

Untersuchung des Eintrags und des Verhaltens von Pflanzenschutzmitteln, ihren bekannten und unbekannten Transformationsprodukten sowie von weiteren Spurenstoffen in ausgewählten hessischen Fließgewässern



Untersuchung des Eintrags und des Verhaltens von Pflanzenschutzmitteln, ihren bekannten und unbekannten Transformationsprodukten sowie von weiteren Spurenstoffen in ausge- wählten hessischen Fließgewässern

Wiesbaden, 2026

Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie

Impressum

Untersuchung des Eintrags und des Verhaltens von Pflanzenschutzmitteln, ihren bekannten und unbekannten Transformationsprodukten sowie von weiteren Spurenstoffen in ausgewählten hessischen Fließgewässern

Redaktion: Bundesanstalt für Gewässerkunde:
Nina Hermes, Arne Wick

Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie:
Charlotte Franck, Jens Mayer, Holger Martin

Technische Universität Darmstadt:
Marcel Reusing, Holger Lutze, Christoph Schüth

Layout: HLNUG

Titelbild: © Jens Mayer / HLNUG

Herausgeber, © und Vertrieb:

Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie
Postfach 3209, 65022 Wiesbaden

Telefon: 0611 6939-111

E-Mail: vertrieb@hlnug.hessen.de

Social Media

LinkedIn: [linkedin.com/company/hlnug](https://www.linkedin.com/company/hlnug)

Instagram: @hlnug_hessen

YouTube: @HLNUG_Hessen

www.hlnug.de

Diese Studie wurde mit finanzieller Unterstützung des Hessischen Ministeriums für Landwirtschaft und Umwelt, Weinbau, Forsten, Jagd und Heimat im Rahmen der „Kooperationsvereinbarung Landwirtschaft und Naturschutz“ durchgeführt.

Inhalt

Vorwort	5
1 Einleitung	6
2 Material und Methoden	8
2.1 Standortauswahl	8
2.1.1 Geographische Lage und allgemeine Beschreibung	8
2.1.2 Hydrogeologie der Projektregion	12
2.2 Feldmethoden	13
2.2.1 Probenahme	13
2.2.2 Wasserstandsmessung zur Erhebung von Begleitdaten	15
2.3 Analytische Methoden und Messgeräte	16
2.3.1 Target-Analytik	16
2.3.2 Non-Target-Screening	17
2.4 Statistische Methoden	19
2.4.1 Verarbeitung mit Metadaten der Wasserstände	19
2.4.2 Datenauswertung aus der Analytik	20
2.5 Methoden der Abbauversuche	23
2.5.1 Photoabbau	23
2.5.2 Bodensäulen	24
3 Ergebnisse und Diskussion	25
3.1 Charakterisierung der Messstellen mittels Non-Target-Screening	25
3.2 Allgemeine und vergleichende Einordnung der erhobenen Daten	31
3.2.1 Abgleich zwischen Target-Daten und Non-Target-Daten	31
3.2.2 Abgleich zwischen Target-Daten im Projekt und hessenweiten Target-Daten	32
3.3 Örtliche und zeitliche Variabilität von Pestiziden	34
3.3.1 Quantitative Messwerte und Betrachtung von Toxic Units	34
3.3.2 Qualitative Messwerte an den Messstellen HB, KA, RB und WB	47
3.3.3 Schnittmenge zwischen Rosbach und Kläranlage	53
3.4 Abbauverhalten	57
3.4.1 Photoabbau	57
3.4.2 Bodensäulen	60
3.5 Identifizierung neuer Wirkstoffe, Metaboliten oder TPs	64
4 Schlussfolgerungen und Ausblick	68
Literaturverzeichnis	70
Abkürzungsverzeichnis	74
Anhang	75

Vorwort



Liebe Leserin,
lieber Leser,

sauberes Wasser ist von großer Bedeutung – für uns Menschen genauso wie für die Umwelt, Pflanzen und Tiere. Daher ist die gezielte Erfassung

von Verunreinigungen ein wichtiges Instrument, um frühzeitig Handlungsbedarfe zu erkennen und bereits durchgeführte Maßnahmen regelmäßig zu evaluieren, denn eine gute Datengrundlage ist immer die Voraussetzung für fundierte Entscheidungen.

Die Qualität von Fließgewässern wird von einer Vielzahl an anthropogenen Einflüssen mitbestimmt. Hierzu zählen Stoffeinträge, bauliche Veränderungen oder Wasserentnahmen. Die chemische Verunreinigung gehört dabei zu den größten Risikofaktoren in Bezug auf den Biodiversitätsverlust. Diese Verunreinigung zu minimieren ist somit eine entscheidende Aufgabe im Umwelt- und Ressourcenschutz. Eine relevante Stoffgruppe in der chemischen Betrachtung von Fließgewässern sind Pestizidwirkstoffe und ihre Metaboliten oder Transformationsprodukte. Es handelt sich dabei um hochwirksame Substanzen, die gezielt angewendet werden, um Schadorganismen oder Krankheitsüberträger zu bekämpfen. Wenn diese Substanzen in aquatische Ökosysteme gelangen, können sie die dort lebenden Arten und ihre Funktionen beeinträchtigen.

Das Land Hessen hat 2021 mit der „Kooperationsvereinbarung Landwirtschaft und Naturschutz“ einen wichtigen Grundstein für gemeinsame Zielvereinbarungen in diesem Bereich gelegt. Mit Verbänden aus

Landwirtschaft und Naturschutz wurde vereinbart, dass der Einsatz von Pflanzenschutzmitteln bis 2030 um 30 % sinken soll. Dies wurde mit der Herausgabe des Pestizidreduktionsplans erneut bestätigt sowie durch Handlungsfelder und Maßnahmen konkretisiert. Dieses Ziel beinhaltet die Verbesserung der chemischen Gewässerqualität. Unter dem Abschnitt „Faktenbasiert entscheiden – Erfolge messen“ wurde in der Kooperationsvereinbarung daher auch die Notwendigkeit eines Pflanzenschutzmittel-Monitorings in Fließgewässern festgehalten.

In der Routineüberwachung zur Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) werden bereits seit vielen Jahren Messwerte auf der Basis von Stichproben erhoben. Diese Daten sind mit einigen Unsicherheiten behaftet. Das liegt vor allem an der zeitlich hochdynamischen Eintragungssituation, die für Stoffe aus der Gruppe der Pestizide charakteristisch ist. Daher galt es zunächst, den aktuellen Zustand möglichst gut zu erfassen und somit die Ausgangslage genauer zu beschreiben. Im Anschluss kann darauf aufbauend die weitere Entwicklung besser verfolgt werden. Die Umsetzung dieses Vorhabens wurde als gemeinsames Projekt zwischen HLNUG, TU Darmstadt und BfG durchgeführt. In einer Projektregion wurde in den Jahren 2023 und 2024 der Ist-Zustand mit verschiedenen methodischen Ansätzen erfasst. Die Ergebnisse dieser Phase sind im vorliegenden Bericht beschrieben.

Ich wünsche Ihnen eine interessante und aufschlussreiche Lektüre!

A handwritten signature in black ink that reads "Thomas Schmid". The script is fluid and cursive, with the first letters of the first and last names being capitalized and prominent.

Prof. Dr. Thomas Schmid
Präsident des Hessischen Landesamtes für Naturschutz,
Umwelt und Geologie

1 Einleitung

Die Gruppe der Pestizide umfasst viele verschiedene Stoffe und Anwendungsfelder. Innerhalb dieser Gruppe werden daher zwei wichtige Bereiche voneinander unterschieden. Bei der Anwendung an Kulturpflanzen wird in der Regel von Pflanzenschutzmitteln (PSM) gesprochen. Dieselben Wirkstoffe können aber auch im Bausektor, als Holzschutzmittel oder in der Schädlingsbekämpfung verwendet werden. In diesen Fällen handelt es sich um Biozide, die anderen rechtlichen Regularien unterliegen. In der chemischen Überwachung von Fließgewässern gehören Pestizide zu den Spurenstoffen. Dabei handelt es sich um Stoffe, die in der Regel im Bereich von Nano- bis Mikrogramm pro Liter vorkommen. Auch in diesen geringen Konzentrationen können Pestizide aufgrund ihrer hohen Wirksamkeit bereits negative Effekte auf aquatische Ökosysteme haben (PETERS et al., 2013). Neben Pestiziden zählen z. B. auch Arzneimittel oder Haushaltschemikalien zu den Spurenstoffen. Sie werden häufig in gemeinsamen Messprogrammen untersucht, da sie mit gleichen oder ähnlichen analytischen Methoden erfasst werden können.

Mehr als 250 PSM-Wirkstoffe sind in Deutschland zugelassen, die in verschiedenen Produktmischungen erworben werden können. Auf Basis der aktuell gültigen Oberflächengewässerverordnung (OGewV) muss nur eine vergleichsweise geringe Zahl an PSM routinemäßig in Gewässern untersucht werden.

Dabei kommen sogenannte Target-Methoden in der Analytik zum Einsatz, die über vorausgewählte Referenzstandards entwickelt werden. Für neu zugelassene PSM müssen die Methoden zunächst mit großem Aufwand erweitert oder sogar neu erstellt werden, ohne zu wissen, ob die neuen Substanzen im Untersuchungsgebiet von Relevanz sind. Zudem sind die Target-Methoden hinsichtlich der maximal umfassten Substanzen limitiert. Die Anwendung des sogenannten Non-Target-Screenings (NTS) bietet in diesem Fall eine vielversprechende Ergänzung. Mit diesen Verfahren können nicht nur ausgewählte Stoffe, sondern sämtliche organische Substanzen in einer Probe erfasst werden, die grundsätzlich mit dem eingesetzten Analyseverfahren (Flüssigkeitschromatographie gekoppelt an Flugzeitmassenspektrometrie) detektierbar sind. Die gemessenen Daten können automatisiert auf den Nachweis von PSM hin untersucht werden, indem eine Datenbank für die entsprechenden Substanzen angelegt und mit den gemessenen Daten abgeglichen wird. Auch bisher unbekannte Substanzen, wie Transformationsprodukte (TPs), werden detektiert und können im Anschluss identifiziert werden. Bestehende Datensätze können zudem auch retrospektiv auf das Vorhandensein einer neuen Substanz hin analysiert werden. Ein Nachteil des NTS ist aber, dass in erster Linie qualitative Nachweise erbracht werden können. Zwar können die Konzentrationen in den Proben abgeschätzt

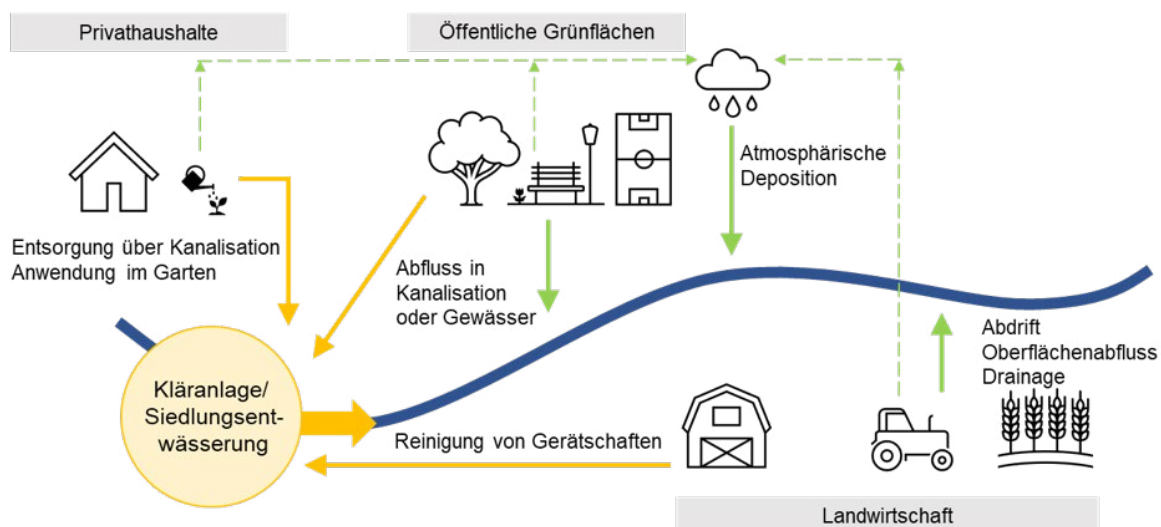


Abb. 1: Eintragspfade von Pflanzenschutzmitteln (PSM) in Oberflächengewässer (FRANCK, 2022).
 Eintragspfade, in Grün: diffuser Eintrag, in Gelb: punktueller Eintrag.

werden, für eine genaue und valide Quantifizierung müssen allerdings Target-Messungen erfolgen.

Neben der Analytik bringt auch die Probenahme für die Stoffgruppe der Pestizide Herausforderungen mit sich. Dies hängt mit den vielfältigen Eintragspfaden und ihrer hohen Dynamik zusammen. Grundsätzlich lassen sich Pestizideinträge in Fließgewässer in diffuse Quellen und Punktquellen unterscheiden. Bei PSM zählen zu den diffusen Quellen z. B. Verluste direkt bei der Applikation (Transport durch die Luft) und Einträge über Drainagen oder Oberflächenabfluss in Folge von Starkregenereignissen. Punktquellen beschreiben hingegen eine lokal definierte Quelle und umfassen Kläranlageneinleitungen sowie Mischwasserentlastungen (MWE) und Regenwasserentlastungen (RWE). Diese können zum Beispiel bei der unsachgemäßen Reinigung von Spritzgeräten ebenfalls relevant für den Eintrag von PSM sein. Hier gelangen die Stoffe mit dem Waschwasser in die Kanalisation, was durch die Reinigung auf dem Feld vermieden werden kann. Die Pfade für PSM werden zusammenfassend in Abbildung 1 gezeigt. Bei Bioziden sind im Wesentlichen Punktquellen entscheidend.

Belastungen mit Pestiziden treten häufig als Konzentrationsspitzen kurzzeitig und hoch auf, was eine Erfassung der Situation erschwert. Grund dafür sind die

örtlich und zeitlich begrenzten Anwendungen sowie der starke Zusammenhang mit Niederschlägen. Daher ist es notwendig, das bereits durch das HLNUG durchgeführte Monitoring weiter auszubauen und zusätzliche Probenahmen durchzuführen (neben den Überwachungserfordernissen der OGewV in Bezug auf PSM), um die vielfältigen Fragestellungen zu adressieren und schlussendlich auch die Reduktion von PSM-Wirkstoffen in den Gewässern nachweisen zu können. Neben dem Fokus auf PSM sind auch Biozide und sogenannte Abwassertracer (Spurenstoffe, die über kommunale Kläranlagen eingetragen werden) einzubeziehen. Sie können bei der Aufklärung von Eintragspfaden unterstützen, um zum Beispiel den Einfluss von Mischwasser zu markieren. Grundsätzlich sind bei allen Anwendungsbereichen aber nicht nur die Wirkstoffe selbst, sondern auch ihre Metaboliten und TP häufig in Fließgewässern nachweisbar. Als Metaboliten werden Abbauprodukte bezeichnet, die durch Prozesse in einem Organismus entstehen und von diesem ausgeschieden werden. TP können hingegen in der Umwelt auch über andere Mechanismen (wie z. B. Photoabbau) gebildet werden. Viele Produkte können allerdings nicht ausschließlich einem Pfad zugeordnet werden. In diesem Bericht wird als Überbegriff für alle Pfade daher die Bezeichnung TP verwendet.

2 Material und Methoden

2.1 Standortauswahl

2.1.1 Geographische Lage und allgemeine Beschreibung

Für die Untersuchungen im Rahmen des Projekts wurden verschiedene Gebiete in Hessen ausgewählt. Die bestehenden Wissenslücken im Bereich der Pestizidbelastung von Fließgewässern sollten in dem Konzept der Beprobung abgebildet werden. Daher wurde zum einen eine intensiv überwachte Projektregion definiert, die sich auf die lokalen Gegebenheiten fokussiert. Zum anderen wurden Routinemessstellen aus der Überwachung nach OGewV ausgewählt, deren chemische Qualität erstmalig in diesem hohen Umfang erfasst werden konnte. Dies gilt insbesondere für die Ergänzung durch das NTS, zum Teil aber auch für die Target-Analytik. Die Lage der Gebiete in Hessen ist in der Karte in Abbildung 2 dargestellt.

Die Projektregion dient dazu, zeitlich möglichst hoch aufgelöste Messdaten zu erzeugen. Auf diese Weise ist die reale Belastungssituation besser erfasst als in den sonst üblichen monatlichen Stichproben. Die vorhandenen Randbedingungen an den Gewässern

sollen außerdem Rückschlüsse auf relevante Faktoren für den Eintrag von Pflanzenschutzmitteln zulassen. Vor diesem Hintergrund wurde ein Gebiet in der Wetterau ausgewählt, das die Kriterien der landwirtschaftlichen Prägung, der Zugänglichkeit und der Vielfalt von Einflussfaktoren erfüllt. Es handelt sich um kleine Fließgewässer, die zum Einzugsgebiet der Nidda gehören. Alle fließen durch eine größere, gemeinsam bewirtschaftete Fläche und sind in verschiedener Ausprägung von Punktquellen beeinflusst. Der Vergleich der Dynamik in den benachbarten Gewässern kann dabei helfen, dominante Eintragspfade in der Region zu identifizieren. Der Heitzhoferbach, der Rosbach und der Straßbach sind eigene Oberflächenwasserkörper (OWK) und wurden zum Teil bereits in der Vergangenheit auf Pestizide untersucht. Der Weinbach ist formal nicht eigenständig abgegrenzt, sondern gehört zum OWK Nidda/Bad Vilbel. Er wird daher einzeln nicht routinemäßig vom HLNUG für chemische Analysen beprobt. Die wichtigsten Kennwerte sind in Tabelle 1 zusammengefasst, eine umfangreichere Übersicht der Stammdaten zu den Messstellen befindet sich im Anhang (A1).

Tab. 1: Daten zu den Einzugsgebieten der Messstellen in der Projektregion in Bezug auf vorhandene Punktquellen und die Landnutzung (Angaben in Prozent).

Name	Einflüsse durch Punktquellen	Anteil Wald	Anteil Grünland	Anteil Acker/Sonderkultur	Anteil Siedlung/Verkehr
Heitzhoferbach (HB)	Mischwasser Regenwasser	23,2	8,5	59,0	9,3
Weinbach (WB)	keine (nur Kleinkläranlage)	3,6	8,4	77,0	10,2
Rosbach (RB)	Kläranlage Mischwasser Regenwasser	25,1	11,6	43,7	18,9
Straßbach (SB)	keine	33,8	4,2	40,5	21,1

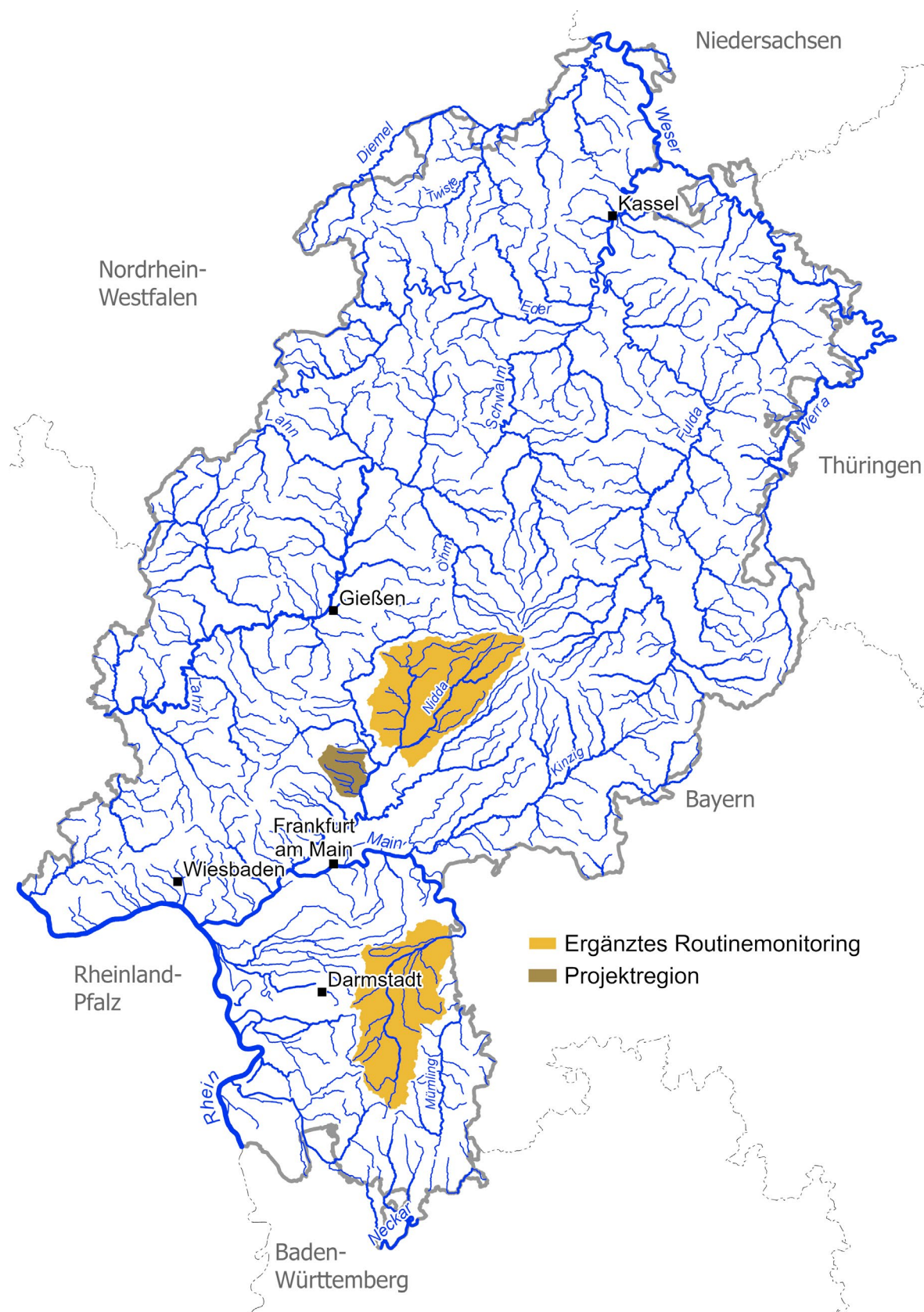


Abb. 2: Übersichtskarte der untersuchten Regionen im Rahmen des Projekts. Datengrundlage Hintergrund: GeoBasis-DE / BKG 2013, Darstellung durch HLNUG.

Die Lage der Gewässer und der genutzten Messstellen kann der Karte in Abbildung 3 entnommen werden. Da der Straßbach im ersten Messjahr (2023) überwiegend kein Wasser geführt hat, wurde er im Jahr 2024 nicht erneut in die Untersuchungen aufgenommen. Stattdessen wurde der Ablauf der Kläranlage Rosbach (KA) parallel beprobt. Somit konnte der Anteil von Einträgen aus dem Abwasser bestimmt werden.

Der Schwerpunkt des Projekts lag auf den speziell dafür durchgeführten Probenahmen und Analysen in der ausgewählten Region. Die zusätzliche Beprobung an einigen Routinemessstellen ergänzte diese und konnte zur Erkennung räumlicher Zusammenhänge auf einer größeren Skala genutzt werden. Innerhalb eines Einzugsgebiets wird sichtbar, welche Substanzen oder Substanzgruppen in welchen Bereichen in das Gesamtsystem eingetragen werden. Ein solches, vollständiges Gesamtbild einer Region wurde im Rahmen dieses Projekts erstmalig erzeugt, da in einigen Wasserkörpern bisher keine Analysen auf Spurenstoffe durchgeführt wurden. Im Jahr 2023 wurde hierfür das Gebiet der Gersprenz und im Jahr 2024 der obere Teil der Nidda ausgewählt.

Die Gersprenz und ihre Nebengewässer bilden ein überschaubares, abgeschlossenes Einzugsgebiet.

Dieses ist in 13 hessische OWKs eingeteilt. Die Landnutzung variiert stark zwischen den verschiedenen Teilgebieten. Während besonders im Oberlauf zum Teil noch größere Waldgebiete (Odenwald) am Gewässer liegen, sind einige Abschnitte auch stark landwirtschaftlich geprägt. Den höchsten Anteil an landwirtschaftlicher Fläche hat der OWK Gersprenz/Reinheim (DEHE_2476.2, Messstelle 231) mit 62 %. Es gibt Wasserkörper mit und ohne Kläranlageneinleitungen. Misch- oder Regenwasserentlastungen sind hingegen überall vorhanden. Eine Gesamtübersicht der Stammdaten kann wie für die Projektregion ebenfalls im Anhang (A1) eingesehen werden. Ein Teil der Wasserkörper wird bereits regelmäßig auf Spurenstoffe untersucht. Hier liegen Vergleichsdaten mehrerer Jahre vor. Abbildung 4 zeigt in Rot umrahmt alle OWK, die zum Einzugsgebiet der Gersprenz gehören und in das Projekt eingebunden waren.

Die zugehörigen repräsentativen Messstellen der Flächen wurden im Jahr 2023 alle durch das HLNUG für die reguläre Probennahme angefahren. Dies erfolgt ein Mal im Monat. Dabei konnten zusätzliche Proben für die Target-Analytik bei der TU Darmstadt (TUD) und das NTS bei der Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG) abgefüllt werden. Acht Wasserkörper des Einzugsgebiets gehörten im Jahr 2023 auch zum

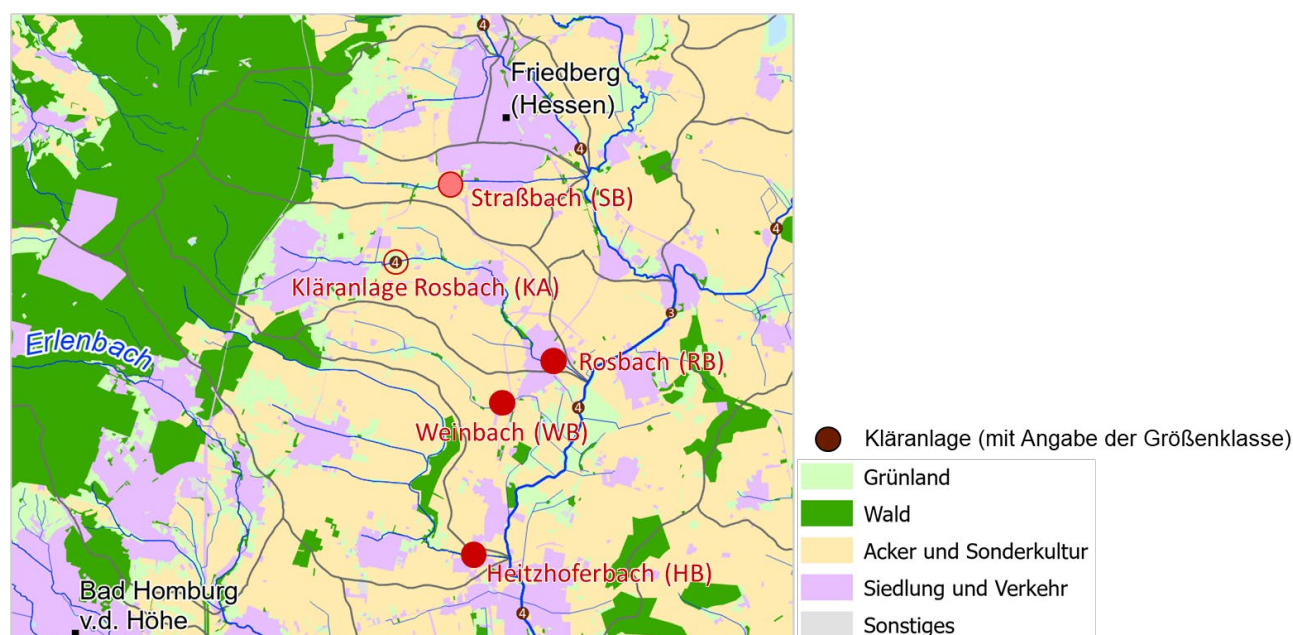


Abb. 3: Lage der Messstellen in der Projektregion in der Wetterau. Datengrundlage Hintergrund: GeoBasis-DE / BKG 2013, Darstellung durch HLNUG.

