%) (n=3)	
Mecoprop-P	82,0	12,0	100,7	19,4	0,05
Mesostrione	93,9	10,2	57,9	14,6	0,25
Metamitron	87,5	9,7	13,3	37,4	0,05
Metazachlor	93,6	9,5	81,4	17,2	0,01
Metazachlor BH 479-11	86,0	9,2	56,0	6,9	0,03
Metazachlor BH 479-12	84,3	11,1	76,1	19,1	0,25
Metazachlor BH 479-9	91,0	11,8	103,2	15,7	2,50
Metazachlor-ESA	86,1	12,2	79,8	15,9	0,10
Methiocarb	78,8	9,0	75,8	15,3	0,05
Methiocarb -Sulfoxid	64,0	63,5	89,9	13,4	0,05
Metolachlor CGA 357704	94,4	11,6	78,0	21,3	0,25
Metolachlor CGA 368208	91,8	10,6	185,2	56,4	0,50
Metolachlor NOA 413173	89,3	12,6	88,8	17,8	0,25
Metolachlor OA	89,8	11,8	96,8	23,3	0,50
Metolachlor-ESA	89,5	12,1	97,5	7,9	0,10
Metrafenone	90,1	9,7	69,9	14,5	0,01
Metribuzin	85,2	9,0	37,3	29,2	0,05

Substanz	Empore Disk SDB-RPS 10 ng/Disk		AttractSPE Disk SDB-RPS 1 ng/Disk		NWG (ng/ml Extrakt = pro Disk)
	WFR in (%)	SD (%) (n=6)	WFR in (%)	SD (%) (n=3)	
Napropamid	89,9	10,2	77,9	15,6	0,02
Nicosulfuron	51,9	13,4	108,5	16,4	0,02
Pethoxamid	90,3	9,9	76,7	14,9	0,03
Picoxystrobin	90,1	9,5	77,6	14,9	0,10
Pirimicarb	89,8	7,4	2,3	9,1	0,02
Prochloraz	83,5	6,6	0,0	0,0	0,05
Propamocarb	2,0	40,5	0,2	43,8	0,03
Propiconazol	92,2	13,0	68,1	11,8	0,05
Propyzamid	87,9	9,1	80,7	17,7	0,05
Prosulfocarb	83,9	8,7	60,5	15,3	0,01
Prosulfuron	131,8	31,5	91,2	17,7	0,01
Prothioconazole-desthio (AE 1194888)	85,8	8,6	44,1	11,1	0,05
Pyraclostrobin	92,2	9,9	37,1	24,7	0,01
Pyroxsulam	93,6	9,9	122,9	21,4	0,01
Quinmerac	94,9	11,0	35,5	25,4	0,05
Quinmerac BH 518-2	92,5	9,9	121,4	19,6	1,00
Quizalofop (free acid)	89,8	10,1	62,1	15,2	0,05

Substanz	Empore Disk SDB-RPS 10 ng/Disk		AttractSPE Disk SDB-RPS 1 ng/Disk		NWG (ng/ml Extrakt = pro Disk)
	WFR in (%)	SD (%) (n=6)	WFR in (%)	SD (%) (n=3)	
S-Metolachlor	87,2	8,8	80,2	17,4	0,05
Spinosad A	8,5	47,9	0,0	0,0	0,05
Spinosad D	10,0	49,0	0,0	0,0	0,07
Spiroxamine	1,6	58,9	0,0	0,0	0,02
Sulcotrione	82,0	10,2	nicht 2019		
Tebuconazol	99,0	8,3	45,2	13,6	0,05
Terbuthylazin	85,4	8,7	46,4	10,8	0,05
Terbuthylazine-desethyl-2-hydroxy	7,8	24,2	0,0	0,0	0,05
Thiacloprid	89,7	10,0	63,8	2,1	0,02
Thiacloprid amid	86,6	9,8	3,2	40,0	0,02
Thiamethoxam	92,6	10,3	64,2	35,1	0,02
Topramezone	88,6	10,3	93,4	18,5	0,25
Triadimenol	92,9	9,7	114,5	17,2	0,30
Trifloxistrobin CGA321113	181,1	9,9	74,5	13,6	0,10
Trifloxystrobin	87,0	12,7	47,6	15,1	0,02
Tritosulfuron	78,9	11,7	208,8	20,2	0,25
Tritosulfuron BH 635-2	83,3	7,7	87,6	20,8	2,50

A.7.2 Angewandtes R_S -Modell (1 für höhere Affinität; 0 für niedrige Affinität) für den Chemcatcher in der Version von 2018 (Empore Disk SDB-RPS + PES-Membran mit 0,45 μm Porenweite) und abgeschätzter Sammelgrenzwert. Zur Berechnung siehe Kapitel 3.1.1.6.

Substanz	angewandtes R_S -Modell (nach Münze et al. 2015)	CC-Sammelgrenzwert [ng/L] bei $v = 14,6 \text{ cm/s}$ und $t = 21 \text{ d}$
2,4-D	0	2,28
Acetamiprid	0	0,05
Aclonifen	1	0,06
Amino-bifenoxacid	0	0,07
Azoxystrobin	1	0,28
Azoxystrobin acid	0	0,11
Bentazon	0	0,05
Benzotriazol	0	0,23
Bifenox free acid	1	0,03
Bixafen	1	0,02
Boscalid	1	0,06
Bromoxynil	0	0,11
Captan Metabolit THPAM	1	2,84
Captan Metabolit THPI	1	5,69
Carbamazepin	1	0,01
Chloridazon	1	0,11
Chloridazon-desphenyl	1	0,28
Chloridazon-methyldesphenyl	1	0,11
Chlortoluron	1	0,11
Chlothianidin	1	0,06
Coffein	0	0,23
Cyazofamid	1	0,34
Cypronidil (WFR nur 28%)		
Desaminometamitron	0	0,07
Desmethylchlortoluron	1	0,11
Dichlorprop-P	0	0,228
Diclofenac	0	0,57
Difenoconazol	1	0,06
Diflufenican	1	0,06

Substanz	angewandtes R _s -Modell (nach Münze et al. 2015)	CC-Sammelgrenzwert [ng/L] bei v = 14,6 cm/s und t = 21 d
Dimethachlor	1	0,06
Dimethachlor CGA 354742	1	0,11
Dimethachlor CGA 369873	1	0,06
Dimethenamid-P	1	0,02
Dimethenamid-P-M23	0	2,28
Dimethenamid-P-M27	0	0,23
Dimethoat	0	0,05
Dimethomorph	1	0,06
Dimoxystrobin	1	0,02
Epoxiconazol	1	0,03
Ethofumesat	1	0,28
Fenpropidin (WFR nur 1%)		
Fipronil	1	0,011
Florasulam	0	0,07
Fluazinam	1	0,01
Fludioxonil (WFR nur 59%)		
Flufenacet	1	0,01
Flufenacet ESA	1	0,28
Flufenacet thiadone (AE 1258593)	1	2,84
Flumioxazin MTB APF (WFR nur 61%)		
Fluroxypyr	0	1,14
Flurtamone	1	0,01
Fluxapyroxad	1	0,02
Foramsulfuron	0	0,07
Imidacloprid	0	0,11
Iodosulfuron-methyl	0	0,23
Isoproturon	1	0,06
Isopyrazam	1	0,11
Kresoxim-methyl	1	0,28
Lenacil	1	0,06
MCPA	0	2,28
Mecoprop-P	0	0,11
Mesostrione	0	0,57
Metamitron	0	0,11

Substanz	angewandtes R _s -Modell (nach Münze et al. 2015)	CC-Sammelgrenzwert [ng/L] bei v = 14,6 cm/s und t = 21 d
Metazachlor	1	0,01
Metazachlor BH 479-11	0	0,07
Metazachlor BH 479-12	0	0,57
Metazachlor BH 479-9	1	2,84
Metazachlor-ESA	1	0,11
Methiocarb	1	0,06
Methiocarb -Sulfoxid (WFR nur 64%)		
Metolachlor CGA 357704	1	0,28
Metolachlor CGA 368208	1	0,57
Metolachlor NOA 413173	1	0,28
Metolachlor OA	1	0,57
Metolachlor-ESA	1	0,11
Metrafenone	1	0,01
Metribuzin	1	0,06
Napropamid	1	0,02
Nicosulfuron (WFR nur 52%)		
Pethoxamid	1	0,03
Picoxystrobin	1	0,11
Pirimicarb	0	0,05
Prochloraz	1	0,06
Propamocarb (WFR nur 2%)		
Propiconazol	1	0,06
Propyzamid	1	0,06
Prosulfocarb	1	0,01
Prosulfuron (WFR=132%)		
Prothioconazole-desthio (AE 1194888)	0	0,11
Pyraclostrobin	1	0,01
Pyroxulam	0	0,02
Quinmerac	0	0,11
Quinmerac BH 518-2	0	2,28
Quizalofop (free acid)	0	0,11
S-Metolachlor	1	0,06
Spinosad A (WFR nur 8%)		
Spinosad D (WFR nur 10%)		