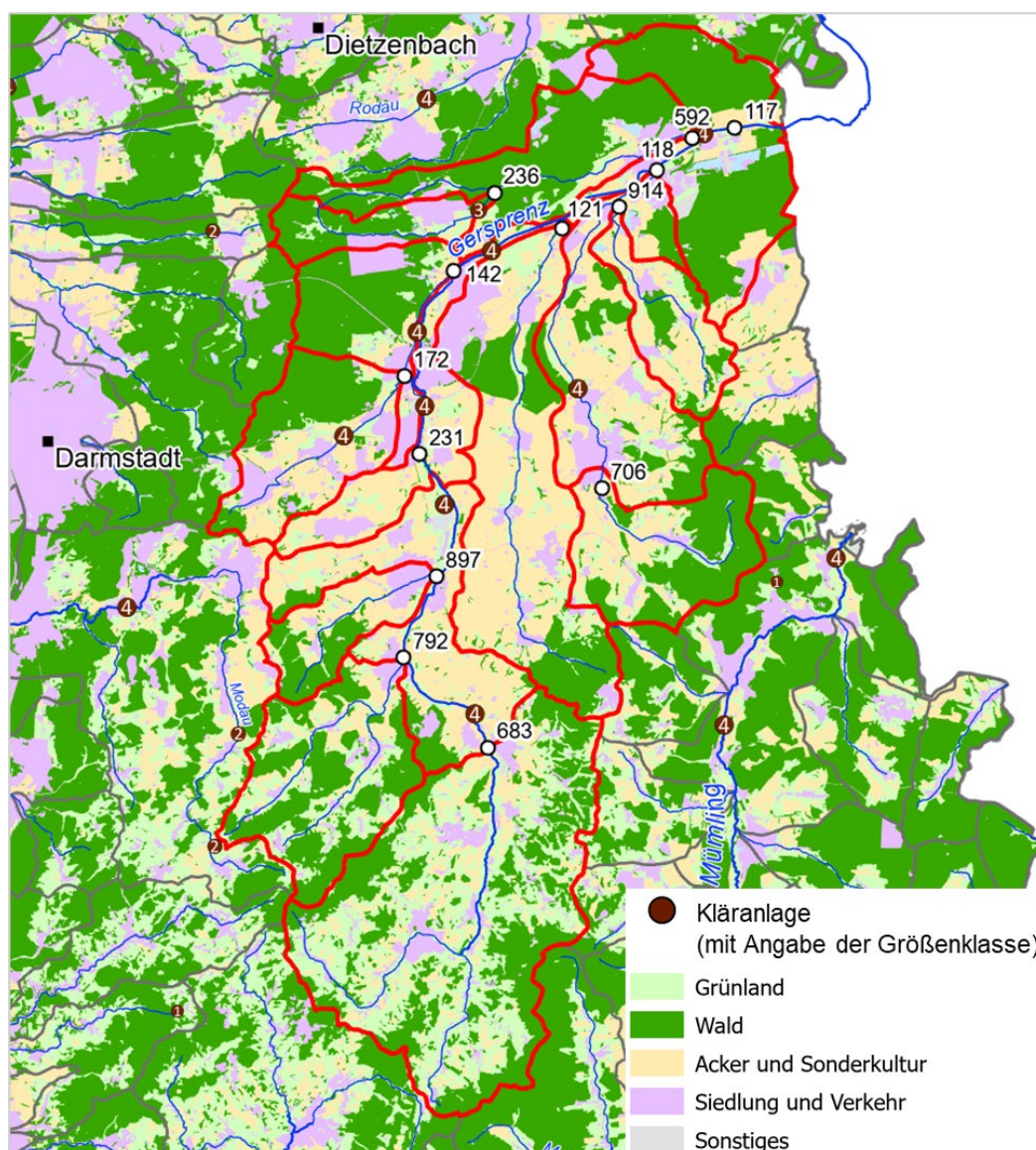


Abb. 4: Wasserkörper und zugehörige Messstellen (mit ID gekennzeichnet), die im Rahmen des ergänzten Routinemonitorings im Jahr 2023 untersucht wurden. Datengrundlage Hintergrund: GeoBasis-DE / BKG 2013, Darstellung durch HLNUG.

Spurenstoffe-Messprogramm des HLNUG. Sie wurden daher extern auf eine umfangreiche Stoffliste hin analysiert. Die Ergebnisse dieser Analysen konnten zur gegenseitigen Validierung der Methodik genutzt werden.

Der obere Bereich der Nidda (vor dem Zusammenfließen mit der Wetter) ist ein weiteres Teileinzugsgebiet, das in das Projekt aufgenommen wurde (Abbildung 5). Es ist in 12 OWKs eingeteilt. Diese bündeln die Einträge, die oberhalb der Projektregion an der Nidda stattfinden.

Die landwirtschaftliche Prägung nimmt mit der Fließstrecke der Nidda stark zu. Den höchsten Anteil an landwirtschaftlicher Fläche hat der OWK Sommerbach – Ortenberggraben (DEHE_248278.1, Messstelle 169) mit 84,2%. Es gibt Wasserkörper mit und ohne Kläranlageneinleitungen sowie mit und ohne Regenwasserentlastungen. Mischwasserentlastungen sind hingegen überall vorhanden. Ein Teil der Wasserkörper wurde auch hier in der Vergangenheit bereits regelmäßig auf Spurenstoffe untersucht. Drei Wasserkörper des Einzugsgebiets gehörten im Jahr 2024 zum Spurenstoffe-Messprogramm des HLNUG und lieferten somit wieder Vergleichsdaten.

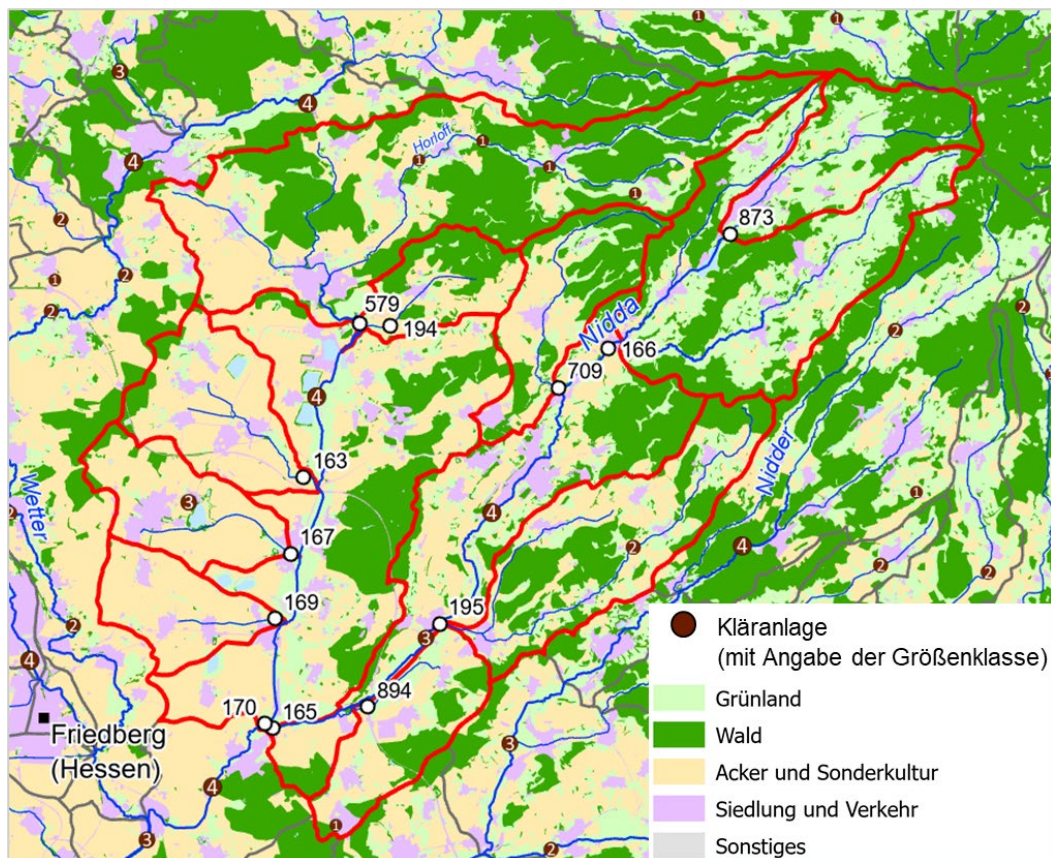


Abb. 5: Wasserkörper und zugehörige Messstellen (mit ID gekennzeichnet), die im Rahmen des ergänzten Routinemonitorings im Jahr 2024 untersucht wurden. Datengrundlage Hintergrund: GeoBasis-DE/BKG 2013, Darstellung durch HLNUG.

2.1.2 Hydrogeologie der Projektregion

Die hydrogeologischen Betrachtungen der Projektregion beziehen sich größtenteils auf die beim HLNUG verfügbaren Schriften:

- Grundwasser in Hessen, Heft 4: Hydrogeologie von Hessen – Taunus und Idsteiner Senke (2023)
- Geol. Jb. Hessen 130: Beschreibung der hydrogeologischen Teilräume von Hessen gemäß EU-Wasserrahmenrichtlinie, Wiesbaden (2003)
- Erläuterungen zu den Geologischen Karten von Hessen GK 5618, 5717, 5718

sowie auf Daten des Fachinformationssystem Grundwasser- und Trinkwasserschutz Hessen (GruSchu).

Die Projektregion liegt in der Wetterau zwischen Friedberg im Norden und Bad Homburg im Süden und wird im Westen vom Vordertaunus sowie im Osten von der Nidda begrenzt. Sie ist ein Teilsenkungsbereich der Hessischen Senke. Hydrogeologisch wird sie dem „Hydrogeologischen Teilraum 03202 (Wetterau)“ zugeordnet.

Im Westen der Projektregion wirkt der Taunushauptkamm als Wasserscheide und der Vordertaunus entwässert über eine Vielzahl von Bächen und Flüssen nach Süden zur Nidda hin. Der Hauptabfluss in der Projektregion wird durch den Erlenbach im Süden und durch die Usa im Norden generiert. Die Hauptquelle des Erlenbachs liegt dabei unweit des Großen Feldbergs. Die Usa entspringt im Hochtaunuskreis

zwischen Rod am Berg und Ansbach. Die im Rahmen der Untersuchungen beprobten Bäche Heitzhoferbach, Weinbach, Rosbach und Straßbach entspringen am Rand des Vordertaunus, zwischen Erlenbach und Usa, und entwässern direkt in die Nidda (Heitzhoferbach, Weinbach, Rosbach) oder über die Wetter in die Nidda (Straßbach). Die Einzugsgebiete sind 28 km² (Heitzhoferbach), 22 km² (Weinbach), 24 km² (Rosbach) und 13 km² (Straßbach) groß. Die Einzugsgebiete sind stark landwirtschaftlich geprägt.

Allgemein sind die Sedimente in der Wetterau durch quartäre, fluviatile Lockergesteine mit geringer bis mittlerer hydraulischer Durchlässigkeit und silikatischer Gesteinsbeschaffenheit geprägt. Sie überlagern mächtige, tertiären Lockergesteine mit geringer bis mittlerer hydraulischer Durchlässigkeit. Diese limnisch-fluviatilen Sande und Kiese bzw. Tone bilden die für das Tertiär der Wetterau typische Schichtfolge. Die Mächtigkeit der tertiären Schichten beträgt in der Regel einige 10er Meter bis über 100 m.

Das Quartär stellt i. d. R. das oberste Grundwasserstockwerk dar. Innerhalb der tertiären Schichtenfolge sind zumeist mehrere Grundwasserstockwerke ausgebildet, deren Mächtigkeit und Tiefenlage stark variieren kann und die in der Regel gespannt sind. Die quartären und tertiären Grundwasserleiter weisen eine mittlere Ergiebigkeit auf. Die Schutzfunktion der Grundwasserüberdeckung ist mittel bis hoch.

An den NW-SO verlaufenden Störungszonen am Taunusrand können hochmineralisierte Wässer aus tieferen tertiären Grundwasserstockwerken aufsteigen, etwa in Bad Homburg. Auch im Bereich des Bad Vilbeler-Horstes steigt hochmineralisiertes Grund-

wasser aus dem Kluftsystem des Rotliegend auf.

Die für die Untersuchungen relevanten quartären Grundwasserleiter sind zumeist ungespannt und haben in den Tallagen in der Regel geringe Flurabstände von weniger als 1 m bis zu mehreren Metern. In Abhängigkeit von der Morphologie können die Flurabstände auch einige 10er Meter erreichen.

Die untersuchten Fließgewässer sind ausnahmslos als Vorfluter wirksam und werden sowohl durch Oberflächenabfluss als auch durch Grundwasser der quartären Lockergesteine gespeist.

In und im Umfeld der Projektregion sind einige Wasserschutzgebiete (WSG) ausgewiesen, so etwa die WSG Karben Petterweil (440-078), Ober-Erlenbach (434-072), Burgholzhausen (434-011), Rosbach (440-052), Unteres Niddatal (440-061) und Bad Vilbel (440-058). Darüber hinaus sind auch Heilquellenschutzgebiete (HQS) ausgewiesen, etwa bei Bad Homburg (434-060), Bad Nauheim (440-084) oder Bad Vilbel (440-086).

Die Relevanz der Untersuchungen in der Projektregion wird durch die Vielzahl an Wasserschutzgebieten und Heilquellenschutzgebieten bei gleichzeitig starker landwirtschaftlicher Nutzung der Region und in der Regel geringen Grundwasserflurabständen deutlich. Aus hydrogeologischer Sicht sind insbesondere die Wechselwirkungen zwischen den Oberflächengewässern und dem oberen quartären Grundwasserleiter relevant, da morphologisch auch influente Bedingungen, also die Infiltration von Oberflächenwasser in das Grundwasser, auftreten können.

2.2 Feldmethoden

2.2.1 Probenahme

Im landesweiten Monitoring muss eine hohe Anzahl von Probenahmemessstellen abgedeckt werden. Die Probenahme in der Routine wird daher als monatliche Stichprobe durchgeführt, da nur so der Umfang

in der Fläche umsetzbar ist. Diese Proben werden händisch mit einem Schöpfer entnommen und dann in Gebinde aus dunklem Glas abgefüllt. Die Entnahme von Stichproben ermöglicht immer nur eine aktuelle Momentaufnahme der Situation. Mischproben decken hingegen einen größeren Zeitraum ab und

repräsentieren diesen dann in seiner Gesamtheit. Bei einer sehr langen Zeitdauer, in der die Einzelproben für die Mischprobe genommen werden, besteht immer die Gefahr, dass ein kurzes Eintragsereignis mit hohen bis sehr hohen Konzentrationen verdünnt wird. Aus diesem Grund wurden 24 h-Mischproben als favorisierte Methode für die Projektregion gewählt, die einen Tag vollständig erfassen und nicht zu hohe Verdünnungen erzeugen. Hierfür sind automatische Probenehmer (in diesem Fall MAXX TP5C) notwendig. Dabei wird ein Schlauch im Gewässer befestigt, über den in regelmäßigen Abständen eine Teilprobe angesaugt und in Sammelbehälter aus Glas gefüllt wird. Die Geräte verfügen zudem über ein Kühlsystem, dass die Temperatur bis zur Abholung auf 4 °C hält. Abbildung 6 zeigt den Aufbau exemplarisch an der Messstelle am Rosbach.

Im ersten Messjahr (2023) fanden die Probenahmen von April bis Oktober statt. Es konnte dabei noch nicht an allen Standorten ein automatischer Probenehmer installiert werden. Daher war zum Teil der Rückgriff auf Stichproben notwendig. Im Jahr 2024

waren alle Messstellen von Messbeginn an mit den notwendigen Geräten ausgerüstet. Hier kam es nur vereinzelt bei technischen Ausfällen zur Entnahme von Stichproben als Ersatz. Auch von der Kläranlage Rosbach wurden 24 h-Mischproben bereitgestellt. Die Beprobung wurde von März bis August durchgeführt. Im Regelfall fand an allen Messstellen der Projektregion eine wöchentliche Probenahme statt. Im Sommer 2023 wurde aus Kapazitätsgründen zwischenzeitlich auf ein Intervall von 14 Tagen gewechselt.

Insgesamt wurden im Projektzeitraum über 300 Proben genommen und untersucht (Abbildung 7). Der Großteil der Proben stammte aus der Projektregion (Messstellen HB, KA, RB und WB). Wie bereits beschrieben musste die Probenahme an der Messstelle SB vorzeitig abgebrochen werden. Aus dem landesweiten Monitoring wurden insgesamt 24 Messstellen mit in das Projekt einbezogen. Für den Großteil dieser Messstellen (Ausnahmen: Messstellen 121 und 194) lagen sechs bis sieben Proben vor.



Abb. 6: Foto der Messstelle am Rosbach (RB) mit einem automatischen Probenehmer. © HLNUG

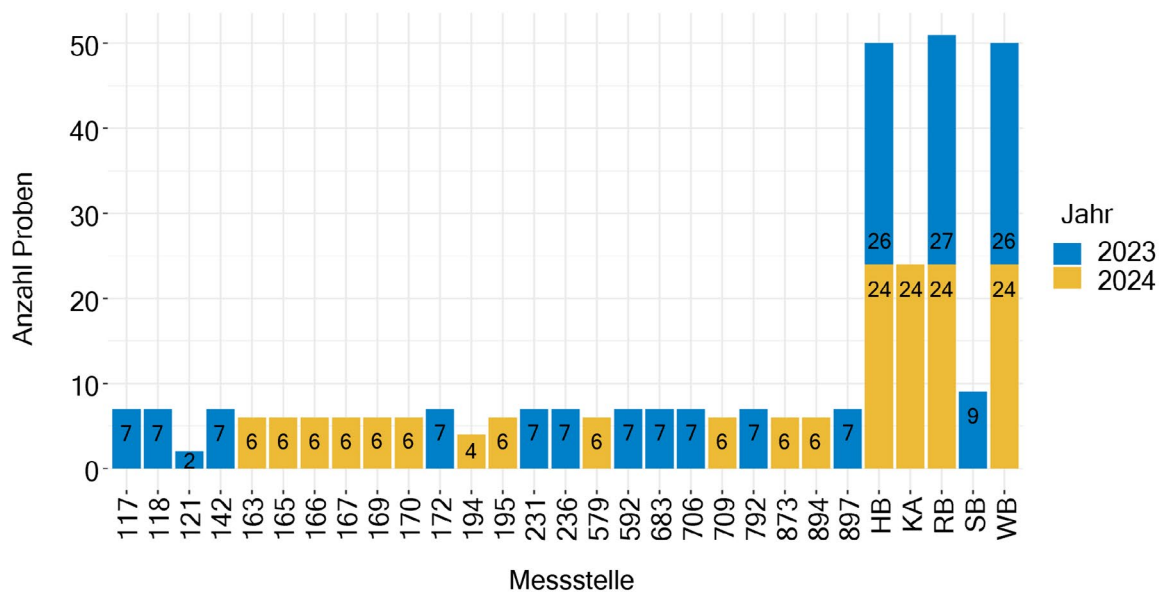


Abb. 7: Anzahl Proben je Messstelle in den Jahren 2023 und 2024.

2.2.2 Wasserstandsmessung zur Erhebung von Begleitdaten

Zum Messen der Wasserstände im Jahr 2024 in den drei Bächen Heitzhoferbach, Weinbach und Rosbach kam die HOBO-Ware-Sensortechnologie zum Einsatz, um kontinuierlich präzise Daten zu erfassen. In jedem dieser Bäche wurde ein Sensor direkt im Wasser installiert. Der Sensor wurde an einer Edelstahlgewindestange befestigt, die zur Fixierung ca. 1 m tief ins Bachbett eingebracht wurde. Der Wassersensor zeichnete in fünf-Minuten-Intervallen Druck- und Temperaturdaten auf, was eine detaillierte Überwachung der Schwankungen des Wasserstands über die gesamte Messdauer ermöglichte.

Zusätzlich wurde an jedem Bach ein zweiter Sensor am Ufer installiert. Dieser Sensor war in einem belüfteten Rohr circa 30 cm im Boden versenkt, um den Atmosphärendruck zu messen. Die Messung des Luftdrucks spielt eine entscheidende Rolle, da der Wassersensor Druckdaten aufzeichnet, die durch den Umgebungsdruck beeinflusst werden. Um die tatsächlichen Veränderungen des Wasserstands korrekt zu berechnen, wird der atmosphärische Druck als Referenzwert benötigt, um den Einfluss des wechselnden Luftdrucks auf die Messungen zu kompensieren.

Da die Messwerte von Druck und Temperatur unmittelbar durch den Luftdruck und die Wassertemperatur beeinflusst werden, wurden vor und nach dem Auslesen der Sensordaten manuelle Wasserstandsmessungen durchgeführt. Diese manuellen Messungen dienten als Randbedingungen und ermöglichten es, die Sensordaten in der HOBO-Ware-Software korrekt zu verarbeiten und eventuelle Abweichungen oder Kalibrierungsfehler zu erkennen. Die manuelle Erfassung des Wasserstands an verschiedenen Stellen entlang des Bachs gab wichtige Vergleichswerte, um die Kalibrierung der Sensoren zu validieren und die Messdaten entsprechend anzupassen.

Aufgrund des limitierten Speicherplatzes mussten die Drucksensoren in Abständen von höchstens 70 Tagen ausgelesen werden. Während dieser Zeit wurden die Sensordaten kontinuierlich aufgezeichnet. Nach Ablauf dieser Frist mussten die Sensoren ausgelesen und ihre Daten in die HOBO-Ware-Software übertragen werden, um die gewonnenen Informationen weiterzuverarbeiten und auszuwerten. Diese softwareseitige Verarbeitung ermöglichte eine detaillierte Analyse der Wasserstandsschwankungen und half, Zusammenhänge zwischen den gemessenen Daten und möglichen Umwelteinflüssen zu erkennen.

2.3 Analytische Methoden und Messgeräte

2.3.1 Target-Analytik

Die Target-Analytik wurde mittels Flüssigchromatographie (LC) gekoppelt an Massenspektrometrie (MS) durchgeführt. Für die LCMS/MS-Analyse wurde ein Agilent 6470 Triple Quad LC/MS-System verwendet. Für die Chromatographie wurde ein Agilent 1260 Infinity II System mit einer Agilent Poroshell 120 (EC-C18 2,7 µm) Säule mit einer 150 mm langen Trennsäule und einem Innendurchmesser von 3 mm verwendet. Als Software wurde Agilents „MassHunter Data Acquisition“ zur Steuerung der Hardware und „MassHunter Optimizer“ für die MS/MS-Optimierung verwendet. Darüber hinaus wurden „MassHunter Offline Method Editor“ zur Durchführung von Änderungen an der chromatographischen Methode, „MassHunter Offline Worklist Editor“ zur Erstellung von Arbeitslisten für Probenchargen und „QQQ Quantitative Analysis“ zur Kalibrierung und Quantifizierung eingesetzt.

Die für diese Arbeit verwendeten Standards wurden als Salze oder als gelöste Salze geliefert (meist Acetonitril, einige Methanol, einmal Ethylenacetat). Die als Salze vorliegenden Standards für die LCMS-Optimierung wurden auf einer Waage mit einer Konzentration von 10 mg/l eingewogen. Danach wurde eine Verdünnung auf genau 1 mg/l hergestellt, wobei der Verdünnungsfaktor auf der genauen Konzentration der ersten Stammlösung basierte. Für die Waage wurden im Hinblick auf die Messabweichung von 0,00002 g nur vier Nachkommastellen als robust angesehen. Die in einem Lösungsmittel vorliegenden Standards wurden in 10 ml-Kolben auf 1 mg/l verdünnt.

Für die Flüssigchromatographie wurde für die Zusammensetzung der Laufmittel ein Gradient verwendet, bei dem die Zusammensetzung der mobilen Phase während der Analyse schrittweise verändert wird, um eine bessere Trennung der Komponenten zu erzielen. Der Einsatz eines Gradienten ermöglicht eine gezielte Anpassung der Trennbedingungen, um die Auftrennung von Verbindungen mit unterschiedlichen Polaritäten oder anderen Eigenschaften zu optimieren. Die für das System verwendeten Laufmittel waren Wasser (A) und Acetonitril (B) in LCMS-Qualität. Beiden wurde 0,1 % Ameisensäure zugesetzt, um den pH-Wert zu senken. Der Gradient für die 27 Minuten lange Methode verläuft entsprechend Tabelle 2.

Die Auswertemethode nutzt die folgenden Einstellungen für die Ionenquelle:

- Gastemperatur (°C):
300 °C
- Gasfluss (l/min):
11 l/min
- Nebulizer (psi):
35 psi
- Sheath Gas Temperatur (°C):
350 °C
- Sheath Gas Fluss (l/min):
12 l/min
- Capillary Voltage positiv und negativ (V):
2 500 V
- Nozzle Voltage positiv und negativ (V):
1 000 V

Tab. 2: Gradient der Flüssigchromatographie (LC) für die Target-Analytik.

Zeit in min	Wasseranteil in %	Acetonitrilanteil in %	Laufmitteldurchfluss in ml/min
00:00	95	5	0,500
02:00	95	5	0,500
03:00	75	25	0,500
09:00	50	50	0,500
13:50	25	75	0,500
14:00	10	90	0,500
20:00	10	90	0,500
20:01	95	5	0,500
27:00	95	5	0,500

Für die Quantifizierung des LCMS/MS-Systems wurde in Acetonitril eine Mischung aus allen Schadstoff-Standards angesetzt mit einer Konzentration von 20 µg/l. Diese wurde zu verschiedenen Anteilen mit LCMS-Wasser verdünnt, um eine logarithmische Kalibrationsreihe von 0,001 µg/l bis 10 µg/l herzustellen, die 13 verschiedene Konzentrationen umfasst.

Alle Proben wurden jeweils unverdünnt zweimal vorbereitet. Einmal wurde die Probe ohne weitere Aufbereitung in eine LCMS-Phiole gefüllt und einmal wurde je 1 ml in einer Phiole mit 50 µl einer Dotierungslösung mit der Konzentration 2 µg/l versetzt. Dies dient dem Ziel, Matrixeffekte überprüfen zu können. Die Ergebnisse und Wiederfindungsraten inklusive Streuung der Spiking-Versuche können im Anhang (A2) betrachtet werden. Dort ist außerdem die Bestimmungsgrenze (BG) für jeden Stoff angegeben.

Die Auswertung der gesammelten Daten erfolgte mittels der Software „QQQ Quantitative Analysis“. Hier wurde unter Zuhilfenahme der Kalibrierstandards eine Kalibrationskurve erstellt und zur Quantifizierung der einzelnen Proben verwendet. Die BGs wurden dadurch festgelegt, dass das S/N („signal-to-noise-ratio“) über 10 liegt. Lag S/N zwischen 3 und 10, wurde der Wert als nicht quantifizierbar, aber detektierbar eingestuft. Im Rahmen dieses Berichts findet eine Beschränkung auf die quantifizierbaren Werte statt. Für die Kalibrationskurve wurden die niedrigeren Konzentrationen stärker gewichtet ($1/x$), um systematische Abweichungen im niedrigen Kalibrationsbereich zu vermeiden.

Die erhaltenen Daten aus QQQ wurden anschließend in Excel ausgewertet. Dabei wurden speziell auch Blindwerte betrachtet, welche aus Messungen des LCMS-zertifizierten Wassers und Messdurchläu-

fen ohne Injektion einer Probe stammen. Das teilweise Vorfinden von Blindwerten hat dazu geführt, dass Werte im Nanogramm-pro-Liter-Bereich für die jeweiligen Messdurchläufe abgezogen wurden. Nur wenn der erhaltene Wert die BG übersteigt, wurde eine Quantifizierung für den Stoff angegeben.

2.3.2 Non-Target-Screening

2.3.2.1 Messung der Proben

Das Non-Target-Screening wurde mittels Flüssigchromatographie (LC)-hochauflösender Massenspektrometrie (HRMS) durchgeführt (NÜRENBERG et al., 2015). Dafür wurde eine LC-Anlage bestehend aus einer binären und einer quaternären Pumpe, Autosampler und Säulenofen (Agilent 1200 Series) an ein Flugzeitmassenspektrometer (Sciex 6600 TripleTOF) mittels einer Elektrospray (ESI)-Quelle gekoppelt.

Die chromatographische Trennung erfolgte mit einer Agilent Zorbax Eclipse Plus C18 Narrow Bore Säule (2,1 x 150 mm; 3,5 µm) im Gradientenmodus. Als Laufmittel wurden (A) MilliQ+0,1 % HCOOH und (B) ACN + 0,1 % HCOOH verwendet. Der Gradient wurde folgendermaßen programmiert: 0–1 min: 2 % B; 2 min: 20 % B; 14,5–20 min: 98 % B; 20,1–27 min: 2 % B; die Gesamtlaufzeit war 27 min. Der Fluss des Laufmittels betrug 300 µl/min und es wurden 100 µl Probe direkt, d. h. ohne vorherige Anreicherung, injiziert. Je Probe erfolgten zwei Messungen, jeweils eine bei positiver und negativer Ionisierung. Die MS-Konfiguration ist in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tab. 3: Konfiguration der Massenspektrometrie (MS) im Non-Target-Screening.

Parameter	Einstellungen
MS ¹	Accumulation time = 0,2 s Cycle time = 0,6 s Scan range = 100–1 200 Da
MS ²	Accumulation time = 0,05 s Scan range = 30–1200 Da Collision energy setting = 40 V Collision energy spread setting = 15 V
Ionenauswahl für MS ²	Trigger threshold = 100 cps max. ions per cycle = 8 dynamic exclusion = 3 s

Die Proben der Oberflächengewässer wurden unverdünnt gemessen. Die Proben der Kläranlage Rosbach wurden 1:1 mit Reinstwasser verdünnt. Allen Proben wurde vor der Analyse ein Mix aus drei isotoopenmarkierten Standards (IS) zugegeben (Tabelle 4).

Über Kontrollkarten für Intensität, spektrale Peakbreite, Stabilität der Retentionszeit, chromatographische Peakbreite und Massengenauigkeit der internen Standards wurde messtäglich die Qualität der Messung überprüft.

Tab. 4: Im Non-Target-Screening verwendete isotoopenmarkierte Standards zur Qualitätskontrolle der Analytik.