Substanz	angewandtes R _s -Modell (nach Münze et al. 2015)	CC-Sammelgrenzwert [ng/L] bei v = 14,6 cm/s und t = 21 d
Spiroxamine (WFR nur 2%)		
Sulcotrione	0	0,07
Tebuconazol	1	0,06
Terbuthylazin	1	0,06
Terbuthylazine-desethyl-2-hydroxy (WFR nur 8%)		
Thiaclopid	0	0,05
Thiaclopid amid	0	0,05
Thiamethoxam	0	0,05
Topramezone	0	0,57
Triadimenol	1	0,34
Trifloxistrobin CGA321113 (WFR=181%)		
Trifloxystrobin	1	0,02
Tritosulfuron	1	0,28
Tritosulfuron Metabolit BH 635-2	1	2,84

A.7.3 Median, 90 %-Perzentil und Maximalwert der zeitgemittelten Konzentration der polaren PSM, ihrer Metabolite und der Abwasser-Marker (Benzotriazol, Carbamazepin, Coffein und Diclofenac) für 2018 basierend auf 611 Resultaten der Chemcatcher.

Substanz	50 %-Perzentil (Median) [ng/L]	90 %-Perzentil [ng/L]	Maximalwert [ng/L]
2,4-D	0,00	0,00	40,71
Acetamiprid	0,00	0,68	80,08
Aclonifen	0,00	0,00	6,68
Amino-bifenoxacid	0,00	0,15	88,87
Azoxystrobin	0,00	2,09	202,22
Azoxystrobin acid	5,99	66,02	5.088,38
Bentazon	0,11	2,22	299,02
Benzotriazol	8,52	171,90	6.447,12
Bifenox free acid	0,00	0,00	1,85
Bixafen	0,04	0,93	38,25

Substanz	50 %-Perzentil (Median) [ng/L]	90 %-Perzentil [ng/L]	Maximalwert [ng/L]
Boscalid	1,40	16,87	180,59
Bromoxynil	0,00	0,73	99,14
Captan Metabolit THPAM	0,00	0,00	0,00
Captan Metabolit THPI	0,00	0,00	0,00
Carbamazepin	0,31	12,66	118,28
Chloridazon	0,14	3,07	205,55
Chloridazon-desphenyl	0,23	27,81	291,80
Chloridazon-methyl-desphenyl	0,27	34,67	334,99
Chlortoluron	0,00	1,61	163,78
Chlothianidin	0,16	3,03	179,90
Coffein	48,51	400,68	47.853,54
Cyazofamid	0,00	0,00	3,95
Cypronidil (WFR nur 28%)			
Desaminometamitron	0,44	43,02	2.094,91
Desmethylchlortoluron	0,00	0,21	70,73
Dichlorprop-P	0,00	0,00	888,81
Diclofenac	1,52	67,14	2.775,22
Difenoconazol	0,00	1,16	50,63
Diflufenican	0,00	0,68	31,82
Dimethachlor	0,00	0,28	4,86
Dimethachlor CGA 354742	0,00	13,58	307,64
Dimethachlor CGA 369873	0,55	7,80	49,13
Dimethenamid-P	0,12	7,32	744,07
Dimethenamid-P-M23	0,00	0,00	18,64
Dimethenamid-P-M27	1,12	28,41	433,80
Dimethoat	0,08	3,70	632,41
Dimethomorph	0,10	10,04	125,44
Dimoxystrobin	0,03	1,02	43,38
Epoxiconazol	0,57	11,10	366,43

Substanz	50 %-Perzentil (Median) [ng/L]	90 %-Perzentil [ng/L]	Maximalwert [ng/L]
Ethofumesat	0,00	14,86	838,96
Fenpropidin (WFR nur 1%)			
Fipronil	0,03	0,25	8,91
Florasulam	0,00	0,76	31,30
Fluazinam	0,00	0,00	0,24
Fludioxonil (WFR nur 59%)			
Flufenacet	0,26	6,55	322,94
Flufenacet ESA	0,00	2,62	50,24
Flufenacet thiadone (AE 1258593)	0,00	0,00	8,95
Flumioxazin MTB APF (WFR nur 61%)			
Fluroxypyr	0,00	1,79	71,13
Flurtamone	0,01	0,96	4,15
Fluxapyroxad	0,46	6,72	109,93
Foramsulfuron	0,00	0,15	93,21
Imidacloprid	0,71	3,93	70,65
Iodosulfuron-methyl	0,00	0,00	5,92
Isoproturon	0,17	2,37	77,25
Isopyrazam	0,00	0,32	435,69
Kresoxim-methyl	0,00	0,00	21,38
Lenacil	0,13	9,34	461,73
MCPA	0,00	26,04	1.309,83
Mecoprop-P	0,33	9,37	2.146,11
Mesostrione	0,00	0,70	101,42
Metamitron	0,37	37,09	6.280,92
Metazachlor	0,16	5,82	1.858,20
Metazachlor BH 479-11	0,15	3,46	100,19
Metazachlor BH 479-12	0,00	0,00	0,00
Metazachlor BH 479-9	0,00	0,00	0,00
Metazachlor-ESA	13,32	356,07	3.098,86

Substanz	50 %-Perzentil (Median) [ng/L]	90 %-Perzentil [ng/L]	Maximalwert [ng/L]
Methiocarb	0,00	0,30	16,16
Methiocarb -Sulfoxid (WFR nur 64%)			
Metolachlor CGA 357704	0,00	0,00	0,00
Metolachlor CGA 368208	0,00	2,94	84,88
Metolachlor NOA 413173	0,00	9,18	121,37
Metolachlor OA	0,00	12,38	418,18
Metolachlor-ESA	3,22	152,48	3.722,22
Metrafenone	0,04	4,31	118,82
Metribuzin	0,00	0,83	337,58
Napropamid	0,00	0,18	15,06
Nicosulfuron (WFR nur 52%)			
Pethoxamid	0,00	1,10	324,05
Picoxystrobin	0,00	0,11	46,81
Pirimicarb	0,00	1,43	212,15
Prochloraz	0,00	0,11	69,29
Propamocarb (WFR nur 2%)			
Propiconazol	0,24	2,67	27,94
Propyzamid	0,11	2,67	70,91
Prosulfocarb	0,00	0,22	111,22
Prosulfuron (WFR=132%)			
Prothioconazole-desthio (AE 1194888)	1,57	22,29	326,15
Pyraclostrobin	0,00	0,00	1,37
Pyroxsulam	0,00	0,73	22,14
Quinmerac	0,00	1,59	175,44
Quinmerac BH 518-2	0,00	0,00	0,00
Quizalofop (free acid)	0,00	0,43	45,39
S-Metolachlor	0,52	17,02	536,69
Spinosad A (WFR nur 8%)			

Substanz	50 %-Perzentil (Median) [ng/L]	90 %-Perzentil [ng/L]	Maximalwert [ng/L]
Spinosad D (WFR nur 10%)			
Spiroxamine (WFR nur 2%)			
Sulcotrione	0,00	0,00	16,19
Tebuconazol	1,49	11,35	143,36
Terbuthylazin	1,19	37,23	1.186,63
Terbuthylazine-desethyl-2-hydroxy (WFR nur 8%)			
Thiacloprid	0,35	6,98	380,36
Thiacloprid amid	0,39	5,64	281,75
Thiamethoxam	0,00	2,54	135,86
Topramezone	0,00	0,44	17,94
Triadimenol	0,00	1,64	252,26
Trifloxistrobin CGA321113 (WFR=181%)			
Trifloxystrobin	0,00	0,00	1,28
Tritosulfuron	0,00	1,75	57,22
Tritosulfuron Metabolit BH 635-2	0,00	0,00	56,06
Σ PSM	41,85	425,71	8.373,91
Σ PSM-Metaboliten	78,42	856,94	10.056,01
Σ Abwasser-Marker	72,31	693,13	48.725,48

A.8 Charakteristika und Konzentrationen der Passivsammler für unpolare Substanzen – Sorb-Stars®

A.8.1 Analytische Bestimmungsgrenze (BG) der unpolaren PSM-Wirkstoffe und abgeschätzte Sammelgrenzwerte der Sorb-Stars® (SS) (für t = 21 Tage und substanzspezifische R_S-Werte bei einer Fließgeschwindigkeit von 11 cm/s).