Name	Summenformel	Konz. in µg/l	RT in min	m/z pos. ESI [neg. ESI] in Da
Bezafibrat-d4	$C_{19}H_{16}^2H_4ClNO_4$	1,0	10,9	366,1405 [364,1259]
Olmesartansäure-d6	$C_{24}H_{20}^2H_6N_6O_3$	0,5	7,3	453,2516 [451,2370]
Iopromid-d3	$C_{18}H_{21}^2H_3I_3N_3O_8$	2,0	4,7	794,8959 [792,8813]

2.3.2.2 Datenvorbereitung

Die Vorbereitung der Daten aus dem NTS, das sog. Pre-processing, erfolgte in der Programmiersprache R. An der BfG wurde dazu ein Programm-Skript entwickelt (DIETRICH, WICK & TERNES, 2021), das jederzeit einsehbar ist. Über eine Nutzeroberfläche können die einzelnen Prozessierungsschritte automatisiert durchgeführt werden.

A) **Konvertierung der Messdaten:** Für die Bearbeitung in der Software R mussten die an dem LC-QToF-MS aufgenommenen Daten zunächst in ein offenes Format (mzXML) konvertiert werden. Dies erfolgte im MSConvert-GUI der Software ProteoWizard (V 3.0.10235).

B) **Peakpicking (& Komponentisierung):** Im Peakpicking wurden die einzelnen Massenspektren je Probe extrahiert und Signale (Peaks) erkannt. Es ergaben sich je Probe sog. Feature-Listen (MÜLLER et al., 2011), wobei ein Feature die individuelle Kombination aus exakter Masse, Retentionszeit (RT), Intensität und ggf. MS²-Spektrum ist. Dabei stellt nicht jedes Feature eine individuelle Substanz dar. Im NTS werden auch Isotopologe und Addukte erfasst, die separat als Features in den Listen auftauchen. Während der Komponentisierung wurden die zusammengehörigen Features einer Substanz anhand des Massenunterschieds, der Retentionszeit und der Peakform zusammen

gruppiert (KÖPPE et al., 2020). Beim Peakpicking kann es durch den automatisierten Algorithmus zur Erkennung von Peaks kommen, die bei manueller Kontrolle nicht als solche wahrnehmbar sind (Falsch-Positive). Dies ist z. B. der Fall, wenn ein Peak durch elektronisches Rauschen erzeugt wird. Gleichmaßen können teilweise echte Peaks nicht als solche erkannt werden (Falsch-Negativ), wenn beispielsweise die eingegebenen Parameter zu Peakbreite etc. nicht eingehalten werden. Der verwendete Algorithmus weist maximale Falsch-Positiv- und Falsch-Negativ-Raten von 20 % bei der in dieser Studie zur Prozessierung genutzten Mindestintensität von 1 auf (DIETRICH, WICK & TERNES, 2021).

C) **Alignment:** Durch das sog. Alignment wurden die Feature-Listen der einzelnen Proben über die gesamte Probenserie hinweg zusammengefasst. Dies erfolgte über vorgegebene Toleranzen für die MS¹-Daten und die Retentionszeit.

D) **Normalisierung und Blankabzug:** Zum Ausgleich messtäglicher Schwankungen in den Intensitäten wurden alle Werte auf Bezafibrat-d4 normiert. Des Weiteren wurde eine Blank-Korrektur durchgeführt. Überschreitet die Intensität eines Features in einer Probe die im Blank um das zehnfache, wurde das Feature nicht gelöscht.

E) **Anwendung von Datenfiltern:** Zur Reduzierung der Datenmenge wurden zwei Datenfilter angewendet: (i) es wurden nur die Features be-

halten, die in mindestens zwei Proben vorkamen und (ii) es wurden nur die Features behalten, die die höchste Intensität in ihrer Komponente (in der Regel das $[M+H]^+$ -Addukt) aufwiesen.

- F) **Annotierung:** Im Anschluss an die allgemeine Prozessierung wurde die Annotierung durchgeführt. Diese ist in der Nutzeroberfläche integriert

und wird auf die Daten der erzeugten Alignment-Liste nach Anwendung des Blankabzugs und der Filter angewendet. Nach Durchführung der Annotierung wurde manuell die Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den in der Spektrenbibliothek hinterlegten Daten überprüft.

Tab. 5: Eingestellte Parameter zum Pre-Processing der Non-Target-Daten.

Parameter	Wert
Peakpicking	
Massenbereich	100–1 000 Da (step size 0,02 Da)
Retentionszeitbereich	2,2–20 min
Mindestintensität	1 count (für Blanks 0,1 count)
S/N	2
Alignment	
m/z Toleranz	5 mDa
Retentionszeit Toleranz	40 s
Blankabzug	
Blank Faktor	10
Anwendung Filter	
Löschen der Features, die in weniger als n Proben detektiert wurden	n = 2
Löschen der Features, die nicht die höchste Intensität in der Komponente haben	–
Annotierung	
MS ¹ Toleranz	10 mDa
Retentionszeit Toleranz	2 min
MS ² Toleranz	30 mDa

2.4 Statistische Methoden

2.4.1 Verarbeitung mit Meta-daten der Wasserstände

Die Daten der Logger zur Erhebung der Wasserstände an den Messstellen HB, WB und RB wurden in R eingelesen und mittels der Funktion *summarise_by_*

time aus dem Paket *timetk* zu täglichen Mittelwerts-Daten aggregiert. Es erfolgte ein Abgleich mit den Daten der Probenahmen, um die zu der Zeit vorliegenden Wasserstände zu erhalten und für die weitere Datenauswertung zu nutzen. Sie sind für alle Messstellen in Abbildung 8 dargestellt.

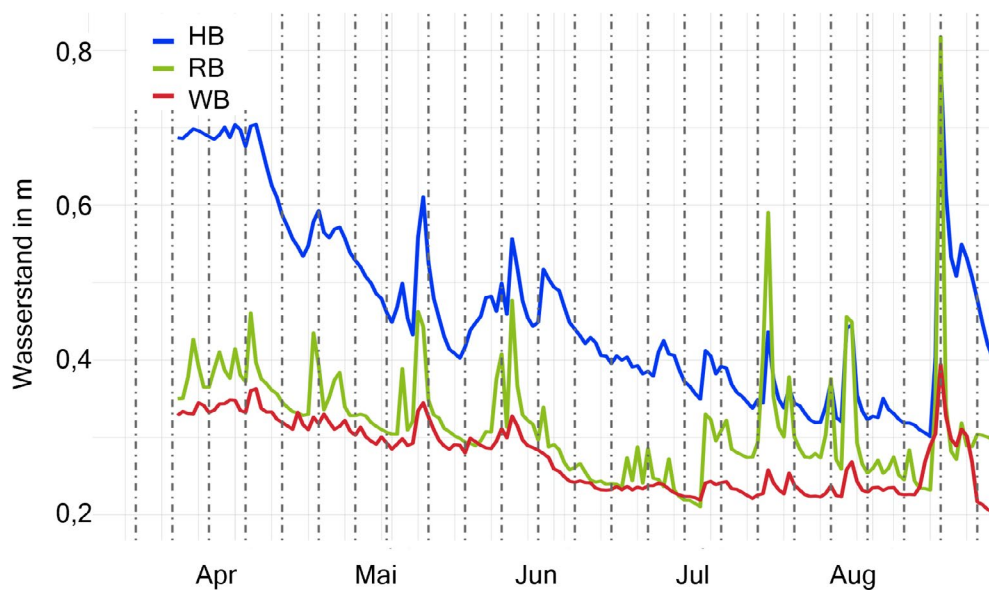


Abb. 8: Wasserstände an den Messstellen HB, RB und WB. Vertikale gestrichelte Linien markieren die Probenahmetage.

2.4.2 Datenauswertung aus der Analytik

2.4.2.1 Charakterisierung der Messstellen

Die Charakterisierung der Messstellen erfolgte anhand folgender Parameter:

- Anzahl annotierter Substanzen Gesamt und je Substanzklasse: Dazu wird ermittelt wie viele Substanzen mindestens einmal an einer Messstelle detektiert wurden.
- Mittlere Intensitäten der annotierten Substanzen insgesamt und je Substanzklasse: Je Messstelle wird für jede annotierte Substanz der Mittelwert der Intensitäten berechnet und anschließend der Mittelwert für die gesamte Substanzgruppe je Messstelle ermittelt.
- Anzahl aller detektierten Features: Je Messstelle wird die Anzahl der Features ermittelt, die in mindestens einer Probe detektiert wurden.
- Mittlere Intensität aller detektierten Features: Je Messstelle wird für jedes Feature der Mittelwert der Intensität gebildet und anschließend der Mittelwert für alle Features je Messstelle.

Um die unterschiedlichen Ionisierbarkeiten der Substanzen auszugleichen, wurde vor der Ermittlung der Mittelwerte eine Min-Max-Normierung für jedes detektierte Feature und jede annotierte Substanz durchgeführt. Das heißt, die umgerechneten Intensitätswerte bewegen sich für jedes Feature und jede Substanz im Bereich zwischen 0 bis 1.

Die Ergebnisse zu Anzahl und mittlerer Intensität wurden in der Diskussion den Angaben zum Abwasseranteil und zur Landnutzung gegenübergestellt, um einen Zusammenhang zu prüfen. Des Weiteren wurde für die Proben aus dem Jahr 2024 an den Messstellen HB, WB und RB die mittlere Intensität je Tag der Pestizide ermittelt und mit den Wasserständen abgeglichen, um Rückschlüsse auf den Einfluss von Regenereignissen zu ziehen.

2.4.2.2 Abgleich zwischen der Target-Methode und der Non-Target-Methode

Der Abgleich zwischen der Target- und der Non-Target-Methode fand bezogen auf die Anzahl der detektierten Substanzen statt. Die Target-Methode umfasste 59 Substanzen zur quantitativen Bestimmung. Alle Substanzen sind auch in der Spektrenbibliothek der BfG vorhanden und konnten somit, falls über

NTS detektiert, annotiert werden. In einem ersten Schritt wurde geprüft, wie viele dieser 59 Substanzen von beiden Laboren, nur von einem oder nur mittels der Target-Analytik der TUD detektiert wurden. Berücksichtigt wurden dabei bei der TUD alle Substanzen, die oberhalb der Nachweisgrenze (NG) detektiert wurden. Für die nur mittels Target-Methode gefundenen Substanzen fand eine Unterteilung statt in Substanzen mit Konzentrationen oberhalb der BG (nur_TUD_BG) und unterhalb der BG (nur_TUD_NG).

2.4.2.3 Abgleich zwischen Target-Daten im Projekt und hessenweiten Target-Daten

Die Ansatzpunkte für die Einordnung im Vergleich zu den landesweiten Ergebnissen im hessischen Monitoring sind das auftretende Stoffinventar und die Verteilung der Konzentrationen. Es wurde ausschließlich das Messjahr 2023 verwendet, da nur hier zum Zeitpunkt der Auswertung vollständige und plausibilisierte Daten aus dem Routine-Monitoring vorlagen.

In einem übergreifenden Ansatz wurde die Verteilung der Messergebnisse auf verschiedene Konzentrationsbereiche betrachtet. So konnte die dominierende Gruppe identifiziert und zwischen den Datensätzen verglichen werden. Nur Messwerte oberhalb der BG wurden berücksichtigt. Beim Vergleich von stoffbezogenen Befundlagen haben die jeweiligen BGs einen maßgeblichen Einfluss. Datensätze aus verschiedenen Laboren können somit nicht direkt miteinander verglichen werden. Eine Anpassung an die bestehenden Unterschiede ist z. B. die Annahme der höheren BG als untere Grenze. Es wurde also nicht die Anzahl der Befunde, sondern die Anzahl von Messwerten oberhalb dieses Werts (BG-Maximum) verglichen. Für die Konzentrationen, die mit der höchsten BG erfasst wurden, ist das Ergebnis identisch.

2.4.2.4 Quantitative Betrachtung der Pestizide und ihrer Relevanz

Die Datendichte unterscheidet sich sowohl örtlich als auch zeitlich stark zwischen der Projektregion und

den Routinemessstellen. Daher erfolgten die Auswertung und Darstellung der Target-Daten separat. In beiden Bereichen werden die Befunde anhand der Konzentrationen und anhand der Toxizität gemeinsam diskutiert. Dabei wird in Bezug auf die Stoffgruppen insbesondere auf die Unterschiede zwischen PSM und Bioziden sowie zwischen Wirkstoffen und TPs eingegangen.

Es wird an verschiedenen Stellen die mittlere Konzentration pro Jahr und Messstelle gegenübergestellt, um Belastungen miteinander zu vergleichen. Da auf dieselbe Weise auch die Betrachtung der Toxizität erfolgt, wurde für die Berechnungen in der Target-Analytik aus Kontinuitätsgründen grundsätzlich ein konservativer Ansatz gewählt. Dieses Verfahren rechnet Messungen unterhalb der BG mit null ein, was demnach auch für Werte gilt, deren tatsächliche (aber nicht bekannte) Konzentration zwischen null und der BG liegt. Das sorgt dafür, dass der Mittelwert gesenkt und somit potenziell die tatsächliche Gewässerbelastung unterschätzt wird. Es werden dadurch jedoch nur gemessene Werte mit eingerechnet.

2.4.2.5 Berechnung von Toxic Units

Pestizide beeinflussen nach dem Eintrag in Fließgewässer die dort lebenden Arten und Ökosysteme. Es können unterschiedliche Effekte in Bezug auf die Physiologie, Aktivität und Diversität von Nicht-Zielorganismen auftreten (BRÜHL & ZALLER, 2019). Das Maß der Toxizität wird häufig durch Untersuchungen im Labor beschrieben. Dabei werden repräsentative Arten mit der Substanz in Kontakt gebracht. Als Kenngröße können Konzentrationswerte abgeleitet werden, die bei 50 % der Population eine messbare Wirkung verursachen (EC50). Es sind dabei Endpunkte wie Mortalität, Wachstum, Verhalten oder Reproduktion möglich (ROHR et al., 2016).

In realen Ökosystemen kommen neben den direkten Effekten weitere Auswirkungen hinzu. Eine toxische Wirkung auf Pflanzen kann zum Beispiel zu einem Nahrungsmangel für herbivore Insekten führen und somit indirekt auch zu einer Minimierung der Populationsstärke solcher Arten (BRÜHL & ZALLER, 2019). Zudem sind die Organismen im Freiland nicht einzelnen Stoffen, sondern stets Gemischen ausgesetzt. Die eintretende Wirkung durch solche Mischtoxizitäten

kann bis zu dreimal höher liegen als für die jeweils einzelnen Stoffe (WEISNER et al., 2021). Diese Umstände können dazu führen, dass real vorliegende Toxizitäten unterschätzt werden. Dennoch ermöglicht die Nutzung der beschriebenen Kennzahlen eine erste Relevanzabschätzung.

Die Auswertung der erhobenen Konzentrationen wird daher neben der Darstellung der reinen Messwerte mit Toxic Units (TU) umgesetzt. Die Eignung des TU hierfür wurde in vielen Veröffentlichungen gezeigt (LIESS & VON DER OHE, 2005; FINCKH et al., 2022; LIESS et al., 2022). Konzentrationsangaben allein können keine Aussage über die Bedeutung für Ökosysteme treffen. Der TU-Wert setzt sie für einen Wirkstoff i in Beziehung zu EC50-Daten für möglichst sensitive Spezies (SPRAGUE, 1970). Analog zum allgemeinen Umgang mit den Daten der Target-Analytik führt ein Messwert unterhalb der BG zu einem TU_i von null. Somit wird nur die mindestens vorliegende Belastung abgebildet und die Toxizität potenziell unterschätzt.

$$TU_i = \frac{c_i}{EC_{50,i}}$$

Die Darstellung des TU erfolgt häufig auf einer logarithmischen Skala. Ein Wert von 0 ist dann die Konzentration, die exakt dem zugehörigen EC50 entspricht. Ein Wert von -2 ist um den Faktor 100 kleiner als der EC50. Eine ökologisch weniger relevante Konzentration liegt bei einem log TU unterhalb von -4 vor (LIESS et al., 2022). Ausgehend vom TU für Einzelstoffe können weitere Auswertungen vorgenommen werden wie zum Beispiel der Maximalwert zur Identifikation von Toxizitätstreibern. Darüber hinaus kann zur Beurteilung eines Standorts der TU_{SUM} ermittelt werden.

$$TU_{SUM} = \sum_{i=1}^n \frac{c_i}{EC_{50,i}}$$

Die Summenbildung über alle TU-Werte repräsentiert in einer Kennzahl die gesamte Probe. Es ist zu beachten, dass er dennoch nur das Substanzspektrum abbildet, das mit der Target-Analytik erfasst ist. Der Vergleich von Toxizitäten zwischen Proben oder

Standorten setzt also die gleiche Gesamtheit an einfließenden Parametern voraus. Die Berechnungen wurden auf Basis von Referenzwerten für Photoautotrophe durchgeführt (Daten aus LEWIS et al., 2016). Die Referenzwerte sind im Anhang (A3) einsehbar.

2.4.2.6 Qualitative Messwerte der örtlichen und zeitlichen Variabilität

Die örtliche und zeitliche Variabilität mittels der NTS-Daten wurde aufgrund der höheren Probenahmefrequenz nur für die Messstellen HB, KA, RB und WB betrachtet. Berücksichtigt wurden dabei Tagesmittelwerte für die Anzahl der Features insgesamt und deren Intensität, sowie für die Anzahl und Intensität der identifizierten und als Pestizide gekennzeichneten Substanzen.

2.4.2.7 Schnittmenge zwischen Rosbach (RB) und Kläranlage (KA)

Der Datensatz des Jahres 2024 wurde nach den Messstellen RB und KA gefiltert. Je Messstelle wurde je detektiertem Feature die maximale Intensität über alle Proben ermittelt und anschließend die Anzahl der Features ermittelt, die jeweils an den Messstellen (maximale Intensität an Messstelle > 0) und die an beiden Messstellen (maximale Intensität an beiden Messstellen > 0) detektiert wurden. Diese Schnittmenge wurde mit Hilfe eines Venn-Diagramms dargestellt.

Die Features, die an beiden Messstellen mindestens einmal detektiert wurden, wurden entsprechend ihrer Intensitätsunterschiede (engl. Fold change, fc) zwischen den Probenahmestellen kategorisiert (BADER et al., 2017). Der fc berechnet sich als:

$$fc = \frac{\text{Intensität}_{RB}}{\text{Intensität}_{KA}}$$

Die Kategorisierung wurde anhand der in Tabelle 6 gegebenen Parameter durchgeführt.

Tab. 6: Einteilung der Kategorien nach dem berechneten Fold change

Kategorie	Fold change (fc)
Eintrag über KA	$0,00 \leq fc < 0,50$
Eintrag über KA & RB	$0,50 \leq fc < 2,00$
Eintrag über RB	$2,00 < fc < \infty$

Für eine stoffspezifische Betrachtung der Schnittmenge wurden die mittleren Konzentrationen bzw. Intensitäten je Messstelle miteinander verglichen. Die Differenz (KA-RB) wurde durch den höheren der beiden Werte geteilt und so die relative Abweichung bezogen auf die stärker belastete Matrix gebildet. Stoffe mit einem Ergebnis von -1 wurden somit ausschließlich im Rosbach bestimmt, während Stoffe mit einem Ergebnis von +1 nur im Kläranlagenablauf auftreten. Dazwischen befindet sich die Schnittmenge. Zusätzlich wurde die Anzahl der Befunde insgesamt über beide Messstellen betrachtet.

2.4.2.8 Identifizierung neuer Wirkstoffe, Metabolite oder TP's

Strategie 1

Literaturrecherche und Screening: Für ausgewählte Pestizide wurde eine Literaturrecherche nach Studien zum Photoabbau mit TP-Identifizierung durchgeführt. Über die veröffentlichten Daten zu Summenformeln, exakten Massen und ggf. Massenspektren wurden die Daten manuell nach diesen durchsucht.

Strategie 2

Korrelationsanalysen: Die Zeitreihen der annotierten Substanzen der Klasse Pestizide wurden manuell geprüft. Für solche, die an den Messstellen HB, RB oder WB einen erkennbaren diskontinuierlichen Verlauf zeigten, wurden Korrelationsanalysen über alle an den Messstellen detektierten Features durchgeführt. Verwendet wurde dazu die Pearson-Korrelation und es wurde ein Korrelationskoeffizient von mindestens 0,7 vorausgesetzt. Die erhaltenen Daten wurden nach maximaler Intensität sortiert und es wurden Datenbankrecherchen zu den so priorisierten Features durchgeführt.

2.5 Methoden der Abbauprobversuche

2.5.1 Photoabbau

Die photochemischen Abbauprobversuche wurden mit der Photoapparatur Lucent 360 von Hepatochem (Abbildung 9) durchgeführt.

Die Photoapparatur stellt 12 Plätze für 10 ml Gefäße und einen Platz für ein 250 ml Gefäß zur Verfügung. Die Bestrahlung erfolgt vom Rand (10 ml Gefäße) oder vom Boden (250 ml Gefäß). Die Temperatur wurde mittels Wasserkühlung auf 20–25 °C temperiert. Hier ist anzumerken, dass photochemische Reaktionen in der Regel temperaturunabhängig sind. Als Strahlenquelle wurde UVC-Strahlung (254 nm) verwendet. Dies wurde einer Bestrahlung mit UVA- oder UVB-Licht vorgezogen, da die schwächere Strahlenquellen (UVA, UVB) zu lange Reaktionszeiten bedeuten würden und dadurch zu einem Wasserverlust in den Probengefäßen führen und Querkontaminationen hervorrufen könnten. Der photochemische

**Abb. 9:** Lucent 360 Advanced Photoreactor (Company: Hepatochem). © TU Darmstadt

Abbau über UCV ist durch die höhere Energiemenge schneller und dadurch weniger fehleranfällig.

Zur Skalierung der experimentellen Ergebnisse auf die Effizienz des realen Sonnenlichts dient Atrazin als Referenzpunkt. Frei gelöstes Atrazin wird in Fließgewässern in den sonnenintensiven Monaten mit einer Halbwertszeit von 22 Tagen abgebaut (BARCELLOS et al., 2022). Mit diesem Referenzpunkt wurde der für die UVC-Strahlung bestimmte Abbau aller untersuchten Verbindungen auf das reale System im Fließgewässer als Schätzung übertragen.

Zur Bestimmung der Strahlungsenergie wurde die chemische Aktinometrie verwendet. Dabei wird der photochemische Abbau über die Zeit gemessen. Der Abbau der Verbindung kann bei verschwindender Absorption ($A < 0,1 \text{ cm}^{-1}$) mit folgender Funktion beschrieben werden:

$$H = \frac{-k}{\varepsilon \times \varphi \times 2,303}$$

Mit:

H = Fluenzrate in Einstein $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$

ε = Molarer Absorptionskoeffizient in $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$
(Atrazin: $386 \text{ m}^2 \text{mol}^{-1}$)

k = erster Ordnung kinetische Konstante in s^{-1}

φ = Quantenausbeute des Aktinometers in Einstein $^{-1}$
(Atrazin: $0,05 \text{ Einstein}^{-1}$)

Als Aktinometer wurde Atrazin verwendet und dessen Abbaurate k im Photoreaktor bestimmt (Abbildung 10). Es wurde unter Zuhilfenahme der oben genannten photochemischen Eigenschaften die Fluenzrate ($42 \text{ } \mu\text{Einstein m}^{-2} \text{s}^{-1}$) ermittelt.

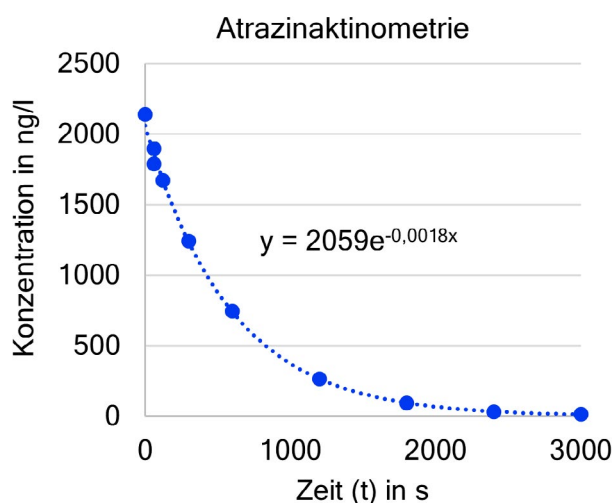


Abb. 10: Photochemischer Abbau von Atrazin als Funktion der Zeit im Translucent Photoreaktor. Gepunktete Linie: exponentielle Regression des Abbaus erster Ordnung von Atrazin. $k = 0,0018 \text{ s}^{-1}$.

2.5.2 Bodensäulen

Im Rahmen einer Kooperation mit dem Institut für angewandte Geowissenschaften der TUD wurden drei verschiedene Bodensäulenversuche mit Sedimenten aus dem Landgraben (49.9206° N , 8.3988° E) durchgeführt, da dieser Fluss im Gegensatz zu den durch die umliegenden Lössböden sehr feinen Sedimenten im Projektgebiet über ein wassergängiges Sediment verfügte. Das sandig-lehmige Sediment hat einen Anteil von organischem Kohlenstoff von $1,7\%$ (f_{OC}) und einen Anteil von organischer Materie von $3,4\%$ (f_{OM}). Das Ziel war es, Erkenntnisse über die Mobilität der Substanzen im Boden sowie über mögliche Abbauprozesse zu gewinnen. Die Versuche wurden über einen Zeitraum von 120 Tagen durchgeführt. In den Säulen mit 5 cm Durchmesser und 25 cm Höhe wurden täglich jeweils $1,8$ Porenvolumen pro Tag ausgetauscht. In den Säulen herrschten anaerobe bzw. anoxische Bedingungen. In der ersten Hälfte des Experiments konnte kein Sauerstoff gemessen werden und in der zweiten Hälfte höchstens ca. $0,2\text{--}0,3 \text{ mg/l}$.

In Abbildung 11 ist der Versuchsaufbau visualisiert. Das zugeführte Wasser wurde aus einem Vorratskanister von unten nach oben durch eine Bodensäule gepumpt. Im Ablaufwasser der Säule wurde die elektrische Leitfähigkeit des Wassers gemessen, bevor das Wasser in einer Flasche gesammelt wurde.

Es wurden drei verschiedene Versuchsaufbauten gefahren, von denen jeweils drei Säulen (Triplikate) verwendet wurden. Die Versuchsaufbauten unterschieden sich in dem zugeführten Wasser:

1. Säulen mit Flusswasser aus dem Landgraben
2. Säulen mit Flusswasser aus dem Landgraben, denen eine bestimmte Konzentration von 5 verschiedenen Pestiziden zugeführt wurde
3. Säulen mit Leitungswasser zur Bestimmung der ausgewaschenen Substanzen aus dem Sediment

Für diesen Bericht sind insbesondere die Ergebnisse aus dem 2. Versuchsaufbau relevant, da hier Pestizide verwendet wurden, die auch in der Projektregion von Bedeutung sind. Dort wurde das zugeführte Flusswasser mit 5 Pestiziden dotiert. Die Konzentrationen der Pestizide wurden im zugeführten Wasser

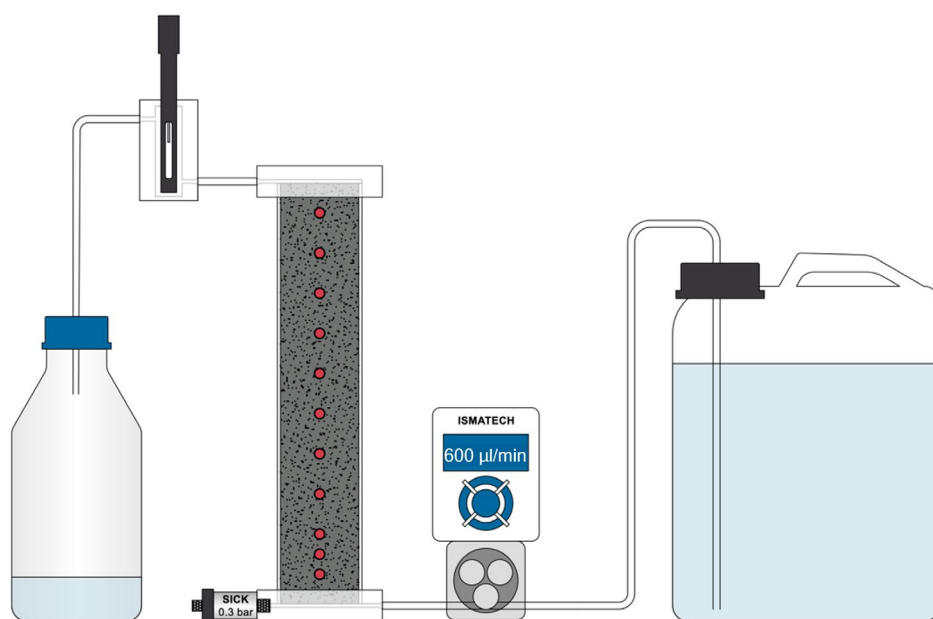


Abb. 11: Versuchsaufbau für die Bodensäulenexperimente: Kanister (rechts) aus dem das Wasser mittels Peristaltikpumpe von unten nach oben durch die Säule gepumpt wird. An sechs Stellen wurde mittels optischer Messung die Sauerstoffkonzentration in der Säule aufgezeichnet. Nach Durchlaufen der Bodensäule wurden vor dem Auffangen des Wassers (links) Leitfähigkeitsparameter gemessen.

mithilfe einer hochkonzentrierten Stammlösung erhöht. Im Folgenden sind die Pestizide mit ihrer jeweiligen Konzentration im Zufluss aufgeführt: Florasulam (5 µg/l), Flufenacet (4 µg/l), Metamitron (5 µg/l), Metazachlor (10 µg/l) und Terbutylazin (5 µg/l). Die Konzentration wurde so hoch gewählt,

wie es die jeweilige Lösbarkeit der Substanzen zuließ. Die Substanzen wurden lediglich in destilliertem Wasser gelöst und der Zustrom wurde nur zu 1 % verdünnt. Der Verzicht von Lösemitteln sollte ein Herauslösen von Bestandteilen aus der Bodenmatrix verhindern.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Charakterisierung der Messstellen mittels Non-Target-Screening

Alle ausgewählten Messstellen zeigten im NTS eine anthropogene Beeinflussung. Es wurden 230 Substanzen im Jahr 2023 und 198 Substanzen im Jahr 2024 mittels des Abgleichs mit einer Spektrenbibliothek direkt annotiert. Insgesamt, d. h. beide Jahre zusammengefasst, ergaben sich 291 Substanzen, die

an mindestens einer Messstelle in mindestens einer Probe detektiert wurden.