Substanz	BG (2018) [pg]	SS-Sammelgrenzwert [pg/L]
Aclonifen	25	20
alpha-Cypermethrin 1+2	25	17
Bifenox	5	4,8
Bifenthrin	25	20
Chlorothalonil	5	2,4
Cyfluthrin 1,2,3,4	25	20
Deltamethrin 1+2	25	24
Difenconazol 1+2	10	8
Diflufenican	0,1	0,07
Esfenvalerat	25	20
Etofenprox	10	6,0
Famoxadon	25	17
Fenpropimorph	0,01	0,01
Fenvalerat	25	15
Pendimethalin	0,01	0,02
Permethrin 1+2	25	15
Picolinafen	5	2,2
Prometryn	0,1	0,5
Prosulfocarb	0,1	0,08
Pyrethrin I	1	0,2
Quinoxifen	0,1	0,04
tau-Fluvalinat 1+2	25	60
Tefluthrin	0,01	0,01
Trifloxystrobin	10	7,9

A.8.2 Median, 90 %-Perzentil und Maximalwert der zeitgemittelten Konzentration der unpolaren PSM-Wirkstoffe basierend auf 295 Sorb-Star®-Resultate.

Substanz	50 %-Perzentil (Median) [ng/L]	90 %-Perzentil [ng/L]	Maximalwert [ng/L]
Aclonifen	0,45	2,10	106,32
alpha-Cypermethrin 1+2	0,10	0,46	0,65
Bifenox	0,87	6,37	6,98
Bifenthrin	0,04	0,06	0,22
Chlorothalonil	1,72	7,55	35,45
Cyfluthrin 1,2,3,4	0,07	0,09	0,09
Deltamethrin 1+2	< BG	< BG	< BG
Difenconazol 1+2	0,35	1,65	6,87
Diflufenican	0,63	6,31	51,43
Esfenvalerat	0,44	0,49	0,59
Etofenprox	0,09	0,42	1,05
Famoxadon	0,28	0,28	0,28
Fenpropimorph	0,16	0,60	6,57
Fenvalerat	0,10	0,30	0,39
Pendimethalin	0,71	3,42	199,67
Permethrin 1+2	0,19	1,46	2,01
Picolinafen	0,14	0,39	0,43
Prometryn	1,36	3,76	27,75
Prosulfocarb	0,53	2,16	15,35
Pyrethrin I	< BG	< BG	< BG
Quinoxifen	0,20	0,33	1,11
tau-Fluvalinat 1+2	1,86	7,42	9,20
Tefluthrin	0,05	0,12	0,12
Trifloxystrobin	0,08	0,66	4,19
Σ PSM	2,10	16,64	227,79
Σ Pyrethroide	0,00	0,34	2,01

A.9 Befunde von ausgewählten Insektizid-Wirkstoffen vergleichend für das Beprobungsjahr 2018 und 2019 aus der Target-Analyse

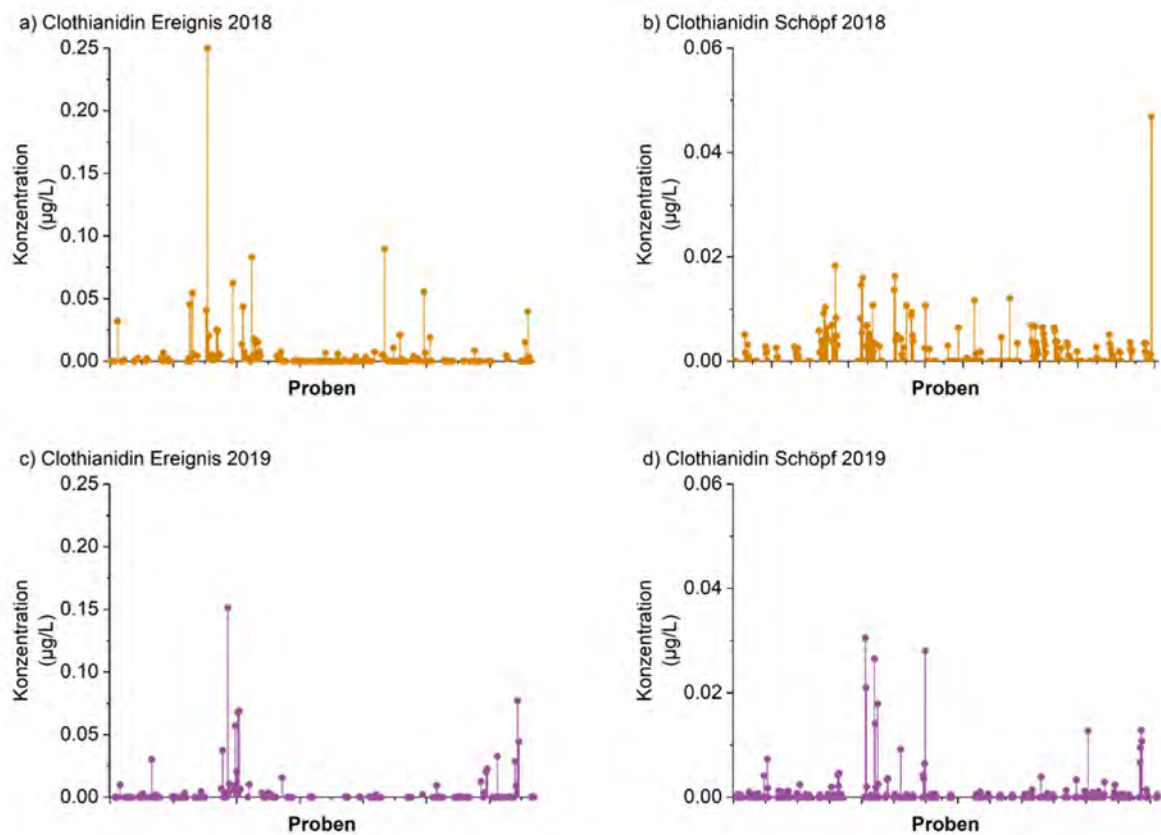
A.9.1 Vergleich zwischen den Probenahmen in 2018 und 2019 für Fipronil.