Zur Einordnung der Ergebnisse aus der Charakterisierung werden die Abwasseranteile und Abflusswerte an den Messstellen berücksichtigt (Abbildung 12).

Die Jahresabwassermenge (JAM) ergibt sich aus den Daten der kommunalen Kläranlagen im Einzugsgebiet, die diese erfassen und berichten. In der Gesamtmenge sind Einleitungen aus Kleinkläranlagen sowie Abschlüsse aus Entlastungsanlagen nicht enthalten. Der mittlere Abfluss (MQ) sowie der mittlere Niedrigwasserabfluss (MNQ) eines Gewässers stammen aus einer Modellierung für Hessen (vgl. WREDE, 2019). Aus dem Verhältnis aus JAM und MQ bzw. MNQ berechnen sich die Abwasseranteile. Die letzte Modellierung der Abflüsse hat die Jahre 1981–2010 ausgewertet. Somit können sich für die absoluten Werte inzwischen Änderungen ergeben haben, die noch nicht berücksichtigt sind. Für eine relative Betrachtung können sie aber weiterhin herangezogen werden. Die Daten sollen vor allem dem Vergleich zwischen den Messstellen dienen. Sie wurden daher pro Jahr auf den höchsten Wert normiert. Sind keine Werte an einer Messstelle angegeben, lagen keine Werte zur Berechnung vor (z. B. für die Messstelle WB) oder es konnten keine Abwasserwerte ermittelt werden.

Für die Gesamtbetrachtung der Anzahl an annotierten Substanzen (d. h. unabhängig von der Substanzklasse) und für die Pharmaka waren teils deutliche Unterschiede zwischen den Messstellen zu erkennen. Bei den Pestiziden und den weiteren Substanzen fallen die Unterschiede bezüglich der Anzahl an Substanzen geringer aus (Abbildung 13). Eine Diskussion bezüglich der Pestizide wird im Verlauf des Kapitels

anhand der mittleren Intensitäten durchgeführt.

An den Messstellen beider Jahre zeigt sich ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Anzahl an annotierten Substanzen und dem Abwasseranteil: An den Messstellen, an denen Abwasseranteile angegeben werden können, wurde auch die höchste Anzahl an annotierten Substanzen ermittelt. Besonders auffällig ist dies bei den Messstellen im Jahr 2024. Das gleiche Muster findet sich bei der Betrachtung der Pharmaka, was den deutlichen Einfluss durch Kläranlagen an diesen Messstellen zeigt. Eine Ausnahme bilden die zeitlich hoch aufgelöst beprobten Messstellen HB und WB, für die keine Abwasseranteile angegeben werden können. Für die Messstelle RB, für die in beiden Jahren eine vergleichsweise hohe Zahl von 215 bzw. 176 Substanzen annotiert wurde, lässt sich dies mit der oberstromig in unmittelbarer Nähe befindlichen Kläranlage erklären. Der deutliche Kläranlageneinfluss (hoher Anteil an gereinigtem Abwasser) bestätigt sich auch durch die hohe Zahl an annotierten Pharmaka und die nur geringfügig niedrigere Zahl an annotierten Substanzen im Vergleich zum beprobten Ablauf dieser Kläranlage (Messstelle KA). Die Detektion von Pharmaka an den Messstellen, für die keine Abwasseranteile angegeben werden können (2023: 683, 706, 792 und 897; 2024: 163, 166, 169, 194, 709, 873 und 894; beide Jahre HB und WB) ist durch die dort vorhandenen aber in Bezug auf die Abschlagsmenge nicht berichtspflichtigen MWE sowie durch Kleinkläranlagen zu erklären.

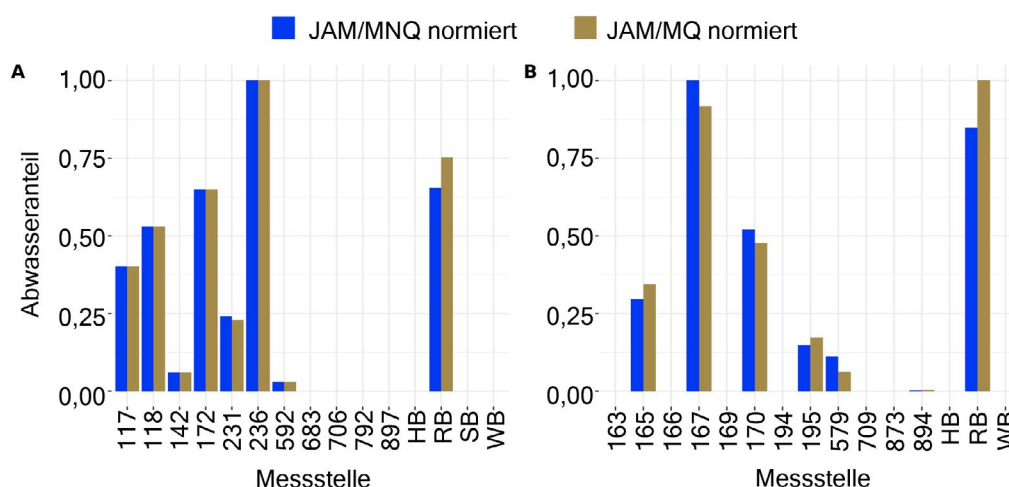


Abb. 12: Jahresabwassermengen (JAM) an den beprobten Messstellen (A = 2023, B = 2024) bei mittlerem Abfluss (MQ) und mittlerem Niedrigwasserabfluss (MNQ). Eine Normierung erfolgte je Jahr auf den höchsten Wert.

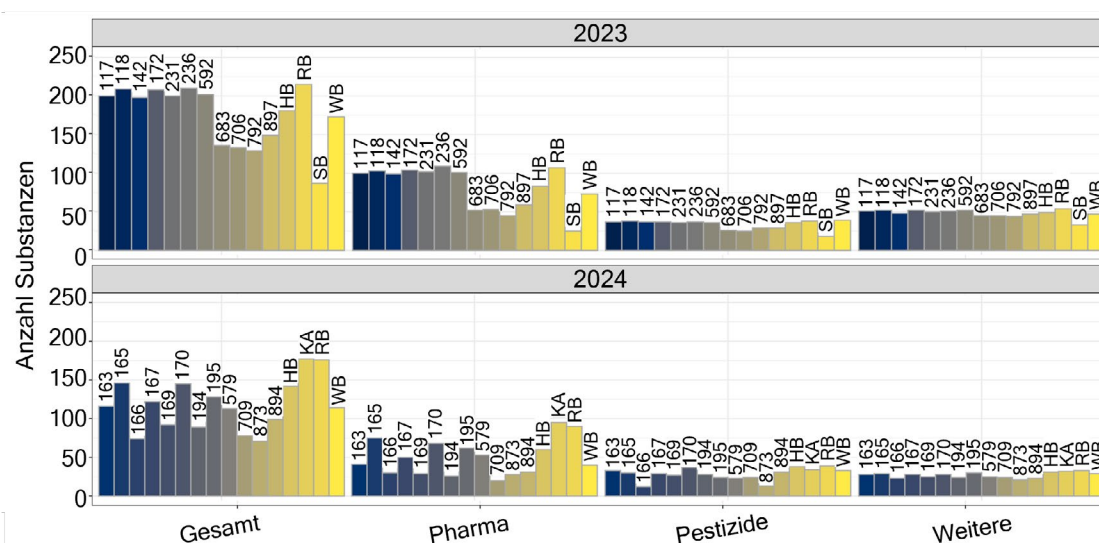


Abb. 13: Anzahl annotierter Substanzen an den verschiedenen Messstellen.

Bei den mittleren Intensitäten je Substanzklasse sind deutliche Unterschiede zwischen den Messstellen bezüglich der Substanzklassen zu erkennen (Abbildung 14). Für die Gesamtheit der annotierten Substanzen und für die Pharmaka zeigen sich dabei deutliche Parallelen zu den Abwasseranteilen. So wies z. B. die im Jahr 2023 beprobte Messstelle 236 den höchsten Abwasseranteil unter den gleichzeitig beprobten Messstellen auf und auch die höchste Intensität für Pharmaka. An den Messstellen, die bezüglich Pharmaka in erster Linie durch MWE und/oder Kleinkläranlagen beeinflusst waren, ergaben sich die geringsten mittleren Intensitäten für Pharmaka. Auch der zuvor bereits beschriebene Zusammenhang zwischen den Messstellen KA und RB ist bei den mittleren Intensitäten deutlich zu erkennen. Er wird in Kapitel 3.3.3 näher diskutiert. Ein ähnliches Muster ergibt sich in beiden Jahren für die weiteren Substanzen.

Bezüglich der Pestizide zeigten alle beprobten Messstellen ein Belastungsmuster. Durch die Hinzunahme der Kläranlage im Jahr 2024 wurde deutlich, dass neben diffusen Quellen auch über diesen Eintragungspfad Pestizide in die Umwelt gelangen können. Dies wurde auch schon zuvor innerhalb einer Studie ermittelt (FRANCK, 2022) und hier bestätigt. Die mittleren Intensitäten für die Pestizide lagen aber deutlich unter denen der Pharmaka und der weiteren Substanzen.

Die zusätzlichen Messstellen im Jahr 2023, für die kein Abwasseranteil angegeben werden kann, wiesen zwar deutlich höhere mittlere Intensitäten für die Pestizide auf als für Pharmaka und weitere Substanzen, für die Messstellen im Jahr 2024 war der Unterschied aber noch deutlicher auszumachen. Vor allem an den Messstellen 163, 169, 194 und WB zeigte sich die deutliche Belastung durch Pestizide im Vergleich zu allen anderen Substanzklassen.

Die Messstellen 163 (2024), 169 (2024) und WB zeigten die höchsten Anteile für Landnutzung durch Ackerflächen unter allen beprobten Messstellen (Abbildung 15). Sie lagen deutlich über 60 %. Dies spiegelt sich in den mittleren Intensitäten der Pestizide wider, während die Intensitäten der Pharmazeutika niedriger lagen. Auch die Messstellen 167 (2024) und 231 (2023) wiesen hohe Anteile von Einflüssen von Ackerflächen auf, zeigten aber keinen so deutlichen Unterschied in den mittleren Intensitäten zwischen Pharmaka und Pestiziden wie die drei zuvor genannten Messstellen. Dies lässt sich durch die hohen Abwasseranteile erklären, die über Kläranlagen im Einzugsgebiet der Messstellen 167 und 231 zustande kommen. Da durch den Vergleich zwischen den Messstellen KA und RB bekannt ist, dass Pestizide auch über Kläranlagen eingetragen werden können, lässt sich an den Messstellen 167 und 231 keine klare Unterscheidung zwischen den Einträgen durch

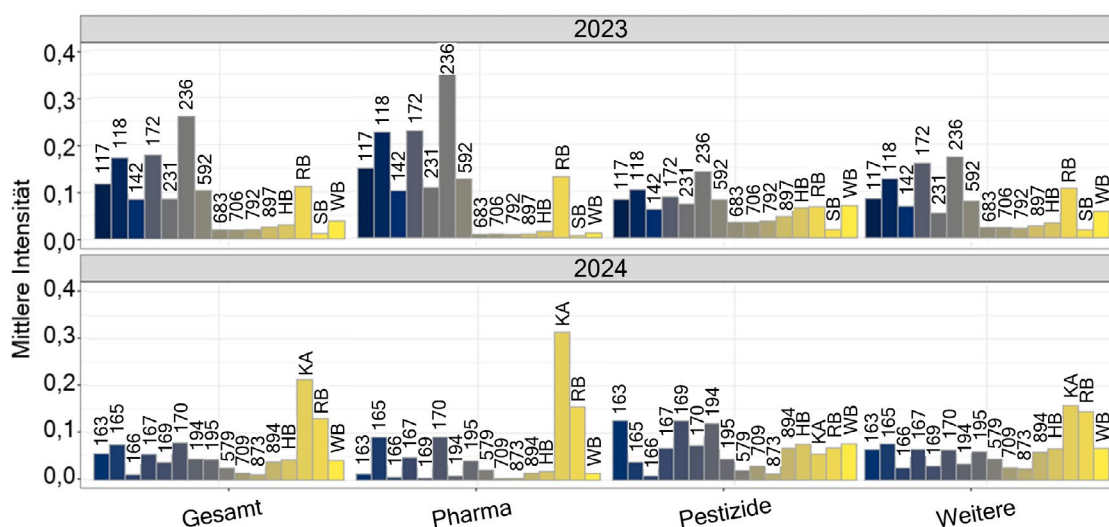


Abb. 14: Mittlere Intensitäten der annotierten Substanzen an den Messstellen.

Landwirtschaft und durch Abwasser vornehmen. Das Ergebnis für Messstelle 194 dagegen lässt sich nicht über die weiteren Informationen erklären. Für die Messstelle liegen keine Abwasseranteile vor, was die niedrige mittlere Intensität für Pharmaka erklärt. Lediglich Entlastungsanlagen sind für diese Messstelle angegeben. Der Anteil an Ackerfläche im Einzugsgebiet liegt bei rund 40% und damit deutlich niedriger als an den Messstellen 163, 169 und WB. Dennoch lagen die mittleren Intensitäten für Pestizide an der Messstelle 194 ähnlich hoch wie an den Messstelle 163 und 169.

Die Ergebnisse für die nicht-annotierten, unbekannten Features spiegeln die obigen Erkenntnisse zu den annotierten Verbindungen weitgehend wider (Abbildung 16). Im Jahr 2023 waren von den zusätzlichen Messstellen vor allem 117, 118, 172 und 236 auffällig in Bezug auf die Anzahl an detektierten Features und deren mittlere Intensitäten. An diesen Messstellen lagen hohe Abwasseranteile vor und es ist eine Beeinflussung durch oberstromig liegende Kläranlagen bekannt. Für die Messstellen im Jahr 2024 ergaben sich in der Betrachtung über alle detektierten Features kaum Unterschiede zwischen den Messstel-

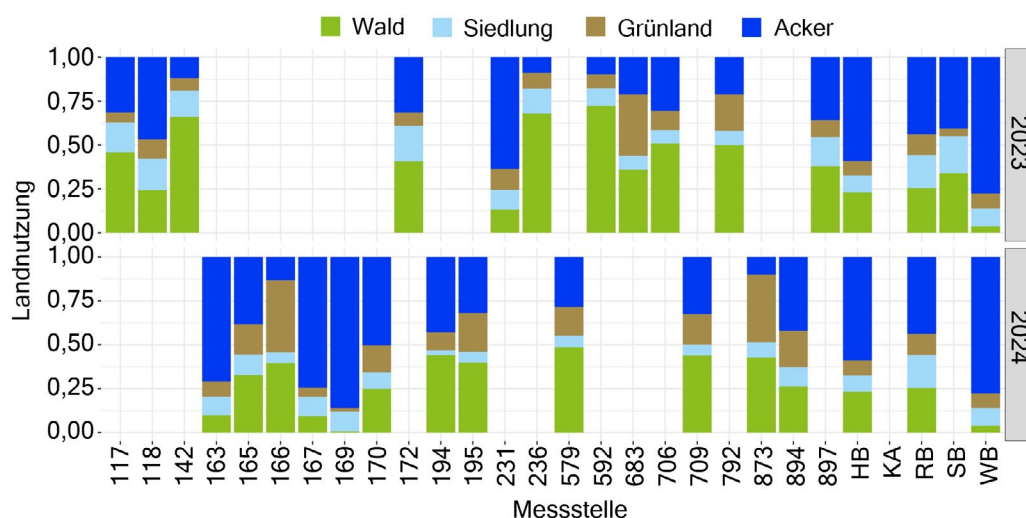


Abb. 15: Anteile der Landnutzung an den verschiedenen Messstellen.

len, im Gegensatz zur Betrachtung der annotierten Substanzen. Für die Messstellen 165, 167 und 170 sind hohe Abwasseranteile bekannt und diese Messstellen heben sich bezüglich Anzahl und mittlerer Intensität der Features auch von den weiteren Messstellen leicht ab. In Relation zueinander spiegelt sich in den Ergebnissen der drei Messstellen der unterschiedliche Abwasseranteil wider.

Bei der Betrachtung der Wasserstände (Abbildung 8) an den Messstellen HB, WB und RB fielen diverse Ereignisse auf, die zu einer Erhöhung der Wasserstände an allen drei Bächen führten. Besonders auffällig ist dabei ein Ereignis am 14.08.2024. Laut Wetterdaten (DWD, Tägliche Stationsbeobachtungen von Temperatur, Druck, Niederschlag, Sonnenscheindauer, etc. für Deutschland, Version v24.3) ist dieser Anstieg auf

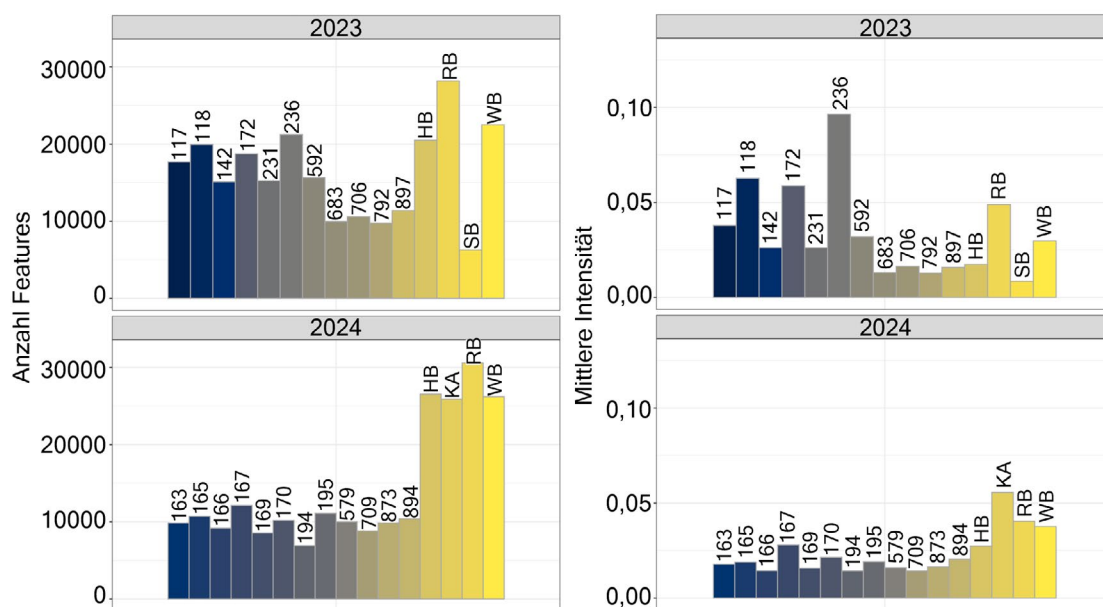


Abb. 16: Anzahl (links) und mittlere Intensität (rechts) der unbekannten Features an den Messstellen.

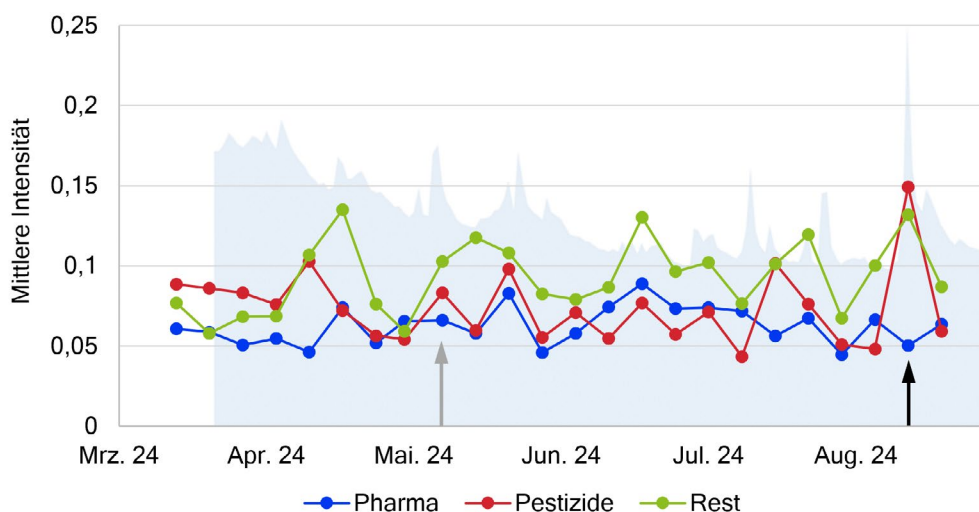


Abb. 17: Tägliche Mittelwerte der Intensitäten für alle annotierten Substanzen je Substanzgruppe. Pfeile: grau = Probenahmetag direkt nach Wasserstandserhöhung, schwarz = Probenahmetag direkt bei Wasserstandserhöhung. Im Hintergrund: Mittlerer Wasserstand (qualitativ).

ein Regenereignis zurückzuführen. Der Hypothese folgend, dass es gerade bei solchen Ereignissen zu einem verstärkten Pestizideintrag durch Oberflächenabschwemmungen, Drainage und/oder Zustrom von oberflächennahem Grundwasser kommen kann (vgl. GASSMANN et al., 2013; LIESS et al., 2022; BETZ-KOCH et al., 2023), wurden die mittleren Intensitäten der Substanzklassen über alle drei Messstellen an den verschiedenen Probenahmetagen 2024 betrachtet (Abbildung 17).

Für alle drei Substanzgruppen ergaben sich Schwankungen in den täglichen mittleren Intensitäten. Es liegen zwar durchgängig Wasserstandsdaten vor, aber die Probenahmen wurden nicht ereignisbezogen durchgeführt. Zwei Probenahmetage lagen nur um einen Tag zu einer Wasserstandserhöhung versetzt (grauer Pfeil, Probenahme 08.05.2024, Wasserstandserhöhung 07.05.2024) oder direkt am Tag der Wasserstandserhöhung (schwarzer Pfeil, 14.08.2024). Die Pestizide zeigen zu beiden Zeitpunkten eine steigende mittlere Intensität, während dies bei den Pharmazeutika nicht zu beobachten ist. Dies unterstützt die These, dass es durch das Regenereignis an dem Tag zu verstärkten Einträgen aus Abschwemmungen und/oder Sickerwasserzuströmen gekommen ist. Inwieweit ein genereller Zusammenhang zwischen dem Regenereignis und den erhöhten Einträgen an den Messstellen zu beobachten ist, ließ sich u. a. aufgrund der begrenzten Projektdauer nicht prüfen, da

keine weitere Probenahme an einem Tag mit einem deutlichen Anstieg des Wasserstands durchgeführt werden konnte. Dies zeigt deutlich die Wichtigkeit einer kontinuierlich laufenden Probenahme, wenn Pestizideinträge adäquat erfasst und Eintragsquellen zugeordnet werden sollen.

Insgesamt ist festzuhalten, dass alle ausgewählten Messstellen erwartungsgemäß eine anthropogene Beeinflussung aufwiesen. Dabei ergaben sich unterschiedliche Belastungsmuster bezüglich der Anzahl und mittleren Intensität verschiedener Substanzklassen. Der Abgleich zwischen den mittleren Intensitäten und den Wasserständen zeigt, dass in Bezug auf die Belastung durch Pestizide Regenereignisse eine entscheidende Rolle spielen können. Über die Landnutzung selbst lässt sich dagegen ohne weitere Informationen z. B. zum Abwasseranteil der Gewässer und Korrelationen zur Gesamtfläche kein direkter Zusammenhang zwischen Landnutzung und Pestizidbelastung herstellen. In Bezug auf Pestizide erwiesen sich die Messstellen 194, 169 und 163 als besonders auffällig, da hier die höchsten mittleren Intensitäten ermittelt wurden. Die Pestizidbelastung an der Messstelle 194 könnte noch unterschätzt werden, da hier im Jahr 2024 nur 4 Proben genommen wurden und somit die Stichprobengröße gering ist. Häufigere Beprobungen waren nicht möglich, da das Gewässer an den anderen Terminen trockengefallen war.

3.2 Allgemeine und vergleichende Einordnung der erhobenen Daten

3.2.1 Abgleich zwischen Target-Daten und Non-Target-Daten

Die Target-Methode der TUD umfasst insgesamt 59 Substanzen, die alle auch in der Spektrenbibliothek der BfG enthalten sind. Quantitative Methoden, wie die der TUD sind in der Regel empfindlicher als Non-Target-Methoden, da sie explizit auf die Analyse der ausgewählten Substanzen optimiert werden. Für den Datensatz an der Messstelle RB aus dem Jahr 2024 wurde geprüft, inwieweit sich die beiden Methoden bestätigen und ergänzen. Die Ergebnisse für die anderen Messstellen waren vergleichbar.

Betrachtet wurden dabei zunächst die 59 Substanzen aus der Methode der TUD (Abbildung 18, oben). Mehr als ein Drittel der Substanzen wurde nur über

die Target-Methode der TUD detektiert, der Großteil davon (im Schnitt 20 Substanzen) bei Konzentrationen kleiner ihrer individuellen BG, aber oberhalb der NG. Etwa ein Drittel der gemeinsam untersuchten Substanzen wurde über keine der beiden Analysemethoden detektiert. Im Schnitt 14 Substanzen konnten über beide Methoden erfasst werden.

Der Vorteil der angewendeten Target-Methode liegt damit deutlich in ihrer Sensitivität für die ausgewählten Substanzen. Wie in Abbildung 18 zu sehen, war der Großteil der ausgewählten Substanzen lediglich in Konzentrationen kleiner der BG detektierbar. Das heißt zwar, dass sich die Substanzen nicht valide quantifizieren lassen, aber ihr Vorkommen kann beobachtet werden. Allerdings gilt dies nur für die in der Methode enthaltenen Substanzen.

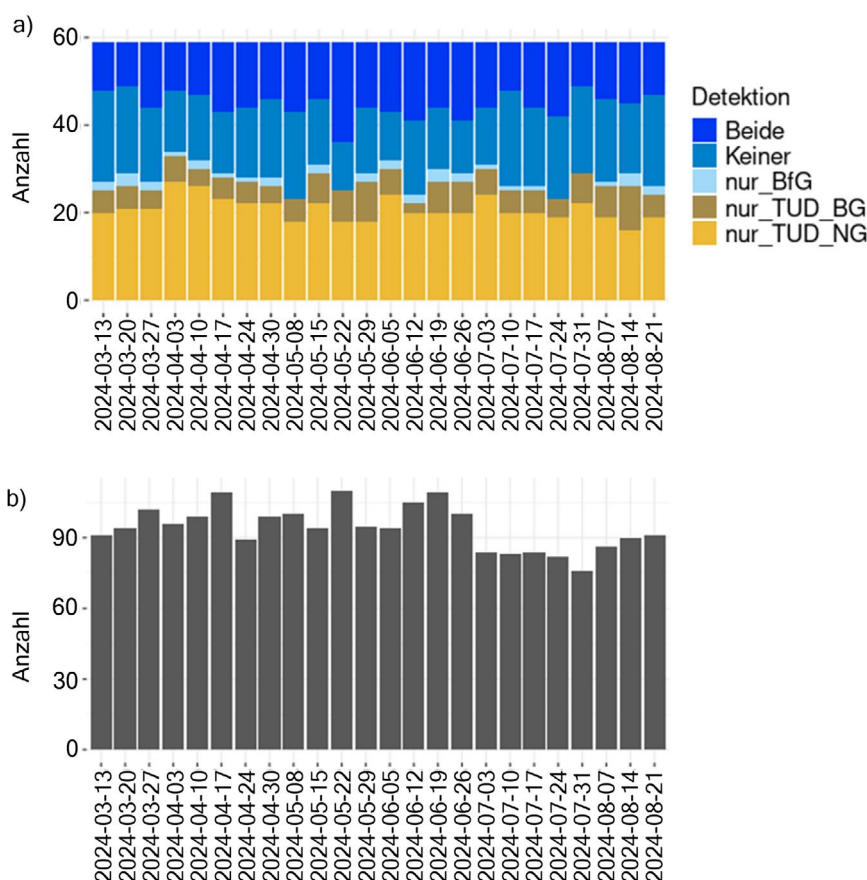


Abb. 18: Anzahl der bekannten Substanzen an der Messstelle RB an den verschiedenen Probenahmetagen.

a) Abgleich zwischen den Messmethoden bezogen auf die Target-Substanzen (59 Substanzen)

b) Anzahl der weiteren über das NTS annotierten Substanzen

Der Vorteil der NTS-Methode liegt darin, dass keine Vorauswahl an Substanzen getroffen wird. Es lassen sich damit generell deutlich mehr Substanzen messen als mit Target-Methoden. Über Substanz- und Spektrendatenbanken können schnelle Identifizierungen der detektierten Substanzen erreicht werden. Im Fall der Daten der Messstelle RB im Jahr 2024 konnten zusätzlich zu den Substanzen aus der Target-Methode im Schnitt etwa 90 weitere Substanzen je Tag identifiziert werden. Davon waren, je nach Tag, drei bis neun Pestizide darunter, die nicht in der Target-Methode erfasst wurden. Zusätzlich ergaben sich weitere hunderte von bisher unbekannten Features, von denen einige mit Pestiziden in Verbindung stehen könnten (siehe Kapitel 3.3.2 und 3.5) und die auch später (retrospektiv, beispielsweise nach Erweiterung der Spektrenbibliotheken) noch annotiert bzw. identifiziert werden können, ohne dass neue Messungen durchgeführt werden müssen. Dies zeigt, dass beide Analyseverfahren komplementär sind und ein Pestizid-Monitoring dadurch sehr sensitiv und gleichzeitig sehr umfassend durchgeführt werden kann.

3.2.2 Abgleich zwischen Target-Daten im Projekt und hessenweiten Target-Daten

Die Ergebnisse der Pestizide (PSM und Biozide) sollten in ihrer Charakteristik mit den Daten aus dem landesweiten Monitoring verglichen werden (vgl. Kapitel 2.4.2.3). Das Ziel ist zu beurteilen, inwieweit die Ergebnisse den Erfahrungswerten aus Hessen als Gesamtregion entsprechen. Abbildung 19 stellt die Verteilung als Histogramme dar. Dabei werden die landesweiten Werte, die gesamten Werte des Projekts und die Werte aus den Mischproben des Projekts gezeigt. Die Beschränkung auf Mischproben im Vergleich mit allen Projektproben zeigt besonders zwei Aspekte. Im Intervall von 0,02 µg/l bis 0,1 µg/l befinden dort sich fast genauso viele Werte wie im Intervall von $\leq 0,02$ µg/l. Des Weiteren werden auch Spitzenwerte von $> 0,5$ µg/l häufiger detektiert als bei allen Proben. Dies ist mit der Auswahl einer Projektregion mit besonders starker landwirtschaftlicher Prägung bei der Landnutzung und mit der Methodik der Probennahme zu begründen, die nicht nur einen Moment, sondern einen ganzen Tag (24 h) abbildet. Welcher dieser beiden Aspekte dominiert, ist in diesem Kontext allerdings nicht feststellbar.

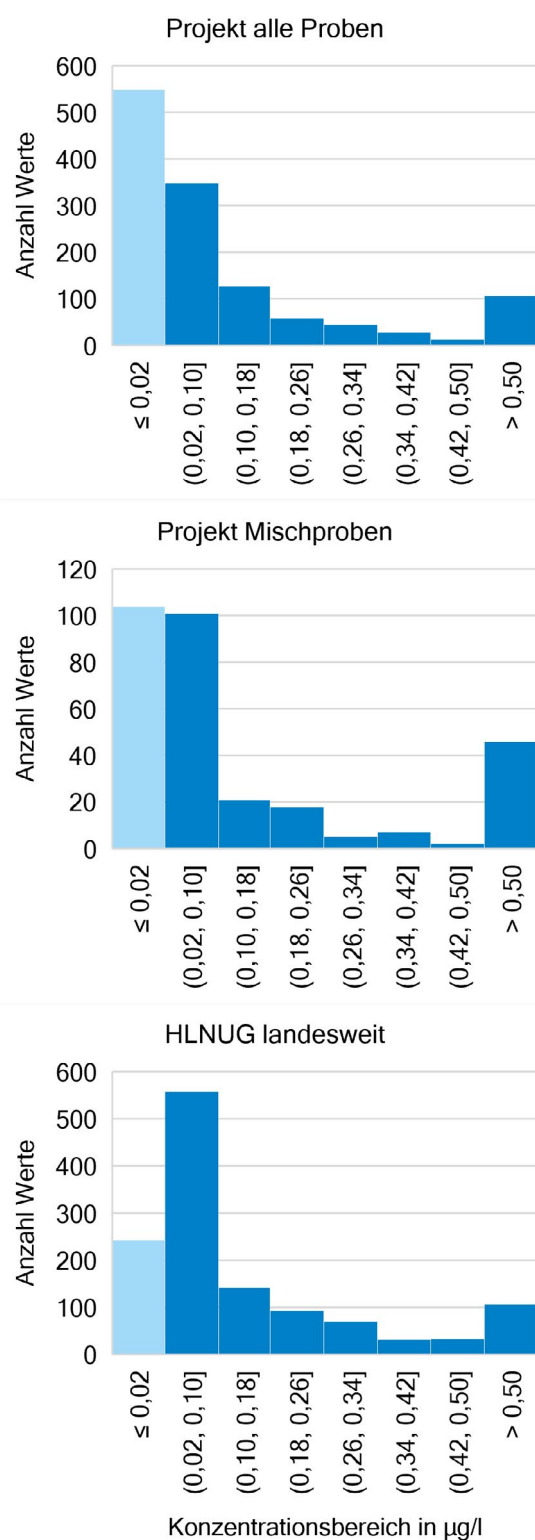


Abb. 19: Histogramme zu den erhobenen Datensätzen im Projekt (alle Proben und nur Mischproben) sowie zum Datensatz aus dem landesweiten Monitoring.

Bei der Betrachtung der landesweiten Messwerte muss beachtet werden, dass nicht die identischen Messverfahren genutzt wurden und die BG nicht mit den Analysen im Projekt übereinstimmt. Das hell dargestellte Intervall von $\leq 0,02 \mu\text{g/l}$ ist daher nicht mit den anderen Diagrammen zu vergleichen. Der Balken ist hier insbesondere deutlich niedriger, da nur wenige Substanzen überhaupt in diesen niedrigen Konzentrationen bestimmt werden können. Die für das Projekt durchgeführte Analytik hat an einigen Stellen eine niedrigere BG erreicht. Abgesehen davon zeigen die anderen Intervalle eine ähnliche Verteilung wie die Gesamtheit der Projektproben. Der Bereich von $0,02 \mu\text{g/l}$ bis $0,1 \mu\text{g/l}$ dominiert noch stärker.

In Abbildung 20 sind die 10 Substanzen gezeigt, die das stoffspezifische BG-Maximum landesweit am häufigsten erreichen. Diese sind somit charakteristische Parameter des Stoffinventars in Hessen. Daneben sind alle Proben des Projekts sowie nur die Mischproben dargestellt. Bei den meisten Substanzen ist feststellbar, dass sie in allen Datenreihen vorkommen. Die Ausnahme stellen Quinmerac, Chlortoluron und Tebuconazol dar. Insbesondere in der Projektregion sind diese in 2023 im Vergleich zu Hessen insgesamt unterrepräsentiert. Die Anwendungsbereiche in Bezug auf Kulturen und Schadbilder sind bei diesen Stoffen nicht spezifischer als bei anderen. Im Gegensatz zu größeren Wasserkörpern hat die Projektregion insgesamt allerdings ein

eher kleines Einzugsgebiet. Zudem verteilt sich das hessenweite Messnetz räumlich über die gesamte Landesfläche, während im Projekt nur ausgewählte Gebiete betrachtet wurden. Demnach sind die angebauten Kulturen, die bewirtschaftenden Betriebe und auch die Witterung vergleichsweise weniger vielfältig. Da diese Faktoren den Einsatz und die Auswahl von Spritzmitteln beeinflussen, ist eine weniger breite Stoffpalette bei kleineren Einzugsgebieten plausibel. Die landesweit erfassten Befunde der genannten Stoffe konzentrieren sich im Jahr 2023 stärker auf Einzugsgebiete, die im Projekt nicht enthalten waren. Die räumliche Verteilung kann über die Zeit variieren. Dies bestätigt sich darin, dass Quinmerac und Tebuconazol im Jahr 2024 in der Projektregion deutlich zugenommen haben, was zum Beispiel durch einen Wechsel der Feldfrüchte oder die veränderten Witterungsbedingungen begründet sein kann. Neben den genannten Fällen zeigen bei den meisten vorhandenen Substanzen die Mischproben der Projektregion den größten Anteil. Analog zur vorherigen Darstellung kann dies höhere Einträge und/oder deren bessere Erfassung bei dem gewählten methodischen Vorgehen bedeuten.

Zusammenfassend zeigen die Daten überwiegend Ergebnisse im Bereich der Stoffe und Konzentrationen, die mit den Erfahrungen aus dem Routine-Monitoring zusammenpassen. Darüber hinaus weisen sie aber darauf hin, dass bestehende Pestizideinträge mit dem hier gewählten Vorgehen möglicherweise ver-

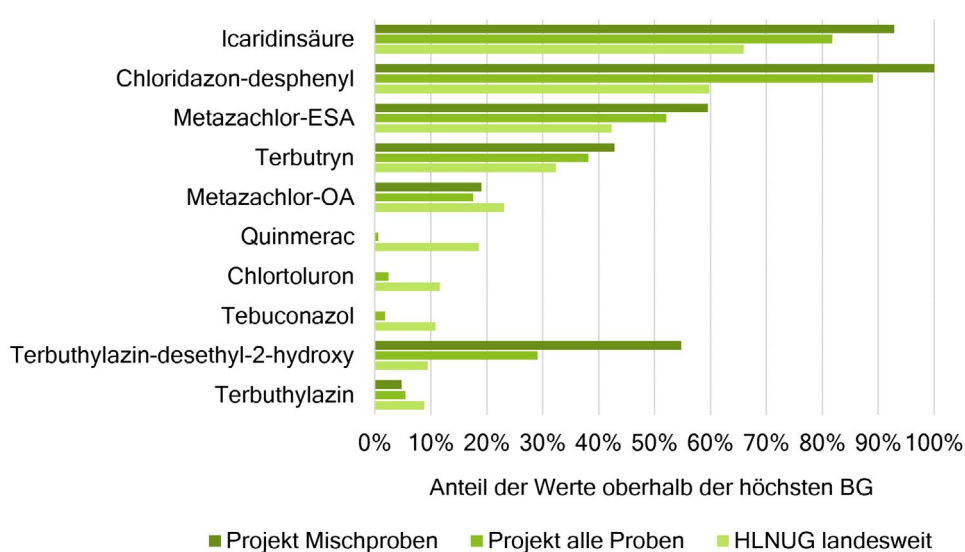


Abb. 20: Stoffbezogener Vergleich zwischen den Datensätzen im Projekt (alle Proben und nur Mischproben) und im landesweiten Monitoring anhand der Befunde über dem BG-Maximum.

bessert erfasst werden könnten. Ein dichteres Intervall von Probenahmen und die Nutzung von Mischproben könnten demnach zu einer aussagekräftigeren Datenlage führen. Für landesweite Untersuchungen, die sich nicht auf eine Projektregion beschränken, ist dies aus Kapazitätsgründen nicht leistbar. Sie sind für großräumige Informationen über verschiedene Ge-

biete aber ebenfalls notwendig. Dennoch sollten die Erfahrungen und Erkenntnisse eine Berücksichtigung in den Monitoring-Konzepten finden. Die Vor- und Nachteile verschiedener Vorgehensweisen müssen als Folge des Projekts genauer untersucht und gegeneinander abgewogen werden.

3.3 Örtliche und zeitliche Variabilität von Pestiziden

3.3.1 Quantitative Messwerte und Betrachtung von Toxic Units

3.3.1.1 Betrachtung nach Stoffen und Messstellen in der Projektregion Wetterau

Die räumliche Verteilung der Stoffe zwischen den Standorten der Projektregion lässt sich anhand der jeweiligen mittleren Konzentration beschreiben. Dabei werden Untergruppen mit spezifischen Eigenschaften separat dargestellt. Pestizidwirkstoffe werden für 2023 in Abbildung 21 gezeigt. Zudem sind bei den Wirkstoffen die Substanzen separiert, bei denen aktuell die Anwendung exklusiv als Biozid, aber nicht als PSM erlaubt ist. Dies betrifft zum Beispiel insbesondere Terbutryn. Repellentien sind von der Darstellung ausgenommen.

Die Wirkstoffe Mecoprop und MCPA sind besonders an der Messstelle RB relevant. An den anderen beiden Standorten spielen sie keine oder eine untergeordnete Rolle. Das Anwendungsspektrum dieser Stoffe ist sehr groß. Neben dem landwirtschaftlichen Einsatz bestehen auch Zulassungen als PSM für Privatpersonen bzw. nichtberufliche Anwendungen in Haus- und Kleingärten (nach § 36 Abs. 1 und Abs. 2 PflSchG) sowie für öffentliche Grünflächen in Gemeinden oder für Sport- und Freizeitanlagen (nach § 17 PflSchG). Darüber hinaus sind sie als Zusatz in Dachbedeckungen zum Schutz vor Durchwurzelung bekannt (Biozidprodukte oder behandelte Waren nach Verordnung (EU) Nr. 528/2012). Die hohe Befundlage im Rosbach, insbesondere auch im Vergleich mit anderen Stoffen wie z. B. Terbuthylazin,

spricht für einen dominierenden urbanen Eintragspfad. Nur in den Rosbach wird dauerhaft Abwasser eingeleitet und nur dort sind MCPA und Mecoprop in diesem Maße relevant. Bei mehreren verschiedenen Eintragspfaden wäre ein breiteres Auftreten zu erwarten. Ob hierfür kommunale und nichtberufliche PSM-Anwendungen oder der Einsatz als Biozid entscheidend sind, kann auf Basis der Daten nicht festgestellt werden. Es gibt zwei weitere Wirkstoffe mit lokaler Bedeutung, die allerdings geringer ausgeprägt ist. Dimethachlor tritt nur an der Messstelle WB und Metamitron nur an der Messstelle HB auf. An diesen Standorten spielt der kommunale Abwasserpfad keine (WB) oder nur eine geringe (HB) Rolle. Somit wird bereits erkennbar, dass sich eine Unterscheidung in eher punktuell und eher diffus eingetragene Wirkstoffe ergibt. Ansonsten ist das Stoffspektrum weitestgehend vergleichbar. Insbesondere Terbuthylazin ist an allen Gewässern relevant. Die Messstelle RB zeigt insgesamt weniger hohe Belastungen bei PSM-Wirkstoffen, sofern MCPA und Mecoprop vernachlässigt werden. Bei den Biozid-Wirkstoffen liegen dort jedoch deutlich die höchsten Konzentrationen. Die Messstelle WB ist hingegen in diesem Teilbereich nicht aufgeführt, da die Stoffe dort aufgrund des fehlenden kommunalen Abwassereinflusses nicht auftreten.

Insgesamt konnten relevante Stoffe für alle Standorte (z. B. Terbuthylazin) und gewässerspezifische Stoffe (z. B. MCPA) identifiziert werden. Die Darstellung der Wirkstoffe für das Jahr 2024 (Abbildung 22) bestätigt in vielen Fällen diese Beobachtungen und wird durch die Kenntnis des Kläranlageneinflusses auf die Messstelle RB ergänzt. Der maßgeblich punktuell Eintrag wird damit für Biozide sowie für MCPA und Mecoprop verifiziert. Bei weiteren PSM gibt es eben-

falls einen Beitrag aus dem Abwasser, die diffusen Quellen scheinen aber bei den dargestellten Stoffen häufiger von Bedeutung zu sein. In anderen Regionen Hessens konnten in der Vergangenheit einzelne Kläranlagen als Haupteintragsquelle für PSM identifiziert werden (FRANCK, 2022). Eine ausführliche Betrachtung der stofflichen Schnittmengen zwischen dem Kläranlagenablauf und der Messstelle RB wird in Kapitel 3.3.3 vorgenommen.

An allen Gewässern kommen im Jahr 2024 als neue, wichtige Stoffe Fluopyram und Flufenacet hinzu, die im Jahr 2023 nicht gemessen wurden. Terbutylazin nimmt in der Konzentrationshöhe etwas ab, bleibt aber ebenfalls überall nachweisbar. Die Konzentration von Tebuconazol ist hingegen in 2024 deutlich höher als in 2023 und gehört zu den Stoffen mit den höchsten mittleren Konzentrationen.

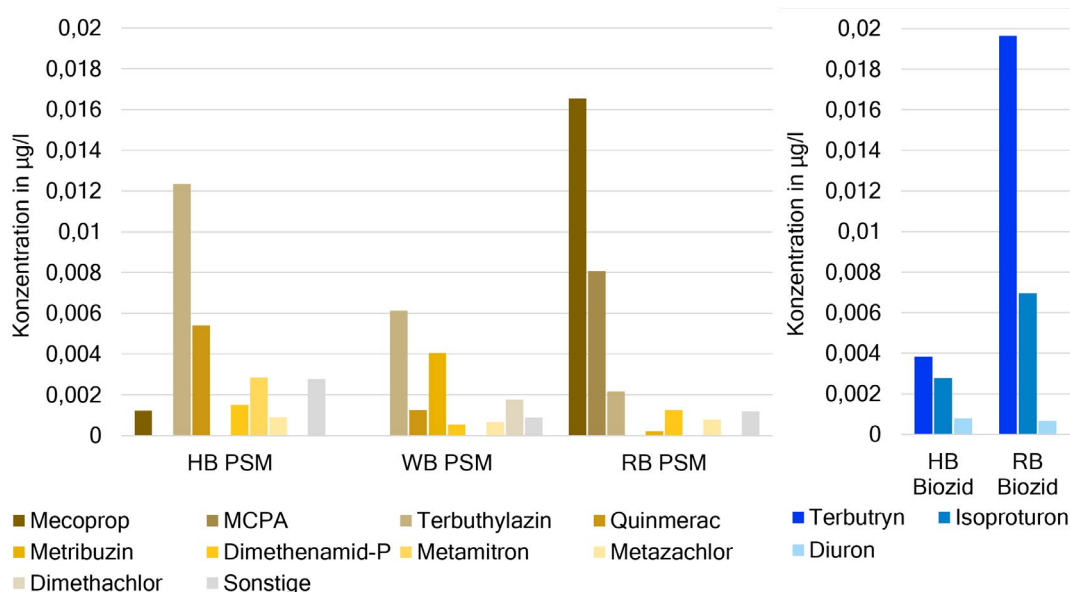


Abb. 21: Mittlere Konzentration der Pestizidwirkstoffe im Jahr 2023 an den Messstellen der Projektregion, aufgeteilt nach Pflanzenschutzmitteln (PSM) und Bioziden.

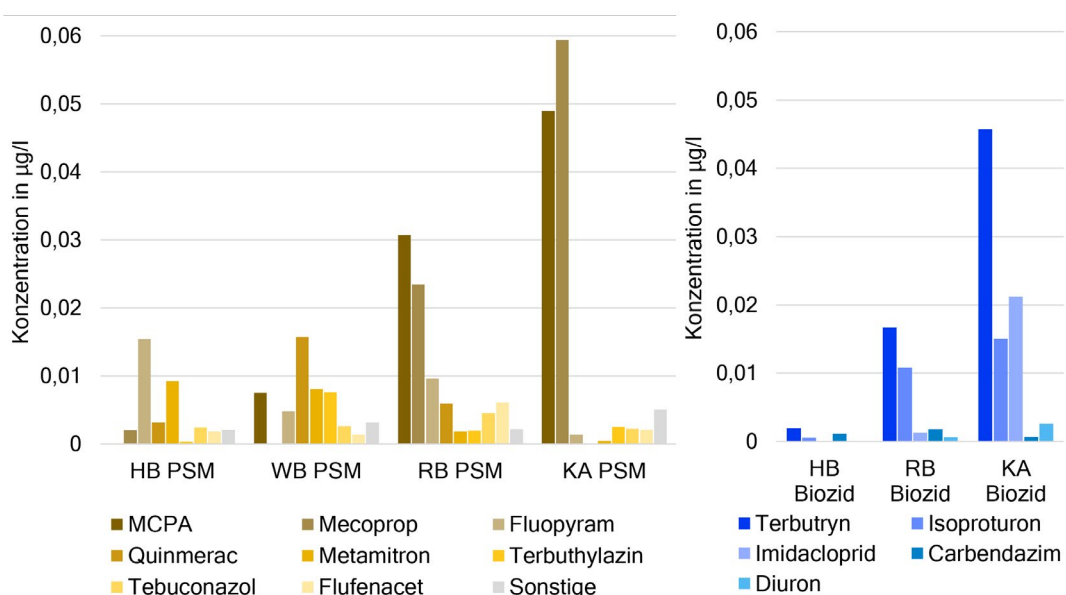


Abb. 22: Mittlere Konzentration der Pestizidwirkstoffe im Jahr 2024 an den Messstellen der Projektregion, aufgeteilt nach Pflanzenschutzmitteln (PSM) und Bioziden.

Die Bedeutung der Eintragspfade wird in den Ergebnissen sichtbar. Trotz einer großen Schnittmenge sind dennoch standortspezifisch verschiedene Einzelsubstanzen dominierend. Die höchste mittlere Konzentration wurde an der Messstelle HB durch Fluopyram, an der Messstelle WB durch Quinmerac und an der Messstelle RB durch MCPA erreicht. Terbutryn spielt an der Messstelle RB eine große, HB eine mittlere und WB keine Rolle. Benachbarte Gewässer können somit trotz der räumlichen und strukturellen Nähe verschieden durch PSM und Biozide geprägt sein. Zudem zeigt sich z. B. in den Veränderungen bei Stoffen, dass Einzeljahre in der Regel nicht ausreichen, um eine Relevanzabschätzung vornehmen zu können. Mehrere Messjahre sind dafür erforderlich. Die neu aufgenommenen Wirkstoffe im Jahr 2024 unterstreichen darüber hinaus, wie wichtig eine geeignete Auswahl für die Target-Analytik ist.

Die TPs unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Verteilung und Dynamik von den Wirkstoffen und sind für 2023 in Abbildung 23 dargestellt. Sie sind insgesamt in deutlich höheren mittleren Konzentrationen nachweisbar. Das Auftreten an den Messstellen HB und WB ähnelt sich dabei sehr stark. An der Messstelle

RB ist das Stoffspektrum zwar ebenfalls vergleichbar, die Konzentrationen sind aber deutlich niedriger. Ein Grund dafür könnte der hohe Abwasseranteil sein, was sich auch in den geringen Befunden von TPs im Kläranlagenablauf im Jahr 2024 (Abbildung 24) zeigt. Demnach spielt der Abbau in der Kläranlage für die hier betrachteten Wirkstoffen eine geringere Rolle als andere Pfade. Die Messstelle WB weist die höchsten Messwerte auf, was ebenfalls auf ein dominant diffuses Eintragsgeschehen für TPs hindeutet. Für photoabbaubare Substanzen kann dies auf einen Photoabbau im Gewässer zurückgeführt werden, der in der Kläranlage nur eine geringe Relevanz hat. Der biologische Abbau in Fließgewässern ist hingegen oftmals so langsam, dass je nach Fließgeschwindigkeit und Abstand der Eintragsquellen keine oder nur eine geringe Konzentrationsreduktion nachweisbar ist (KUNKEL & RADKE, 2011; KRUISDIJK et al., 2022). Höhere Konzentrationen von biologischen Abbauprodukten können somit eher ein Hinweis auf Einträge aus oberflächennahem Grundwasser und entsprechend langen Kontaktzeiten mit dem Boden sein. Die Abbaumechanismen einzelner Substanzen werden in Kapitel 3.4 näher betrachtet.

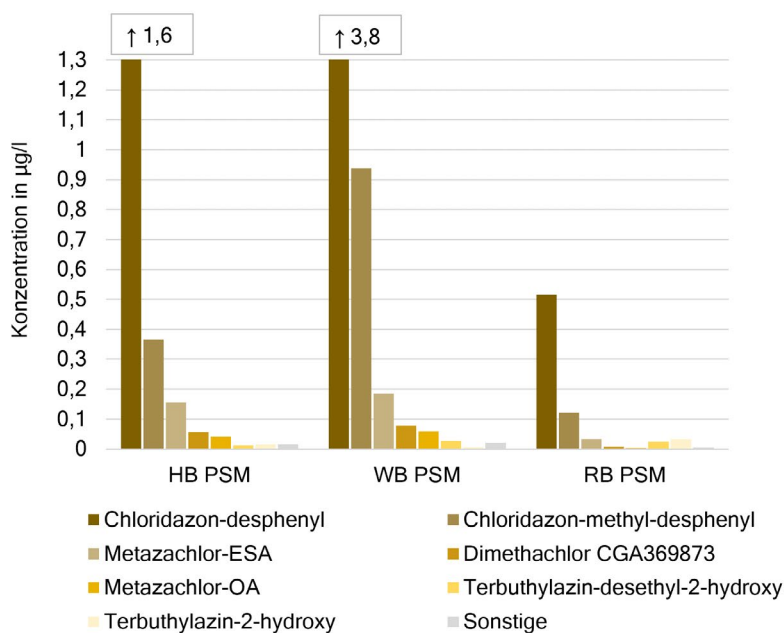


Abb. 23: Mittlere Konzentration der Transformationsprodukte von Pestiziden im Jahr 2023 an den Messstellen der Projektregion.

Zu beachten ist auch, dass die Maximalwerte von Chloridazon-TPs erreicht werden. Die Aufbrauchfrist für Chloridazon-haltige PSM endete bereits im Jahr 2020, sodass diese Einträge vermutlich nicht aus aktuellen Anwendungen resultieren. Im Grundwasser sind Chloridazon-TPs ebenfalls regelmäßig nachweisbar. In der Gemarkung Nieder-Wöllstadt liegen dem HLNUG aus dem Jahr 2021 Grundwassermesswerte in Höhe von 0,16 µg/l für Chloridazon-methyl-desphenyl und von 1,26 µg/l für Chloridazon-desphenyl vor. Diese Umstände verdeutlichen, dass persistente Abbauprodukte noch lange nach einem Widerruf der Zulassung in der Umwelt und im Wasserkreislauf bestehen bleiben können. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die hier festgestellten Befunde in Teilen auch bereits an der Quelle der Gewässer vorhanden sind. Die TP's noch zugelassener Wirkstoffe können hingegen auch auf aktuelle Anwendungen zurückzuführen sein, was dann für einen schnellen Abbau im Gewässer selbst oder durch die Bodenpassage spricht. Die Daten aus 2024 (Abbildung 24) bestätigen die geringe Rolle des Abwasserpfads bei TP's und insgesamt die Trends aus dem Vorjahr. Die TP's sind damit zwischen den Jahren sowie während des Jahresverlaufs (vgl. Kapitel 3.3.1.2) weniger variabel als die Wirkstoffe.

Der Parameterumfang des Projekts hat unter den Pestiziden einen starken Schwerpunkt auf Herbizide. Aus diesem Grund sind die zu erwartenden Effekte auf die Organismengruppe der Photoautotrophen besonders groß. Dies zeigt sich auch in den Ergebnissen der TU-Werte. Der relevante Teil der direkten Belastung tritt bei dieser Gruppe auf, weshalb sie im Folgenden detaillierter betrachtet wird. Es ist jedoch zu beachten, dass damit indirekt auch andere Arten betroffen sind (vgl. Kapitel 2.4.2.5).

Die Häufigkeit von erhöhten TU-Werten beschreibt eine regelmäßig wiederkehrende bis kontinuierliche Belastung im Gewässer. Daher wurde die Anzahl von TU-Werten verglichen, die über einem Schwellenwert von -4 liegen (vgl. LIESS et al., 2022), die für 2023 in Abbildung 25 dargestellt ist. Werden die Häufigkeiten verglichen, so ist im Anwendungsfeld der PSM Terbutylazin führend und bei den Bioziden Terbutryn. Beide Stoffe waren auch bei den Konzentrationswerten auffällig, wobei Terbutryn unter Berücksichtigung der regelmäßigen Toxizität nochmal wesentlich stärker hervortritt. Besonders deutlich ist auch die geringe Bedeutung von TP's bei dieser Auswertung. Obwohl sehr viel höhere Konzentrationen erreicht wurden, ist ihr ökotoxikologisches Wirkpotential im Vergleich so gering, dass sie in einer Risikobetrachtung hinter die Wirkstoffe zurücktreten.

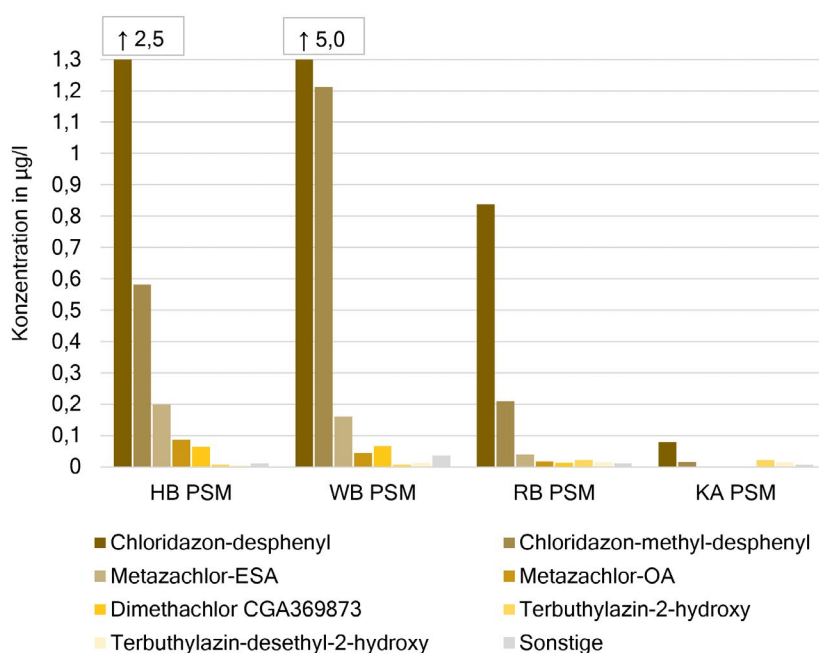


Abb. 24: Mittlere Konzentration der Transformationsprodukte von Pestiziden im Jahr 2024 an den Messstellen der Projektregion.