Substanz	Probe	25 %-Perzentil 2018 (µg/L)	25 %-Perzentil 2019 (µg/L)	Media 2018 (µg/L)	Median 2019 (µg/L)	75 %-Perzentil 2018 (µg/L)	75 %-Perzentil 2019 (µg/L)	Mittelwert 2018 (µg/L)	Mittelwert 2019 (µg/L)
Fipronil	Ereignis	0	0	0	0	3,1E-4	1,1E-4	3,4E-4	5,1E-4
Fipronil	Schöpf	0	0	0	0	0	0	9,6E-4	1,6E-4

A.9.2 Vergleich zwischen den Probenahmen in 2018 und 2019 für die Neonikotinoide Chlothianidin, Imidacloprid und Thiamethoxam.

Substanz	Probe	25 %-Perzentil 2018 (µg/L)	25 %-Perzentil 2019 (µg/L)	Median 2018 (µg/L)	Median 2019 (µg/L)	75 %-Perzentil 2018 (µg/L)	75 %-Perzentil 2019 (µg/L)	Mittelwert 2018 (µg/L)	Mittelwert 2019 (µg/L)
Clothianidin	Ereignis	0	0	1,2E-4	0	0,0039	0,0014	0,0064	0,0055
Imidacloprid	Ereignis	1,4E-4	0	1,5E-3	8,5E-4	0,0037	0,0034	0,0050	0,0046
Thiamethoxam	Ereignis	0	0	0	0	4,5E-4	0	0,015	0,0040
Clothianidin	Schöpf	0	0	0	0	0,0034	4,7E-4	0,0022	0,0010
Imidacloprid	Schöpf	0	0	0	1,6E-4	0	0,0021	7,9E-4	0,012
Thiamethoxam	Schöpf	0	0	0	0	0	0	5,8E-4	0,0024

A.9.3 Clothianidinkonzentrationen in den ereignisbasierten Proben für a) 2018 und c) 2019 und der Schöpfproben für b) 2018 und d) 2019.



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

A.10 Ergebnisse der Screening-Analyse: Die fünf Substanzen, welche für die jeweilige Substanzklasse die höchste Toxizität in den Schöpfproben sowie ein Vorkommen in mindestens 10 % der Proben aufweisen.

Substanzklasse	Substanz	Vorkommen in den Schöpfproben [%]	Konzentration Median [µg/L]	Toxizität TUmedian	Toxizität TUmax
Screening-PSM	Thiacloprid	41,4	0,0022	-2,7	-0,5
	Picoxystrobin	12,8	0,0046	-3,7	-2,5
	Dimoxystrobin	14,5	0,0056	-3,8	-2,8
	Clothianidin	42,1	0,0034	-3,9	-2,8
	Imidacloprid	21,2	0,0009	-4,0	-2,2
Pharmazeutika	Valsartan	36,4	0,0839	-3,9	-2,3
	Metformin	45,1	0,1210	-5,1	-3,4
	N-Formyl-4-aminoantipyrine	28,6	0,0391	-5,4	-3,5