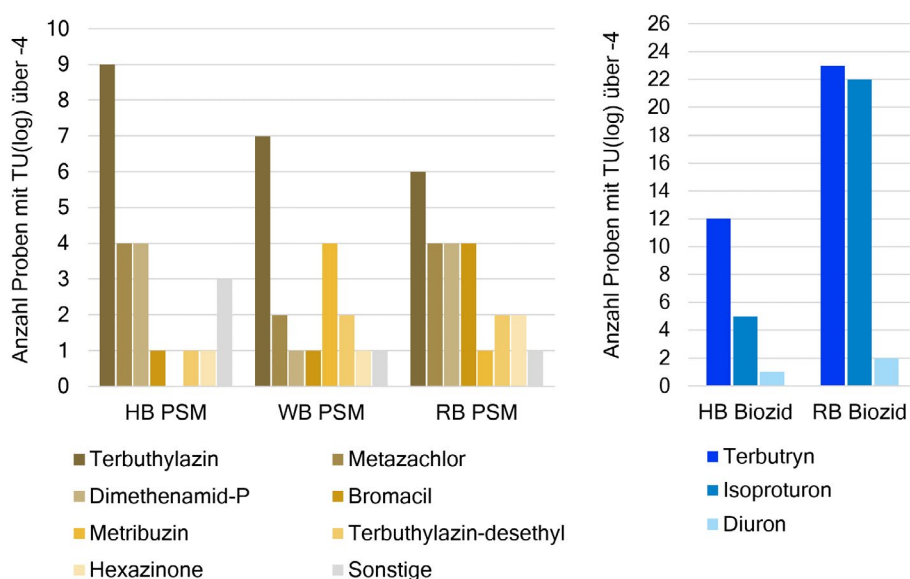


Abb. 25: Häufigkeit der Überschreitung einer Toxic Unit (TU) von -4 für Photoautotrophe pro Stoff im Jahr 2023 an den Messstellen der Projektregion.

Bei der maximal erreichten Toxizität bleibt es mit Terbutylazin und Terbutryn bei denselben Substanzen, die im Jahr 2023 an vorderster Stelle standen (Abbildung 26). Die ähnliche Spitzenbelastung wird erst durch die Einbeziehung der ökotoxikologischen Referenzwerte sichtbar, während die maximal erreichten Konzentrationswerte von Terbutylazin deutlich höher liegen als die von Terbutryn. Insgesamt ist das auffällige Stoffspektrum bei beiden Betrachtungsweisen zu großen Teilen ähnlich. Eine

Ausnahme hiervon ist Florasulam. Mit einem einzigen Befund und durch einen niedrigen ökotoxikologischen Referenzwert (hohe Toxizität) wird der insgesamt zweithöchste TU-Wert erreicht. Es können zu diesem Zeitpunkt akute Effekte aufgetreten sein. Da es sich hier um ein Einzelereignis handelt, taucht Florasulam in der Auswertung nach Häufigkeit nicht auf. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass an anderen Tagen Konzentrationen unterhalb der BG vorlagen, die aufgrund der hohen Toxizität eben-

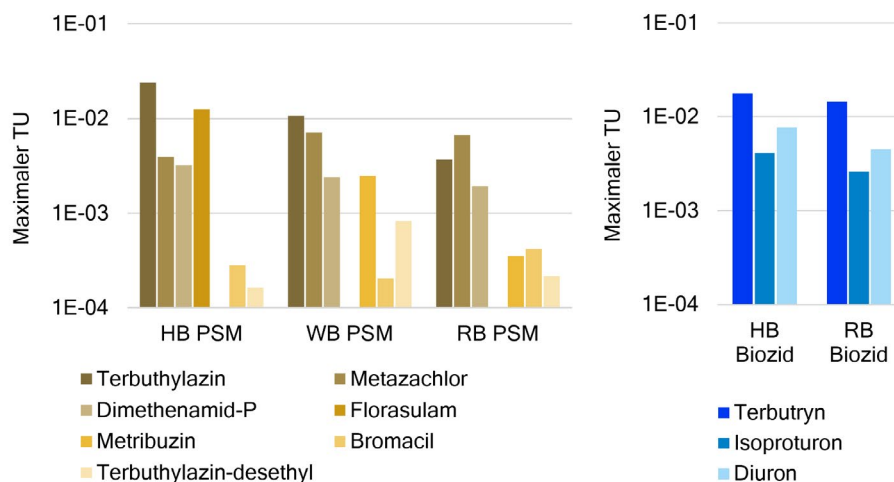


Abb. 26: Maximale Toxic Unit (TU) für Photoautotrophe pro Stoff im Jahr 2023 an den Messstellen der Projektregion.

falls bereits auf Organismen einwirken. Für die Beeinträchtigung aquatischer Ökosysteme sind sowohl wiederkehrende als auch vereinzelte Eintragsgeschehen von Bedeutung (BRUNKE & JAROSCH, 2019). Dieses Zusammenspiel wird auch bei den Bioziden deutlich. Im Maximum erreicht die Messstelle HB, die durch Mischwasserentlastungen geprägt ist, die höchsten TU-Werte. Beim Vergleich der Häufigkeit liegen die Stoffe hingegen deutlich seltener in relevanten Größenordnungen als an der Messstelle RB, wo dauerhaft Abwasser vorhanden ist. Die Messstelle WB zeigt diese Parameter weiterhin nicht, was durch die Abwesenheit von Punktquellen (außer einer Kleinkläranlage) erklärt ist.

Die Auswertungen sind für das Jahr 2024 analog erfolgt und werden in Abbildung 27 und Abbildung 28 gezeigt. Der Bereich der Biozide bildet in beiden Jahren viele Parallelen. Die Information zur Kläranlage Rosbach verdeutlicht auch hier, dass Punktquellen für den Eintrag dieser Stoffe der relevante Pfad sind. Für PSM-Wirkstoffe verschiebt sich im Jahr 2024 das relevante Stoffspektrum zum Teil. Hinzu kommt außerdem, dass in diesen Proben Flufenacet in die Target-Analytik aufgenommen werden konnte, welches in den Messungen im Jahr 2023 noch nicht quantifiziert wurde. Während Terbutylazin bei den Maximalwerten weniger auffällig ist als im Jahr 2023, gehört es erneut zu den Substanzen, die am häufigsten relevante TU-Werte verursachen. Ähnlich

dominant vertreten ist Dimethenamid-P, was somit ebenfalls eine wichtige Rolle spielt und im Vergleich zum Vorjahr zunimmt.

Insgesamt fällt auf, dass im Weinbach seltener TU-Werte oberhalb von -4 erreicht werden. Obwohl auch hier zum Teil erhöhte Konzentrationen festgestellt werden, liegen diese überwiegend bei Substanzen wie Quinmerac, die im Vergleich zu Dimethenamid-P oder Terbutylazin ein geringeres Gefährdungspotenzial gegenüber Photoautotrophen aufweisen. Es gab 10 Befunde von Quinmerac an der Messstelle WB, der maximale TU-Wert (log) lag unter diesen aber nur bei -5,7. Diese Beobachtung zeigt, dass der Einsatz von weniger toxischen Wirkstoffen ein Instrument sein kann, um Gewässerorganismen zu schützen. Hierbei muss aber dennoch zwingend der Gesamtzusammenhang berücksichtigt werden. In realen Ökosystemen kommen Stoffgemische aus verschiedenen Pestiziden oder anderen Spurenstoffen sowie weitere Stressoren wie Temperatur, Nährstoffeinträge oder Defizite in der Gewässerstruktur zusammen (BRUNKE & JAROSCH, 2019). Die Summe dieser Einflüsse und ihrer Effekte ist nicht prognostizierbar, sodass vorsorgend agiert werden muss. Als Gesamtziel für die Pestizidreduktion muss demnach das gemeinsame Erreichen von weniger Substanzen in geringerer Menge und mit geringerer Toxizität in den Gewässern gelten.

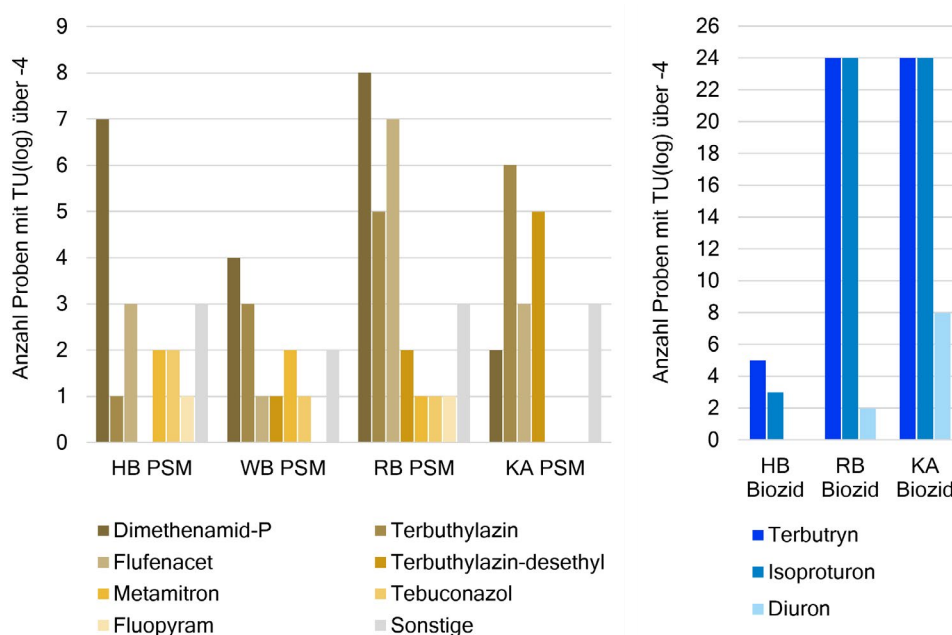


Abb. 27: Häufigkeit der Überschreitung einer Toxic Unit (TU) von -4 für Photoautotrophe pro Stoff im Jahr 2024 an den Messstellen der Projektregion.

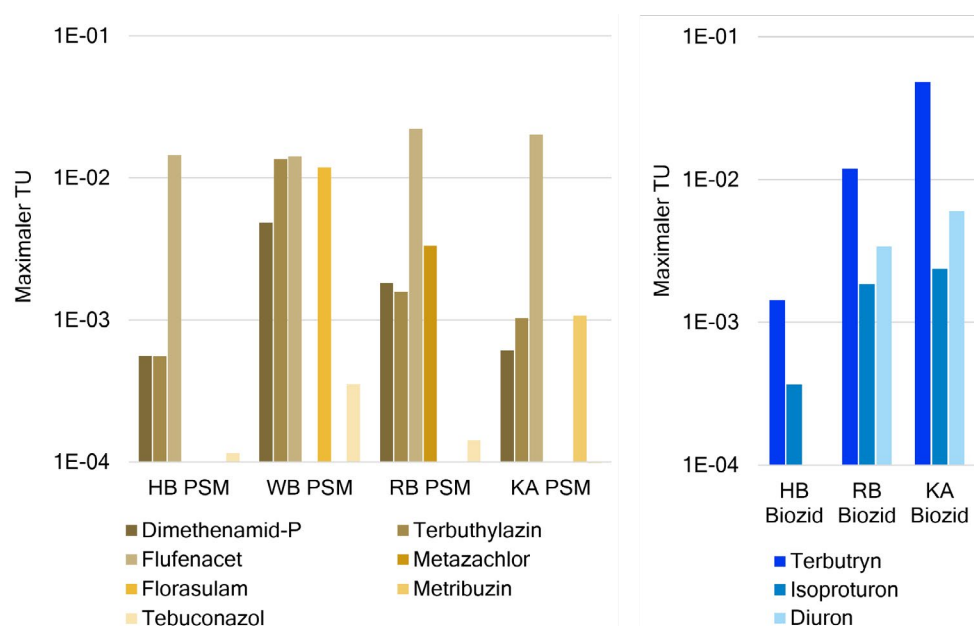


Abb. 28: Maximale Toxic Unit (TU) für Photoautotrophe pro Stoff im Jahr 2024 an den Messstellen der Projektregion.

Zu den maximal erreichten TU-Werten an den Messstellen RB und HB trägt im Jahr 2024 Flufenacet am meisten bei. Dies ist besonders durch die toxische Wirkung auf Algen begründet. Bei der erneuten Risikobewertung der Substanz auf EU-Ebene wurde zudem auch ein potentielles Risiko für aquatische Organismen identifiziert. Darüber hinaus kann Tri-fluoroessigsäure (TFA) als Abbauprodukt entstehen, welches unter anderem eine Gefährdung für das Grundwasser darstellt (EFSA, 2024). Aus diesen Gründen hat Flufenacet im Jahr 2025 keine erneute Zulassung erhalten (Durchführungsverordnung (EU) 2025/910), sodass zu erwarten ist, dass sich in Folge dessen die Befunde reduzieren werden. Am Weinbach erreicht Florasulam den maximalen TU-Wert. Wie schon in 2023 handelt es sich um einen einzelnen Befund, der aber in seiner ökotoxikologischen Bedeutung hervorsticht. Solche kurzzeitigen, aber trotzdem relevanten Einträge können nur durch engmaschige Beprobungen erfasst werden, wie sie hier erfolgt sind. Bei einer monatlichen Stichprobe ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass solche Ereignisse nicht bzw. nicht adäquat abgebildet werden.

3.3.1.2 Betrachtung der zeitlichen Dynamik in der Projektregion Wetterau

Die zeitliche Variabilität lässt sich mit Hilfe von Zeitreihen beschreiben. Hierfür wurden einzelne Stoffe aus dem Bereich der PSM exemplarisch ausgewählt. Die Auswahl basiert insbesondere auf der Häufigkeit (mindestens 10 Befunde in Summe über alle Gewässer) und der möglichst breiten Relevanz für alle Standorte. Die qualitative Darstellung des Wasserstands ist ebenfalls enthalten.

Abbildung 29 zeigt die Auswahl für Stoffe, die eine hohe zeitliche Dynamik aufweisen und insbesondere an einzelnen Tagen mit erhöhten Befunden auffallen. Dieses Muster trifft überwiegend auf PSM zu, die über eine aktuelle Zulassung verfügen. Mit Terbutylazin-2-hydroxy ist auch ein TP in der Darstellung enthalten. In den meisten Proben liegen diese Stoffe unterhalb der BG oder im niedrigen Konzentrationsbereich. Es kommt zu kurzzeitigen Belastungsspitzen, die mit einer zu diesem Zeitpunkt vorgenommenen Anwendung oder mit dem Auftreten eines Regenereignisses zusammenhängen

können. Der Anstieg des Wasserstands im Mai und Juni fällt zum Teil mit Konzentrationserhöhungen zusammen. Im August (14.08.2024) ist dies noch klarer und eindeutiger sichtbar. Der Anstieg des Wasserstands ist hier in allen Gewässern am deutlichsten und führt bei fast allen Stoffen zu einer Konzentrationsspitze. Es ist davon auszugehen, dass es in diesem Fall zu Einträgen durch Oberflächenabfluss

gekommen ist. Die Belastungsspitze an dem genannten Tag zeigt sich auch in den Non-Target-Daten (Kapitel 3.1). Ein Anstieg des Zustroms von Zwischenabfluss oder oberflächennahem Grundwasser tritt bei solchen Regenereignissen ebenfalls auf, wodurch dann insbesondere auch TP's vermehrt ins Fließgewässer transportiert werden können. Dies findet aber zeitverzögert statt (GASSMANN et al., 2013).

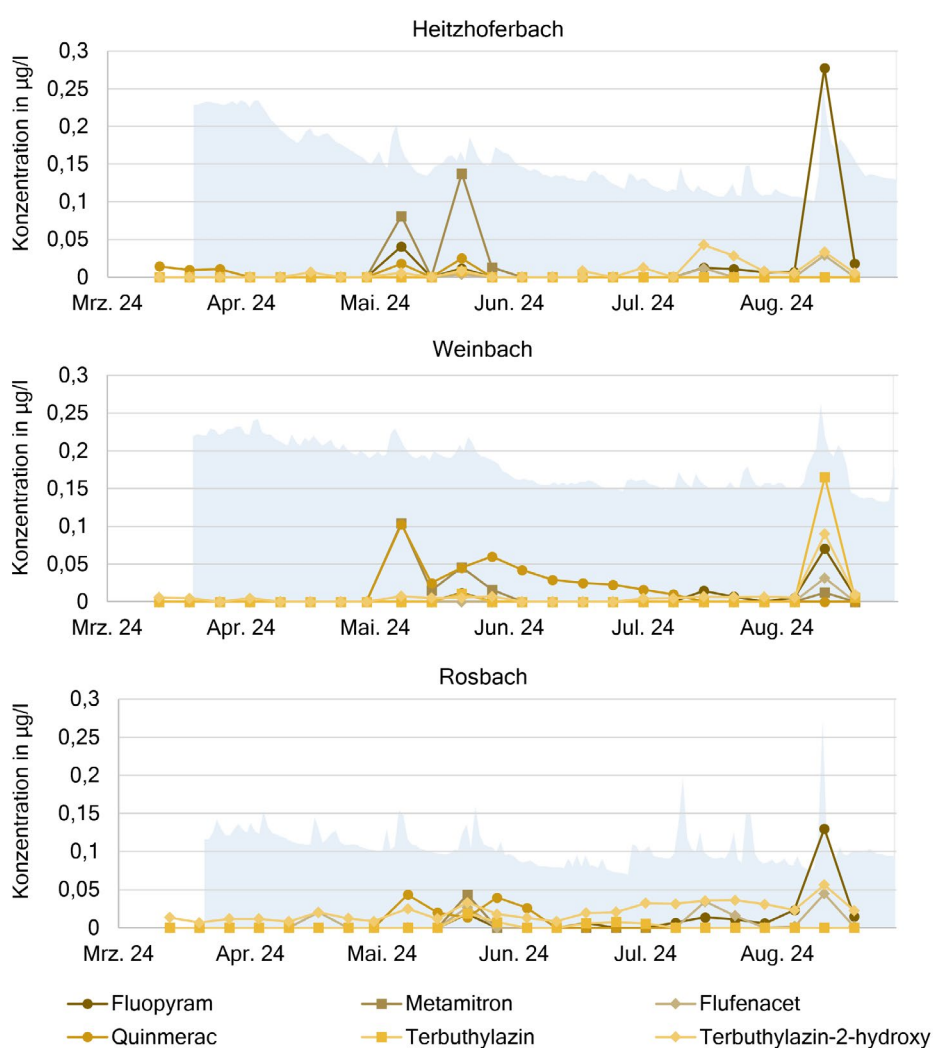


Abb. 29: Zeitreihe von ausgewählten Stoffen mit besonders hoher zeitlicher Dynamik. Hintergrund: Wasserstand des jeweiligen Bachs (qualitativ).

Ein anderes Bild wird z. B. bei TP von Chloridazon und Metazachlor sichtbar (Abbildung 30). Diese Stoffe liegen in fast jeder Probe oberhalb der BG und sind zeitlich weniger variabel. In dieser Beobachtung liegt ein Hinweis darauf, dass die betreffenden Stoffe nicht in direkter Verbindung zu kurzzeitig stattgefundenen PSM-Anwendungen stehen. Sie gleichen eher einer Dauerbelastung, die sich in den Böden, im Sediment oder im austretenden Grundwasser über die Zeit gebildet hat und sich auch im Fließgewässer mit kontinuierlichen Befunden niederschlägt. Besonders auffällig ist zudem, dass am Tag des Regenereignisses im August die meisten Konzentrationen ein lokales Minimum statt ein Maximum bilden. Hier trägt das Regenwasser somit zur Verdünnung bei und führt zu diesem Zeitpunkt nicht durch Abschwem-

mung zu einer Konzentrationserhöhung. In der Folgewoche kommt es dann aber wieder zu einem Anstieg, was mit einem verspätet eintretenden Zufluss von Grund- oder Sickerwasser zusammenhängen kann. Dieses Verhalten wurde bereits in anderen Untersuchungen beobachtet (LIESS et al., 2022; BETZ-KOCH et al., 2023). Damit unterscheiden sich die Stoffe sehr deutlich von der zuvor betrachteten Gruppe. Eine Überschneidung beider Beobachtungen findet sich bei Terbutylazin-2-hydroxy an der Messstelle RB (Abbildung 29). Dort vermischen sich die zeitlichen Muster in Form von dauerhaften Befunden und gleichzeitig einer Erhöhung mit dem Regenereignis. Dies kann unter anderem auch damit begründet werden, dass das TP neben Terbutylazin auch aus dem Biozid Terbutryn entstehen kann (BOLLMANN

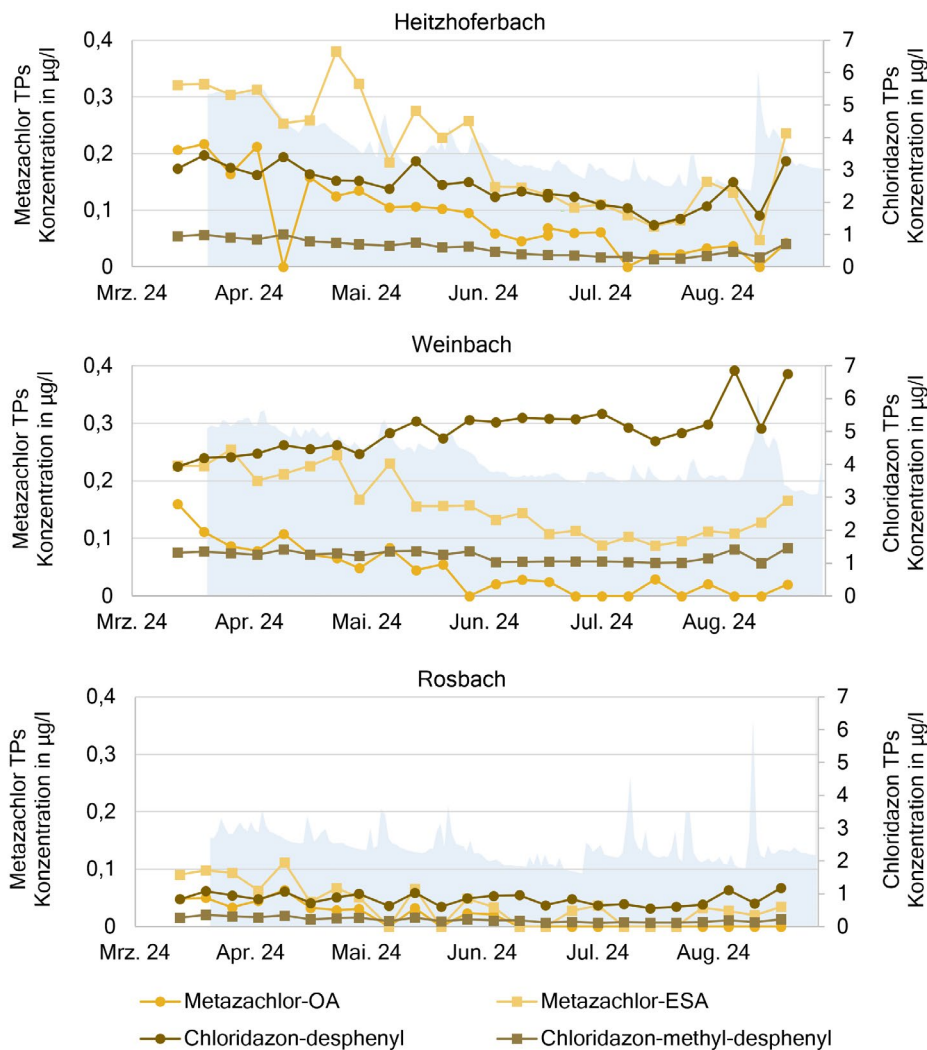


Abb. 30: Zeitreihe von ausgewählten Stoffen mit eher geringerer zeitlicher Dynamik, in diesem Fall die Transformationsprodukte (TPs) von Metazachlor und Chloridazon. Hintergrund: Wasserstand des jeweiligen Bachs (qualitativ).

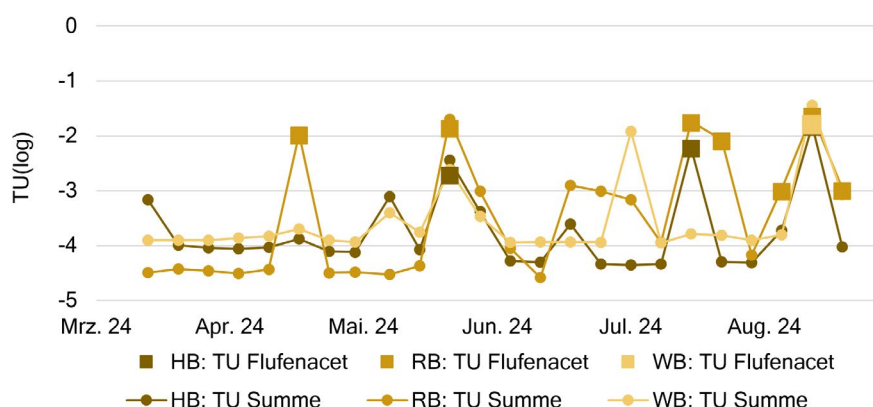


Abb. 31: Zeitreihe der Toxic Units (TU) von allen Stoffen für Photoautotrophe, sowie von Flufenacet.

et al., 2016; LINKE et al., 2021). Somit verbinden sich hier möglicherweise Einträge aus dem Abwasserpfad mit Einträgen aus der Landwirtschaft. Bei den Gewässern ohne Kläranlage (HB und WB) folgt der Stoff dem zeitlichen Verlauf der PSM-Wirkstoffe.

Neben den Konzentrationen wird auch für die Toxizität eine Zeitreihe betrachtet. In Abbildung 31 ist neben dem Summenwert des TU für PSM (ohne Biozide) auch der jeweilige Einzelwert für Flufenacet dargestellt. Flufenacet ist aufgrund seiner häufigen Befunde und seiner hohen Ökotoxizität für einen Großteil des gesamten hier erfassten Risikopotentials verantwortlich. In einzelnen Proben macht es bis zu 75 % der TU-Summe aus. Der zeitliche Verlauf der Toxizität zeigt ebenfalls eine hohe Dynamik mit einzelnen Belastungsspitzen, ähnlich wie bei den Konzentrationsverläufen der PSM-Wirkstoffe. Es wird sichtbar, dass ein TU(log) oberhalb von -2 fast ausnahmslos in Zusammenhang mit hohen Toxizitäten durch Flufenacet erreicht wird. Nur an der Messstelle WB gibt es eine Probe, in der dies nicht der Fall ist. Hier ist Florasulam mit 99 % der TU-Summe der eindeutige Toxizitätstreiber.

Wie bereits beschrieben wird die Anwendung von Flufenacet im Rahmen der Abverkaufs- und Auf-

brauchfristen auslaufen (Kapitel 3.3.1.1). Die gezeigten Daten lassen die Erwartung zu, dass sich dadurch die Toxizität in Gewässern deutlich verringern könnte. Es ist aber zu beachten, dass als Reaktion auf Anwendungsverbote in der Regel auf Ersatzstoffe ausgewichen wird, die dann stärker genutzt werden. Von dieser Verschiebung im Substanzspektrum hängt ab, wie sehr ein Wegfall von Flufenacet die Gewässerbelastung tatsächlich mindert. Kommen Stoffe mit vergleichbaren ökotoxikologischen und umweltchemischen Eigenschaften und in vergleichbarer Menge zum Einsatz, wird keine Veränderung eintreten. Darüber hinaus muss bedacht werden, dass mit Target-Methoden und damit bei Toxizitätsbetrachtungen immer nur eine Auswahl von Stoffen berücksichtigt werden kann. Die hier durchgeführten Untersuchungen zeigen damit ebenfalls nur einen Ausschnitt der stofflichen Belastung. Insbesondere im Bereich der Insektizide liegt trotz geringer Konzentrationen ein erheblicher Teil des Risikos für Nicht-Zielorganismen. Diese erfordern häufig aber eine spezielle und aufwändige Analytik wie beispielsweise bei der Gruppe der Pyrethroide (DAOUK et al., 2022). Mittelfristig sollte es das Ziel der Fließgewässerüberwachung sein, einen möglichst großen Teil der relevantesten Stoffe zu erfassen.