Substanzklasse	Substanz	Vorkommen in den Schöpfproben [%]	Konzentration Median [µg/L]	Toxizität TUmedian	Toxizität TUmax
	N-Acetyl-4-aminoantipyrine	40,1	0,0384	-5,4	-3,1
	Metoprolol acid	21,5	0,0442	-5,4	-4,4
Biozide	Fipronil	21,5	0,0006	-2,9	-0,9
	DEET	33,7	0,0339	-6,3	-3,1
	Icaridin	23,2	0,0272	-6,6	-3,6
Plastikzusätze	Tri(butoxyethyl)phosphate	24,9	0,0204	-5,7	-3,3
Gummizusätze	2-Benzothiazolesulfonic acid	52,2	0,0480	-6,8	-5,4
Nahrungsmittel	Daidzein	11,4	0,0037	-7,0	-5,5
	Genistein	10,8	0,0034	-7,3	-6,4
Industrie	P-Toluenesulfonamide	12,1	0,0295	-6,4	-4,9
	Melamine	25,3	0,2053	-7,0	-5,8
	Bisphenol S	11,4	0,0015	-7,9	-6,6
	Tetraglyme	10,8	0,0040	-8,6	-5,6

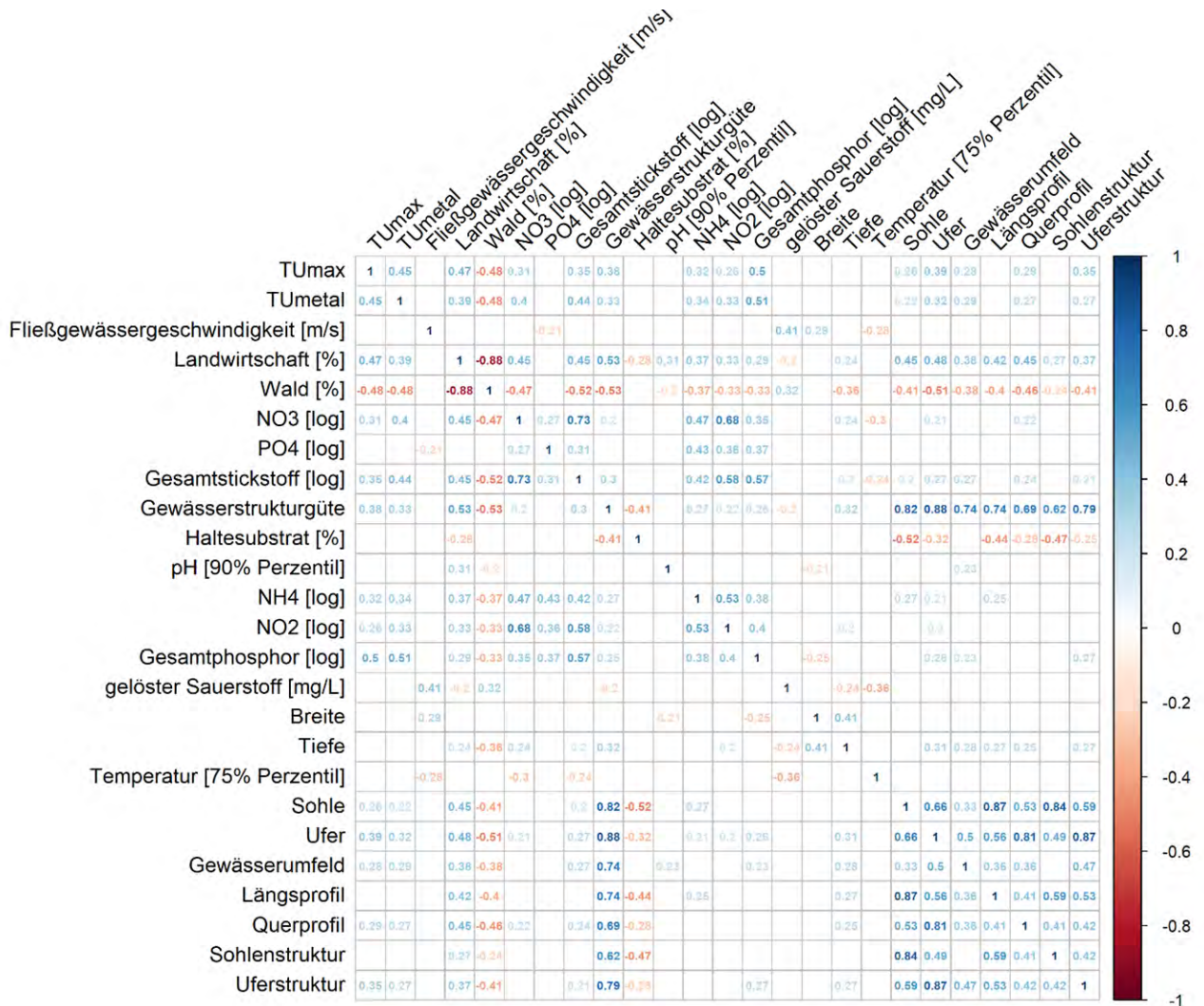
A.11 Statistische Analyse der biologischen Indizes anhand der Makroinvertebraten-Gemeinschaft

A.11.1 Die in die multiple Regression jedes biologischen Endpunktes eingeflossenen Parameter sind mit einem Kreuz (x) gekennzeichnet. Parameter, die nicht in die multiple Korrelation eingeflossen sind, haben entweder in der linearen Korrelation keinen Zusammenhang ergeben oder interkorrelieren mit $r > 0,5$ mit einem anderen Parameter, der in der multiplen Regression integriert wurde.

In die multiple Regression eingeflossene vorsortierte signifikante Parameter	SPEAR _{pesticides}	EPT%	SI	FI	Ökologische Zustandsklasse nach WRRRL
TU _{max}	x	x	x	x	x
Gewässerstrukturgüte	x	x	x	x	x
Temperatur [75 %-Perzentil]	/	/	/	/	/
Gelöster Sauerstoff [25 %-Perzentil]	x	x	x	/	x

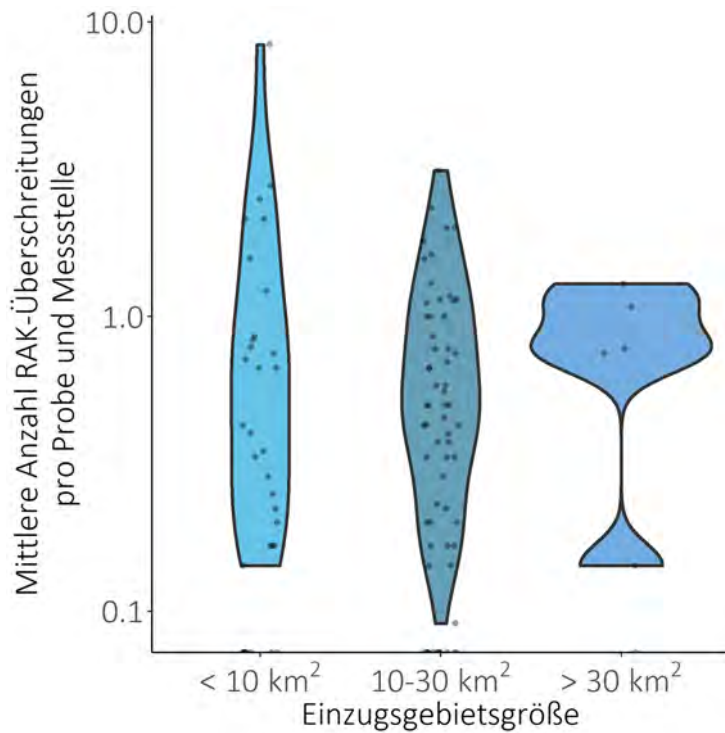
In die multiple Regression eingeflossene vorsortierte signifikante Parameter	SPEAR _{pesticides}	EPT%	SI	FI	Ökologische Zustandsklasse nach WRRRL
PO ₄ -P [max]	/	/	/	/	/
NO ₂ -N [max]	/	/	/	/	/
NO ₃ [max]	/	/	/	/	/
NH ₄ -N [max]	x	x	x	/	/
TN [max]	x	x	x	x	x
TP [max]	x	x	x	x	x
pH [90 %-Perzentil]	/	/	x	/	/
Haltesubstrat [Anteil an Messstelle]	x	x	x	/	/
Fließgeschwindigkeit [geometrisches Mittel]	x	x	x	/	X

A.11.2 Die Korrelationsmatrix zeigt die Interkorrelation der untersuchten Parameter. Der angegebene Wert (blau = positiver Zusammenhand, rot = negativer Zusammenhang) stellt das Bestimmtheitsmaß r dar. Je höher der Wert desto stärker interkorrelieren die Parameter. Übersteigt der r-Wert 0,5 wurde einer der Parameter in der multiplen Korrelation nicht berücksichtigt.



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

A.12 Vergleich der mittleren RAK-Überschreitungen pro Probe und landwirtschaftlicher Messstelle (> 20 % landwirtschaftlicher Anteil) verschiedener Einzugsgebietsgrößen. Es zeigten sich keine signifikanten Unterschiede.



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