3.3.1.3 Räumliche Gesamtbetrachtung an den Routinemessstellen

Das ergänzte Monitoring an den WRRL-Messstellen wird separat ausgewertet, da die Datendichte mit monatlichen Stichproben und jeweils nur einem Messjahr deutlich niedriger ist. Durch die Stichproben wird stärker die Hintergrundbelastung erfasst, während ereignisbezogene Einträge gegebenenfalls unterrepräsentiert sind. Dies muss bei der Interpretation berücksichtigt werden. Der Fokus lag bei dieser Betrachtung stärker in der Erfassung größerer zusammenhängender Flächen. Daher findet eine räumliche Auswertung statt, um sichtbar zu machen, in welchen Wasserkörpern die maßgeblichen PSM-Einträge des Einzugsgebiets stattfinden. Für eine möglichst eindeutige Interpretierbarkeit sind nur Stoffe enthalten, die klar dem Bereich landwirtschaftlicher PSM zugeordnet werden können (z. B. kein MCPA und Mecoprop). Biozide sind hier nicht näher betrachtet. In Abbildung 32 ist die mittlere Konzentration aller erfassten PSM-Wirkstoffe pro Wasserkörper dargestellt.

Die farbliche Abstufung entspricht der Einteilung in sechs Quantile und ist damit eine statistische Gruppierung. Die niedrigsten Konzentrationen sind hell, die höchsten dunkel dargestellt.

Die Einzugsgebiete der Gersprenz und der oberen Nidda zeigen zum Teil abweichende Muster. Die Gersprenz wird in der Tendenz in ihrem Verlauf offensichtlich immer stärker belastet. Ein eher niedrigeres Ausgangsniveau in den meisten Gebieten steigert sich durch immer mehr hinzukommende Quellen und das Zusammenfließen der Teilbereiche. Mit besonders hohen Werten tritt die Lache (Messstelle 592) hervor, was hauptsächlich auf Befunde von 2,4-D zurückzuführen ist. Danach liefert der untere Ohlebach (Messstelle 118) den zweitgrößten Beitrag zum Unterlauf der Gersprenz. An der Nidda gibt es im Unterschied dazu zwei Wasserkörper, die direkt im Oberlauf hohe Konzentrationen zeigen. Dabei handelt es sich um den Langder Flutgraben (Messstelle 194) und den Wehrbach (Messstelle 894). Hauptverantwortlich dafür sind die Stoffe Dimethenamid-P, Fluopyram und Terbuthylazin.

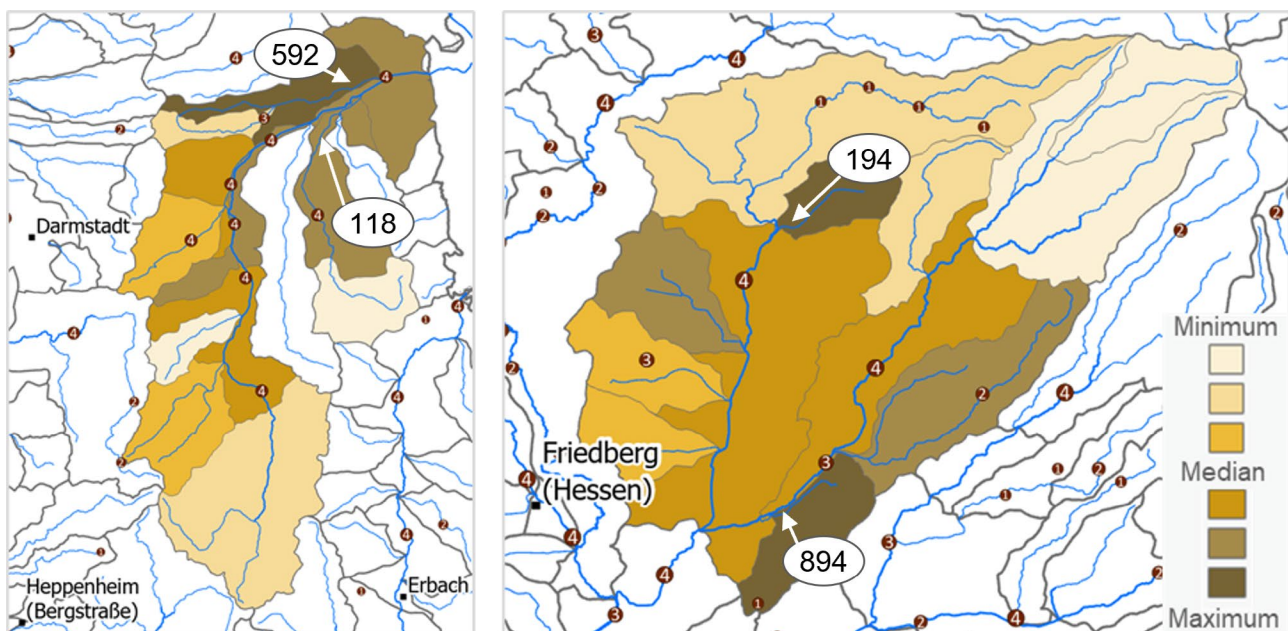


Abb. 32: Mittlere Konzentration der gemessenen Pflanzenschutzmittelwirkstoffe pro Wasserkörper von niedrig (hell) nach hoch (dunkel). Die Gruppierung ist rein statistisch entsprechend der Bildung von sechs Quantilen. Punkte: Kläranlagen mit Angaben der Größenklasse. Auffällige Messstellen sind mit ihrer ID markiert. Datengrundlage Hintergrund: GeoBasis-DE / BKG 2013, Darstellung durch HLNUG.

Im Sinne des Ansatzes mit TU-Werten gilt es neben der konzentrationsbasierten Einordnung die Wasserkörper zu identifizieren, die zur Toxizität durch PSM-Wirkstoffe beitragen. Hierzu wurde der Mittelwert der Einzelstoffe mit dominierender landwirtschaftlicher Nutzung in TU umgerechnet und über die Substanzgruppe zum TU(Sum) zusammengefasst. Das Ergebnis ist in Abbildung 33 dargestellt. Die farbliche Abstufung erfolgt in diesem Fall über die Toxizitätsklassen.

Einige Trends in der Verteilung der Belastung lassen sich analog zu den Konzentrationen beobachten. Insgesamt kommt es vor allem in niedrigeren Bereichen zu einer Angleichung der Toxizitätsabschätzung. Auch die Lache (Messstelle 592) wird nun vergleichbar zu den benachbarten Wasserkörpern eingestuft, da 2,4-D ein niedrigeres ökotoxikologisches Risiko für Photoautotrophe aufweist als andere PSM. An der Nidda zeigen der Langder Flutgraben (Messstelle 194) und der Laisbach (Messstelle 195) die höchsten TU-Werte. Der Laisbach ersetzt den Wehrbach als Schwerpunkt im Vergleich zu den Konzentrationen. Dies ist besonders durch Flufenacet Befunde begründet, die wie bereits beschrieben mit einer hohen Ökotoxizität einhergehen.

Ein eindeutiges Bild in Bezug auf Punktquellen lässt sich hier nicht ableiten. Übereinstimmend zwischen den Regionen ist das Ergebnis, dass Wasserkörper mit einem Anteil landwirtschaftlicher Fläche unter 20 % und ohne Kläranlageneinfluss im Mittel einen Wert von -4 nicht überschreiten. Für die Überwachung landwirtschaftlicher PSM-Einträge auf landesweiter Ebene könnten unter anderem diese Parameter zum Beispiel als mögliches Auswahlkriterium zur Priorisierung genutzt werden.

Die beschriebenen Auswertungen wurden in derselben Vorgehensweise für die Gruppe der TP's durchgeführt und auf Basis der Konzentrationen (Abbildung 34) und TU-Werte (Abbildung 35) dargestellt. Im Vergleich zu den Wirkstoffen rücken hier andere Wasserkörper mit hohen Konzentrationen in den Vordergrund. In beiden Regionen betrifft dies kleine Wasserkörper im Oberlauf ohne Kläranlageneinfluss. An der Gersprenz handelt es sich dabei um den Fischbach (Messstelle 792) und an der oberen Nidda um den Sommerbach (Messstelle 169) und den Waschbach (Messstelle 163). Dies spricht für eine dominierende Rolle diffuser Eintragspfade, die deutlich stärker erkennbar ist, als bei den Wirkstoffen.

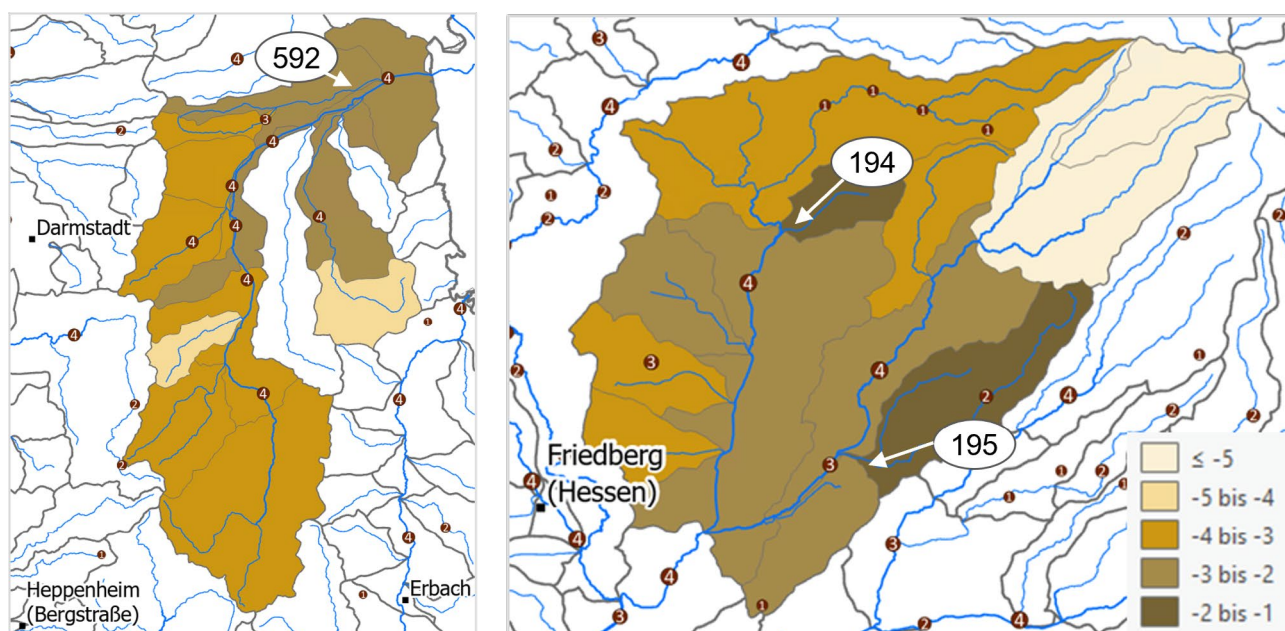


Abb. 33: Mittlere Toxic Unit (TU) der gemessenen Pflanzenschutzmittelwirkstoffe für Photoautotrophe. Darstellung pro Wasserkörper von geringer Toxizität (hell) zu hoher Toxizität (dunkel). Punkte: Kläranlagen mit Angaben der Größenklasse. Auffällige Messtellen sind mit ihrer ID markiert. Datengrundlage Hintergrund: GeoBasis-DE / BKG 2013, Darstellung durch HLNUG.

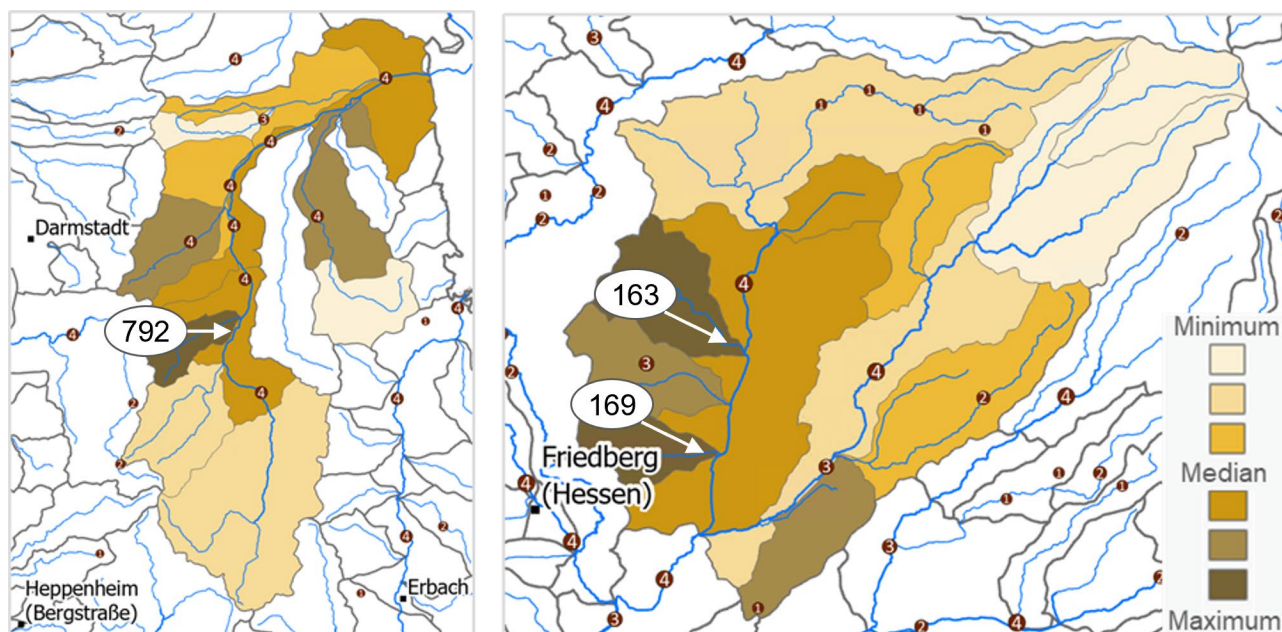


Abb. 34: Mittlere Konzentration der gemessenen Transformationsprodukte von Pflanzenschutzmitteln pro Wasserkörper von niedrig (hell) nach hoch (dunkel). Die Gruppierung ist rein statistisch entsprechend der Bildung von sechs Quantilen. Punkte: Kläranlagen mit Angaben der Größenklasse. Auffällige Messtellen sind mit ihrer ID markiert. Datengrundlage Hintergrund: GeoBasis-DE / BKG 2013, Darstellung durch HLNUG.

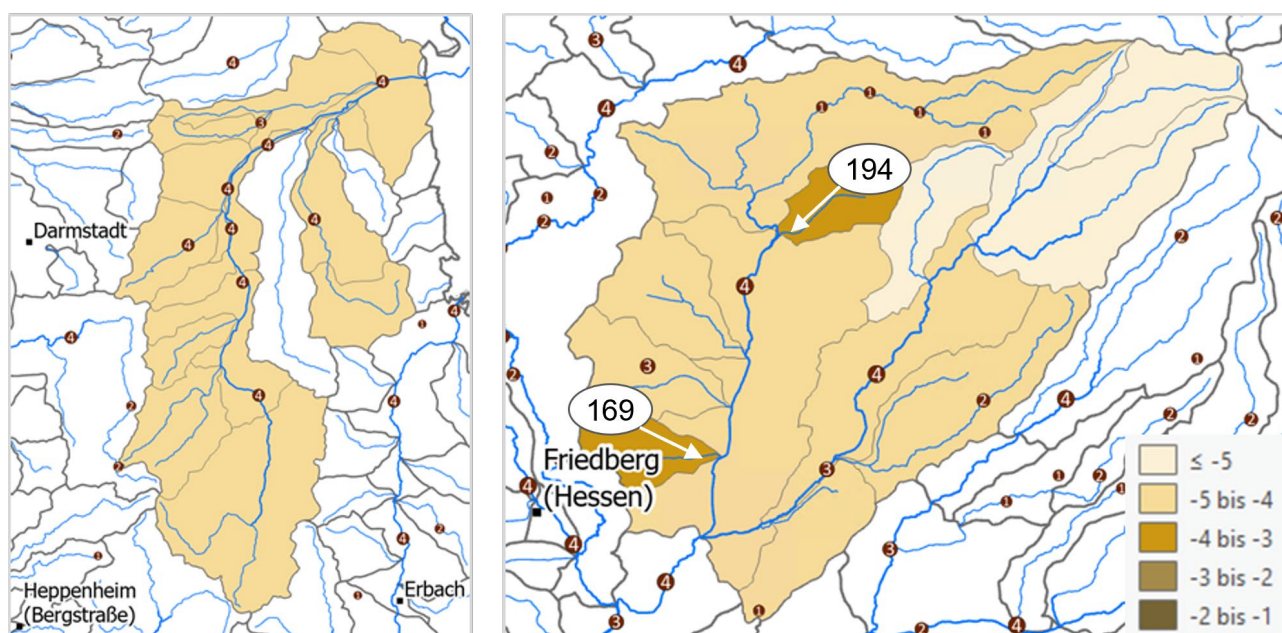


Abb. 35: Mittlere Toxic Unit (TU) der gemessenen Transformationsprodukte von Pflanzenschutzmitteln für Photoautotrophe. Darstellung pro Wasserkörper von geringer Toxizität (hell) zu hoher Toxizität (dunkel). Punkte: Kläranlagen mit Angaben der Größenklasse. Auffällige Messtellen sind mit ihrer ID markiert. Datengrundlage Hintergrund: GeoBasis-DE / BKG 2013, Darstellung durch HLNUG.

Hier gilt jedoch einschränkend, dass die Datengrundlage – wie bereits beschrieben – bestimmte Quellen (z. B. Oberflächenabfluss) nicht ausreichend abbildet. Ereignisbezogene Untersuchungen zeigten am Waschbach in der Vergangenheit auch eine hohe Relevanz von PSM-Wirkstoffen an diesem Standort (BETZ-KOCH et al., 2023), was die Bedeutung der Probenahme erneut unterstreicht. Die Schlussfolgerungen bestätigen dennoch die bisherigen Beobachtungen hinsichtlich der verschiedenen Muster, die auch in der Projektregion vorliegen (vgl. Kapitel 3.3.1.1). Die Diskussion von Eintragsdynamiken muss demnach innerhalb von verschiedenen Untergruppen der Pestizide stattfinden.

Die Auswertung in Bezug auf die Toxizität der TPs zeigt überwiegend eine Einstufung in niedrige Klassen. Nur in zwei Wasserkörpern (Messstelle 194 und 169) liegt eine Erhöhung vor. Im Gegensatz zu den Wirkstoffen resultiert dies aber nicht überwiegend aus einzelnen Stoffen, sondern aus einem insgesamt höheren Niveau der Messwerte. Für das Schutzgut „Gewässerökologie“ scheinen somit Wirkstoffe von größerer Bedeutung zu sein als die hier betrachteten TPs.

Das verhältnismäßig geringe ökotoxikologische Risiko entspricht ebenfalls den Ergebnissen der Projektregion. Dennoch sind TPs nicht grundsätzlich zu vernachlässigen. Sie tragen wie alle Einträge zu der Summe vorhandener Stoffe und damit zu möglichen Mischungstoxizitäten bei. Im Fall einer hohen Persistenz reichern sie sich in Abhängigkeit ihrer Stoffeigenschaften in Böden, Gewässern oder auch Biota über viele Jahre an und haben dort eine langfristige Relevanz. Dabei kann zudem eine Verlagerung in das Grundwasser erfolgen (vgl. Kapitel 2.1.2), wo TPs dann eine wichtige Rolle bei der Trinkwasseraufbereitung spielen können.

3.3.2 Qualitative Messwerte an den Messstellen HB, KA, RB und WB

Im NTS wurden an den verschiedenen Messstellen unter den verwendeten Methoden und Algorithmen bis zu 10.000 Features detektiert (Abbildung 36, oben). Im Jahr 2023 ergab sich eine stetig steigen-

de Anzahl an Features im Untersuchungszeitraum an allen Messstellen. Der Anstieg verlief dabei nicht linear, sondern in zwei bis drei Abschnitten mit Brüchen im Juli und August. Die Anzahl der Pharmaka (Abbildung 36, mittig) folgte dem gleichen Trend, während die Anzahl Pestizide (Abbildung 36, unten) bis August anstieg und dann abnahm. Im Jahr 2024 wurde eine ähnliche Anzahl an organischen Verbindungen detektiert, allerdings mit anderen Trendverläufen. Für die Gesamtanzahl an Features waren an den Messstellen HB, KA und WB im Juli Maxima zu erkennen, für die Messstelle RB ergab sich eine größere Streuung der Daten. Die Anzahl an Pharmaka änderte sich kaum über den gesamten Zeitraum, während die Anzahl an Pestiziden einen vergleichbaren Verlauf mit den unbekannten Features zeigte.

Betrachtet man die zugehörigen mittleren Intensitäten über alle Features, Pharmaka und Pestizide an den Messstellen über die Beprobungszeit (Abbildung 37), erkennt man teilweise ähnliche, teilweise gegenläufige Trends zur Anzahl an Substanzen. So ergab sich für die Gesamtanzahl an Features ein deutlich ausgeprägtes Maximum im Juni 2023, das nicht über die mittleren Intensitäten der annotierten Pharmaka und Pestizide zu erklären ist. Für das Jahr 2024 zeigten sich an den Messstellen HB, KA und RB steigende Intensitäten der unbekannten Features ab Juni, während an der Messstelle WB die mittleren Intensitäten einen nicht kontinuierlichen Verlauf zeigten. Auch diese Verläufe sind nicht vollständig mit den annotierten Pharmaka und Pestiziden erklärbar.

Für das Jahr 2024 konnten aufgrund der Hinzunahme der Messstelle KA und der Ermittlung der Wasserstände Hinweise auf Eintragspfade hinzugewonnen werden. Die Wasserstände (Abbildung 8) an allen Messstellen nahmen von Beginn der Probenahme bis August tendenziell ab, anschließend bis Ende der Probenahme wieder zu. Dieser Trend lässt sich im Verlauf der mittleren Intensitäten der unbekannten Features erkennen. Für die Pestizide ergaben sich zu Beginn der Probenahme die höchsten mittleren Intensitäten, die innerhalb von acht Wochen auf ein Minimum an allen Messstellen sanken. Dies entspricht tendenziell dem Verlauf der Wasserstände und deutet damit auf eine Reduzierung der diffusen Einträge, z. B. durch das Versiegen von Drainagen hin.

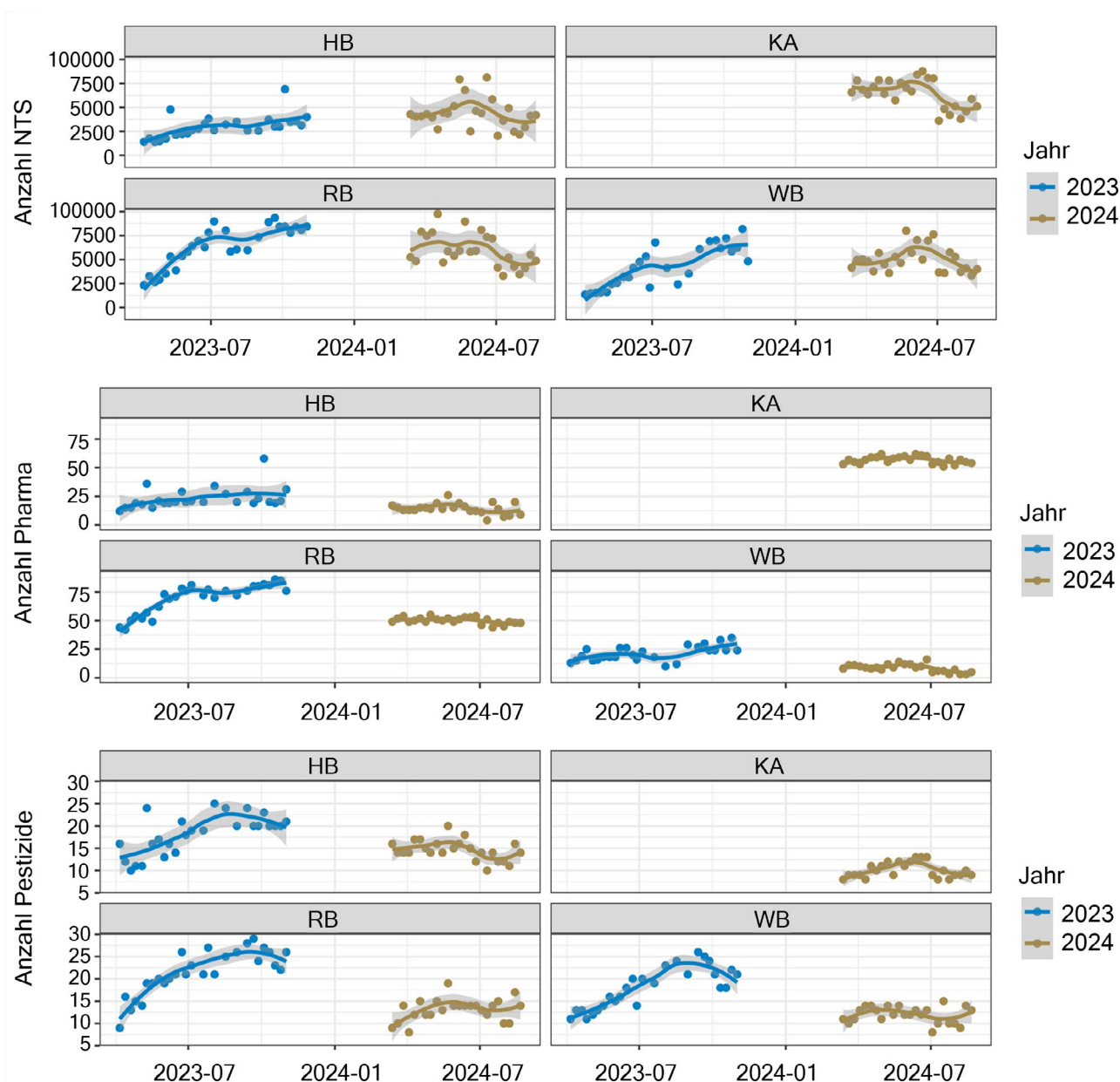


Abb. 36: Gesamtanzahl Features (oben), annotierte Pharmaka (mittig) und annotierte Pestizide (unten) je Messstelle über die Zeit in den Jahren 2023 (blau) und 2024 (braun).

Im Vergleich der Messstellen RB und KA ist der Einfluss von Kläranlagen auf die Belastung von Bächen zu erkennen: sowohl die Verläufe der Pharmaka als auch die der Pestizide ist an beiden Messstellen vergleichbar. Die Messstelle HB ist durch MWE und RWE beeinflusst, was aber eher konstante Intensitäten für Pharmaka auf. Der vergleichbare Trend für unbekannte Features und Pestizide ist daher eher

durch diffuse Einträge zu erklären. Die Messstelle WB ist nicht bzw. kaum kommunal belastet, was die geringe Anzahl an Pharmaka und deren niedrigen, konstanten mittleren Intensitäten bestärkt. Der Verlauf der Intensitäten der Pestizide ist daher nur durch diffuse Einträge zu erklären. Ungeklärt bleibt allerdings der Verlauf der unbekannten Features im Mai/Juni an dieser Messstelle.

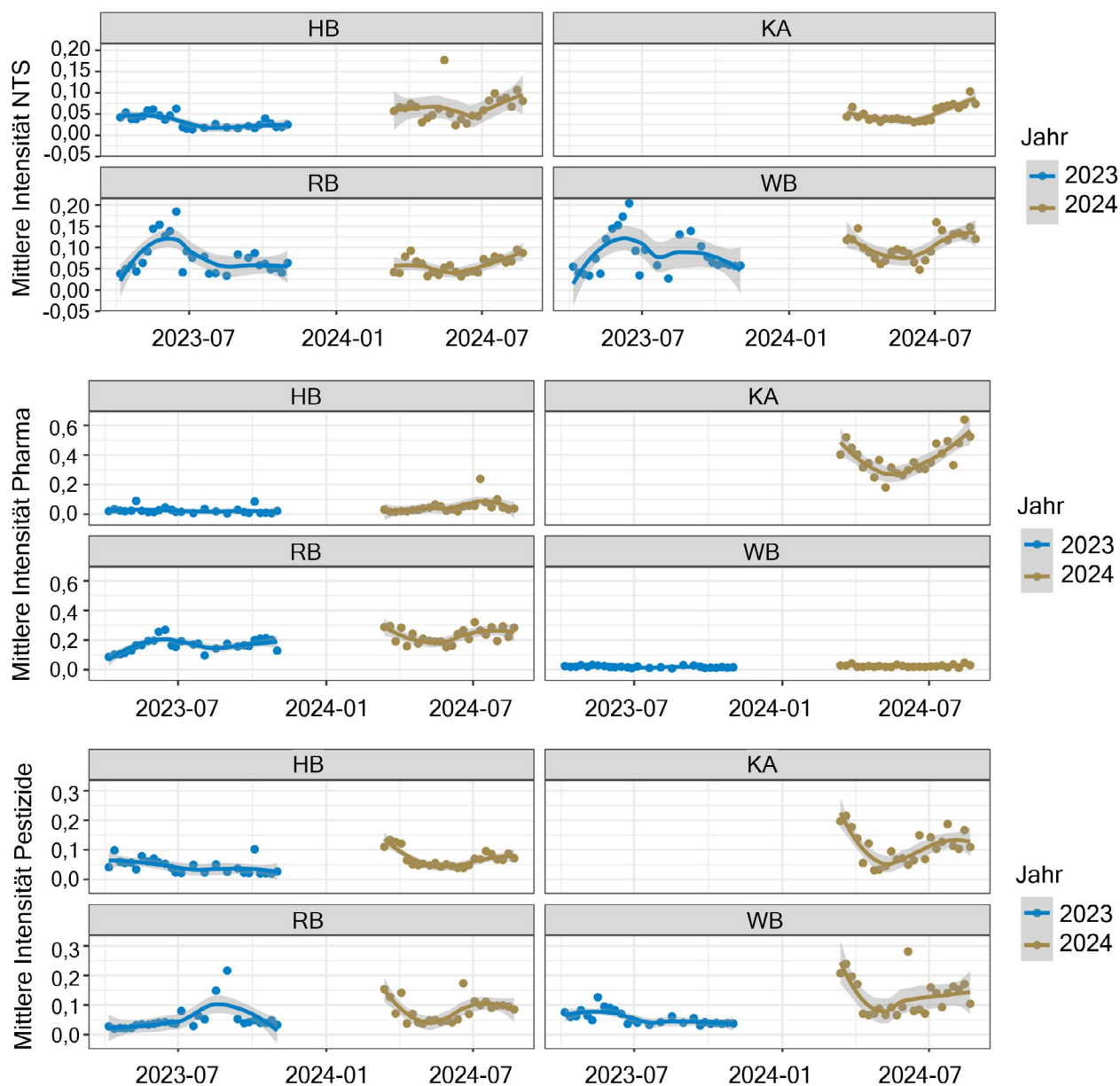


Abb. 37: Tägliche Mittelwerte der Intensitäten über alle Features (oben), annotierte Pharmaka (mittig) und annotierte Pestizide (unten) je Messstelle über die Zeit in den Jahren 2023 (blau) und 2024 (braun).

Insgesamt wurden in den NTS-Daten 25 Substanzen direkt über die Spektrenbibliothek identifiziert, die der Klasse Pestizide zugeordnet wurden, aber nicht in der Target-Methode berücksichtigt waren. Von

diesen wurde nur Tetraconazol nicht an den intensiver beprobten Messstellen detektiert. Sie sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tab. 7: Über die Spektrenbibliothek identifizierte Substanzen der Klasse „Pestizid“ mit Angabe der Detektionen in den Matrices. Fettgedruckte Substanzen waren bisher nicht im hessischen Monitoring integriert.

Substanz	Information	2023			2024			
		HB	RB	WB	HB	RB	WB	KA
2-(Methylthio)benzothiazol	Abbauprodukt Methythiocyanat (Fungizid) bzw. Mecaptobenzotriazol (Vulkanisationsbeschleuniger)		x					
DEET	Insektenabwehrmittel / Repellent	x	x	x	x	x		x
Desethylatrazin	Abbauprodukt Atrazin	x						
Diazinon	Insektizid, Akarizid		x					
Didecyl-dimethylammonium	Biozid	x	x	x	x	x	x	x
Diflufenican	Herbizid		x	x				
Fluopicolid	Fungizid	x		x				
Isoproturon-desmethyl	Abbauprodukt Isoproturon	x	x					
Metolachlor NOA 413173	Abbauprodukt Metolachlor			x	x	x	x	x
Penconazol	Fungizid	x		x				
Propamocarb	Fungizid	x		x				
Propoxycarbazon	Herbizid	x		x				
Tritosulfuron	Herbizid	x						x
Prothioconazol-desthio	Abbauprodukt Prothioconazol (Fungizid)	x	x	x				
Spiroxamin	Fungizid		x		x	x	x	x
Terbutylazin GS40436	Abbauprodukt Terbutylazin		x	x				
Terbutrynsulfoxid	Abbauprodukt Terbutryn	x	x		x	x	x	
Tetraconazol	Fungizid							
Thiabendazol	Fungizid; auch Anthelminthikum (Pharma)	x		x				
4,6-Dinitro-O-cresol	Insektizid, Herbizid	x	x	x				
Fipronil	Biozid, Insektizid		x					
Fipronilsulfon	Abbauprodukt Fipronil		x					
Fluxapyroxad	Fungizid	x	x	x	x	x	x	x
Mesosulfuron-methyl	Herbizid	x		x				
Metolachlor CGA 368208	Abbauprodukt Metolachlor	x	x	x				

Die Substanzen waren hauptsächlich im Jahr 2023 zu detektieren. Nur wenige Substanzen (z. B. Terbutrynsulfoxid und Fluxapyroxad) wiesen auch positive Detektionen im Jahr 2024 an den hochaufgelöst beprobten Messstellen auf. Allerdings war die Anzahl an Pestiziden im Jahr 2024 insgesamt geringer als im Jahr 2023. Ein Grund hierfür war mit der vorliegenden Datenlage nicht zu erkennen.

Prothioconazol-desthio wies im Jahr 2023 eine hohe Detektionsfrequenz an den Messstellen HB, RB und WB und Intensitätsmaxima im Juni/Juli auf (Abbildung 38). Es handelt sich bei der Substanz um ein Abbauprodukt des Fungizids Prothioconazol, das teilweise in Verbindung mit Fluopyram eingesetzt wird

(siehe Kapitel 3.5). Prothioconazol selbst konnte in den Proben nicht nachgewiesen werden. Fluopyram wurde zwar auch im Jahr 2024 detektiert, Prothioconazol-desthio allerdings nicht. Dennoch sollte die Substanz in Zukunft weiter berücksichtigt und beobachtet werden. Dies zeigt sich auch in den Daten des HLNUG. Prothioconazol ist seit 2013 Bestandteil der hessischen Fließgewässerüberwachung. In dieser Zeit (bis einschließlich 2023) gab es für den Stoff keinen einzigen Befund. Die Erkenntnisse aus den NTS-Daten deuten darauf hin, dass Prothioconazol in der Nutzung dennoch relevant sein kann. Statt des Wirkstoffs müsste aber eher das TP in Mesoprogramme aufgenommen werden, um Einträge aus diesen Anwendungen zu erfassen.

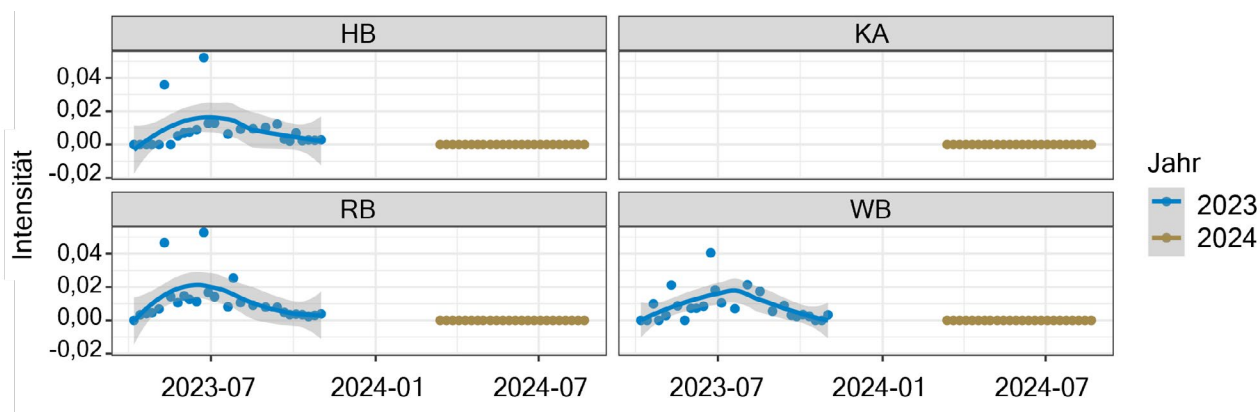


Abb. 38: Zeitlicher Verlauf der Intensitäten von Prothioconazol-desthio an den Messstellen HB, KA, RB und WB in den Jahren 2023 (blau) und 2024 (braun).

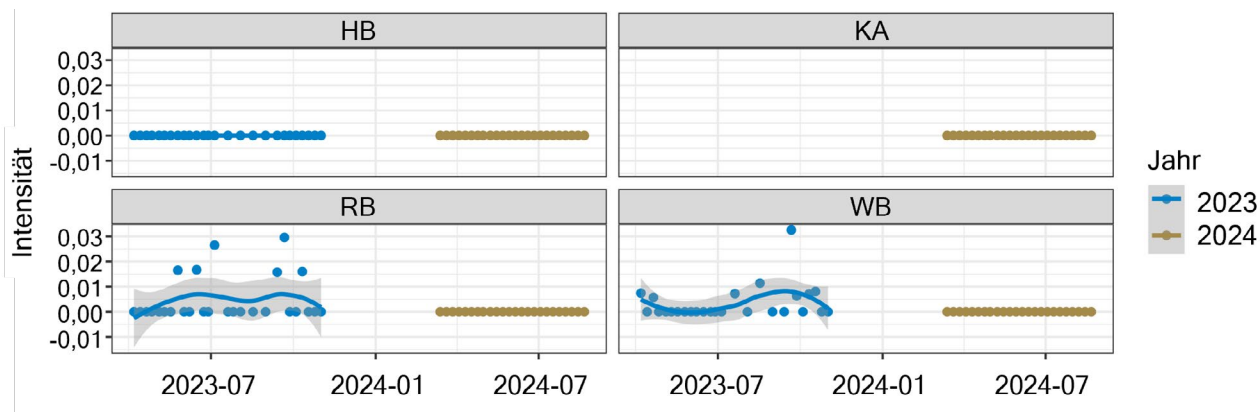


Abb. 39: Zeitlicher Verlauf der Intensitäten von Terbutylazin GS40436 an den Messstellen HB, KA, RB und WB in den Jahren 2023 (blau) und 2024 (braun).

Terbutylazin GS40436 ist ein TP von Terbutylazin. Es wurde nur im Jahr 2023 an den Messstellen RB und WB detektiert (Abbildung 39). Die Zeitreihen korrelieren teilweise mit denen der anderen annotierten Substanzen der Terbutylazin-Gruppe. Bei GS40436 handelt es sich aber um ein weniger häufig gefundenes TP. Hauptabbauprodukte des Terbutylazins sind Terbutylazin-desethyl und Terbutylazin-2-hydroxy, die in beiden Jahren an den Messstellen HB, RB und WB und auch in der KA detektiert wurden. Gegebenenfalls sollte auch das GS40436 weiter beobachtet werden, da es bis ins Grundwasser vordringen kann.

Bei Terbutrynsulfoxid handelt es sich um ein TP von Terbutryn. Beide Substanzen wurden in den Jahren 2023 und 2024 an den Messstellen HB und RB de-

tektiert. Für Terbutryn ergab sich im Jahr 2024 eine deutliche Korrelation zwischen den Daten aus der KA und an der Messstelle RB, sowohl den zeitlichen Verlauf betreffend als auch die Intensitäten. Terbutrynsulfoxid wurde nur an einem Probenahmetag in der Kläranlage detektiert, deutlich häufiger an den Messstellen HB und RB (Abbildung 40). Die Intensitätsmaxima lagen für beide Substanzen im Juli/August. Die Messstelle RB ist durch die Kläranlage beeinflusst, aber auch durch MWE und RWE. Die Messstelle HB ist durch MWE und RWE beeinflusst. Die Zeitpunkte der Detektionen von Terbutrynsulfoxid entsprechen dabei Probenahmetagen mit erhöhten Wasserständen. An der Messstelle WB (ohne MWE und RWE) tritt die Substanz nicht auf. Es wäre daher möglich, dass das Vorkommen von Terbutrynsulfoxid an HB und RB über die Entlastungen zu erklären ist.

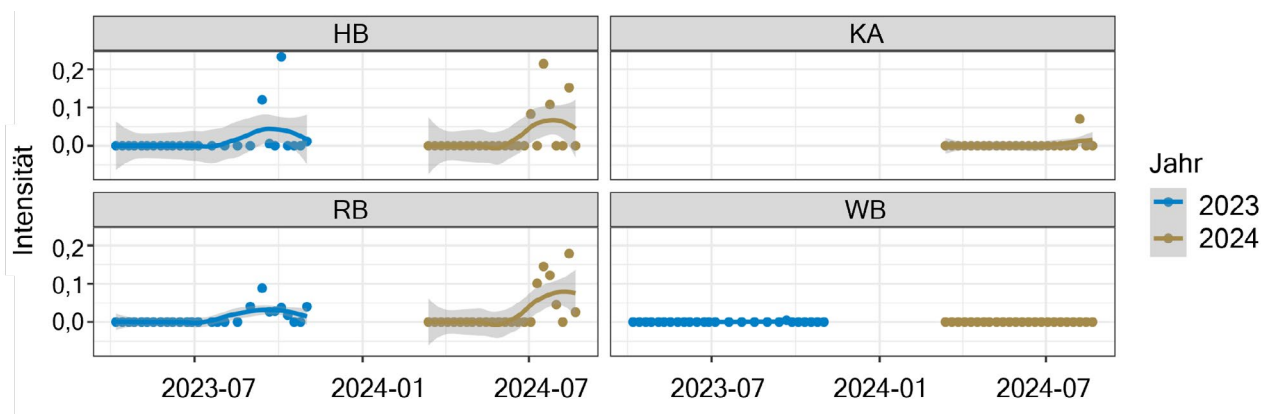


Abb. 40: Zeitlicher Verlauf der Intensitäten von Terbutrynsulfoxid an den Messstellen HB, KA, RB und WB in den Jahren 2023 (blau) und 2024 (braun).

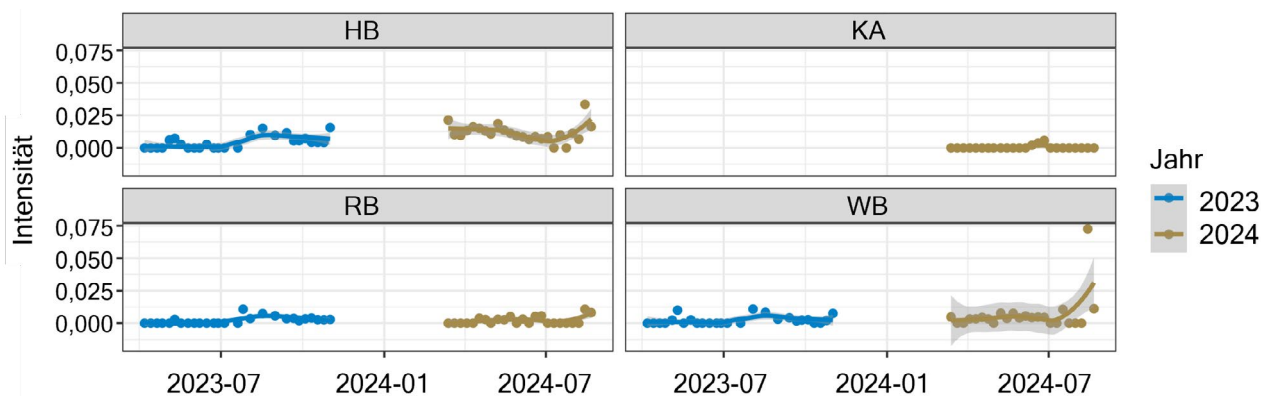


Abb. 41: Zeitlicher Verlauf der Intensitäten von Fluopyroxad an den Messstellen HB, KA, RB und WB in den Jahren 2023 (blau) und 2024 (braun)

Fluopyroxad wurde in beiden Jahren an den drei Messstellen und im Jahr 2024 zusätzlich in einigen Proben der KA detektiert (Abbildung 41). Es ergab sich aber keine direkte Korrelation zwischen KA und RB. In den zeitlichen Verläufen sind keine eindeutigen Intensitätsmaxima zu erkennen, die auf Einsatzzeiträume des Fungizids zurückschließen lassen. Aufgrund der hohen Detektionsfrequenz sollte zukünftig

aber eine Konzentrationsbestimmung erfolgen, um über die Aufnahme in die Monitoring-Programme zu entscheiden.

Die zeitlichen Verläufe der Intensitäten aller weiteren in Tabelle 7 genannten Substanzen, die bisher noch nicht in Hessen untersucht wurden, sind im Anhang (A4) zu finden.

3.3.3 Schnittmenge zwischen Rosbach und Kläranlage

Über Kläranlagen gelangt eine Vielzahl an organischen Verbindungen in die Gewässer. Im Rahmen dieser Studie wurden am Rosbach sowohl der Ablauf der Kläranlage (Messstelle KA) als auch der Rosbach selbst (Messstelle RB) beprobt. Für die annotierten Pharmaka und Pestizide sowie für die Gesamtheit der Features wurden zum einen Schnittmengen gebildet, als auch für die in beiden Matrices detektierten Verbindungen der Intensitätsunterschied berechnet. Über diesen Intensitätsunterschied (fold change, fc) wurde ermittelt, ob eine organische Verbindung hauptsächlich über die Kläranlage ($fc < 0,5$), hauptsächlich über andere Quellen am Rosbach ($fc > 2$) oder über beide Eintragspfade bzw. ohne klare Zuordnung zu einem Pfad ($0,5 < fc < 2$) eingetragen wurden. Für die Substanzen, die an der Messstelle RB detektiert wurden, kann nicht unterschieden werden, ob sie bereits oberhalb der Einleitungsstelle der KA vorhanden waren oder erst im Verlauf der Fließstrecke zwischen KA und Messstelle RB eingetragen wurden.

Für die Pharmaka ergab sich erwartungsgemäß eine hohe Überschneidung der Detektionen zwischen RB und KA (Abbildung 42). Nur wenige Substanzen waren spezifisch in RB oder in KA detektierbar. Die

Klassifizierung der gemeinsamen Substanzen nach dem Intensitätsunterschied ergab eine fast 50:50-Verteilung zwischen den Substanzen, die hauptsächlich über die Kläranlage eingetragen werden und denen, die aus beiden Quellen stammen können. Oberhalb der Einleitungsstelle liegt keine weitere Kläranlage, die ein Vorkommen der Pharmaka im Oberlauf des Rosbachs erklären würde. Der über den fc berechnete geringe Intensitätsunterschied zwischen den beiden Messstellen könnte auf Verdünnungs- oder Abbau-effekte hindeuten, die im Verlauf der Fließstrecke auftreten und die Intensität der durch die KA eingetragenen Substanzen reduzieren.

Es ist bekannt, dass Pestizide auch über Kläranlagen in Gewässer eingetragen werden können (FRANCK, 2022). Die Schnittmenge der annotierten Pestizide ergab, dass der Großteil dieser Stoffe auch hier in der Kläranlage detektiert wurde (Abbildung 43). Betrachtet man die Klassifizierung der gemeinsamen Substanzen nach ihrem Intensitätsunterschied, ergab sich aber ein deutlich anderes Bild als für die Pharmaka. Zwar wies eine hohe Anzahl an Pestiziden ähnliche Intensitäten sowohl in der KA als auch an der Messstelle RB auf, ein Drittel der Substanzen wurde aber mit deutlich höheren Intensitäten im Rosbach detektiert. Die Messstelle RB ist damit sowohl durch die KA beeinflusst als auch durch diffuse Einträge in den Rosbach.

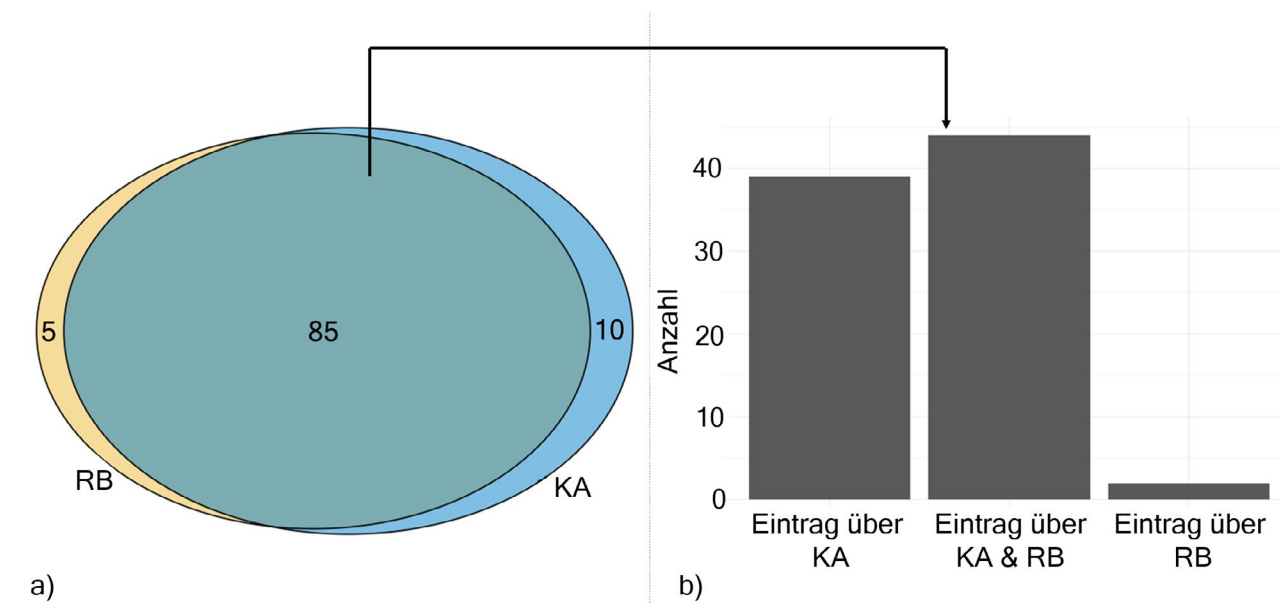


Abb. 42: Schnittmenge (a) der annotierten Pharmaka an den Messstellen KA und RB sowie die Ermittlung der Haupteintragsquelle (b) der an beiden Messstellen detektierten Substanzen.

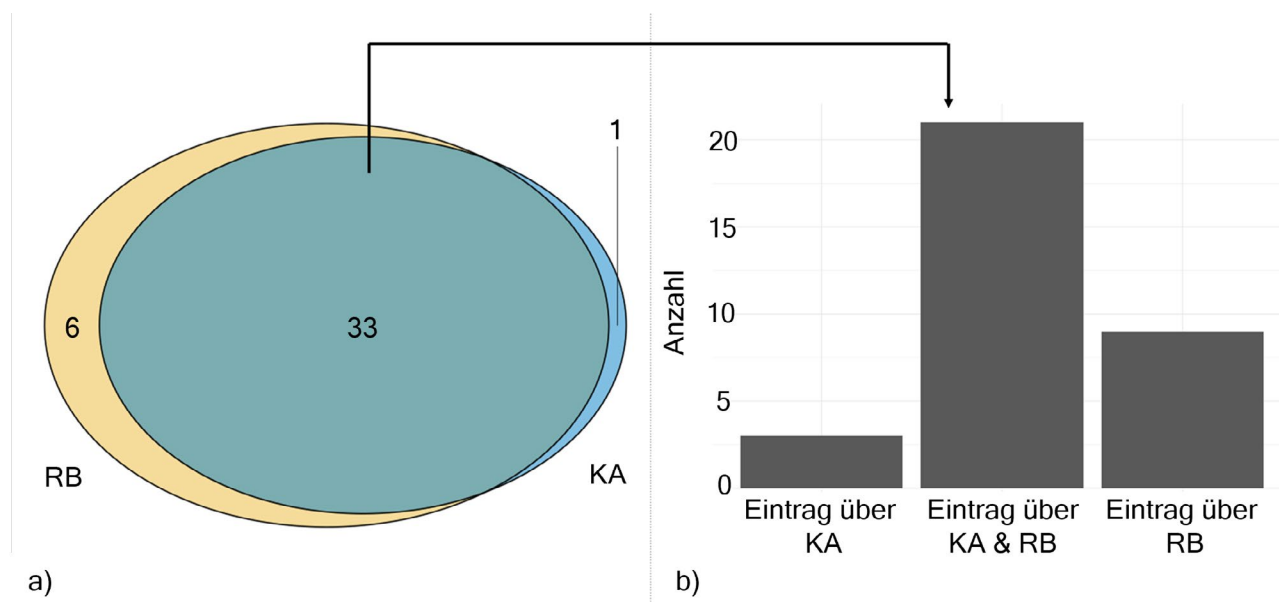


Abb. 43: Schnittmenge (a) der annotierten Pestizide an den Messstellen KA und RB sowie die Ermittlung der Haupteintragsquelle (b) der an beiden Messstellen detektierten Substanzen.

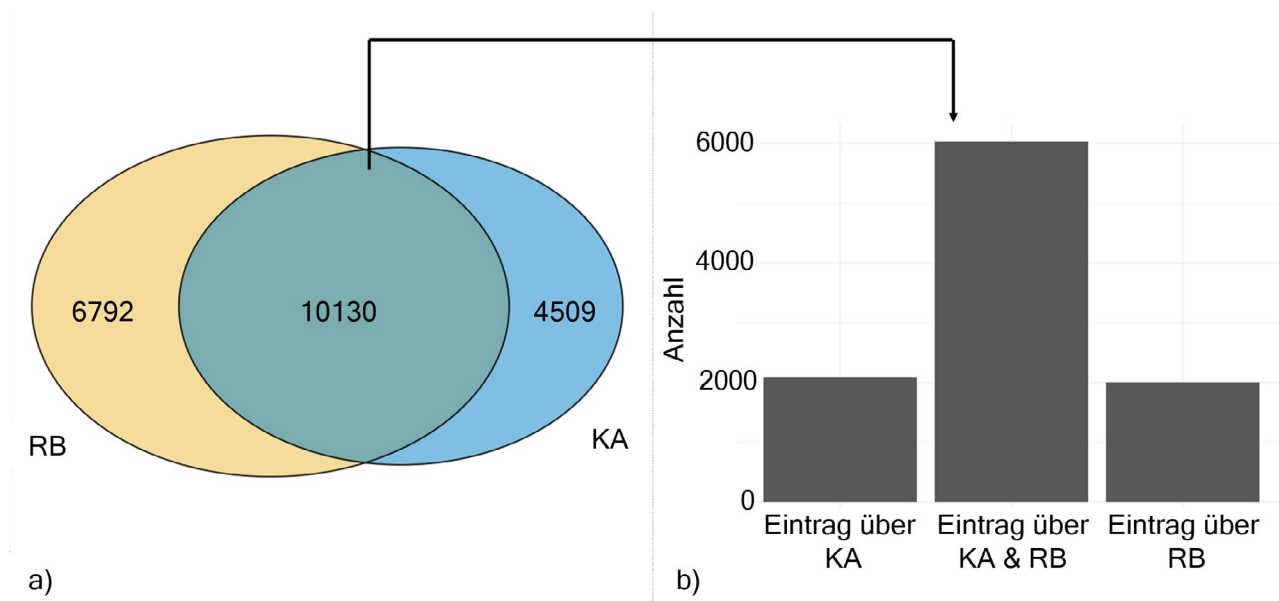


Abb. 44: Schnittmenge (a) aller Features an den Messstellen KA und RB sowie die Ermittlung der Haupteintragsquelle (b) der an beiden Messstellen detektierten Substanzen.

Auch in der Gesamtbetrachtung aller Features ergab sich eine hohe Schnittmenge zwischen beiden Matrices (Abbildung 44). Von den etwa 10 000 gemeinsamen Features wurden 60 % aufgrund des fc beiden Quellen zugeordnet und können somit sowohl

aus der Kläranlage als auch aus diffusen Quellen stammen, während jeweils etwa 20 % entweder hauptsächlich über die Kläranlage oder über weitere Quellen am Rosbach eingetragen wurden.

Die bei den Pestiziden beobachtete Schnittmenge zwischen RB und KA wurde detaillierter betrachtet, um die relative Abweichung der Konzentrationen für die Substanzen aus den quantitativen Messungen und den relativen Abweichungen der Intensitäten für die weiteren über das NTS identifizierten Substanzen zu ermitteln. Sie erfolgt stoffspezifisch für alle Pestizide und ihre TP. Dies ist für die Ergebnisse der Target-Analytik in Abbildung 45 dargestellt und wird in Abbildung 46 durch die annotierten Substanzen aus dem NTS ergänzt, die in der Target-Methode nicht enthalten waren. Zusätzlich zur Abweichung (Balken) erfordert die Interpretation der Ergebnisse eine Information zur Häufigkeit der Befunde. Die Anzahl ist in Form der Summe aus beiden Matrizen als Beschriftung ergänzt. Daraus geht z. B. hervor, dass alle Stoffe, die nur im Kläranlagenablauf vorkommen, auch nur ein einziges Mal dort bestimmt werden konnten. Somit kann für sie eine dominante Rolle der Kläranlage nicht zuverlässig abgeleitet werden.

In der Target-Analytik zeigen überwiegend Wirkstoffe einen höheren Mittelwert in der Kläranlage als im Rosbach. Es handelt sich dabei hauptsächlich

um Pestizide, die ausschließlich oder zusätzlich als Biozid zum Einsatz kommen. Für diese Gruppe ist die Kläranlage der Haupteintragspfad, was sich mit den Erwartungen deckt. Wirkstoffe mit rein landwirtschaftlicher Bedeutung, wie z. B. Metolachlor, sind aber ebenfalls vertreten. Ursächlich dafür kann beispielsweise die unsachgemäße Reinigung von Spritzgeräten sein, bei der das Waschwasser in die Kanalisation gelangt. Im NTS zeigt sich ein dominanter Abwasserpfad ebenfalls besonders für Wirkstoffe aus dem Bereich der Biozide (inkl. Repellentien) wie Cybutryn, DEET oder Icaridin. Icaridin ergänzt sich mit den Befunden des zugehörigen TPs Icaridinsäure aus der Target-Analytik. Somit hat in der Kläranlage bereits teilweise ein Abbau stattgefunden, der aber nicht vollständig verlief. Die Stoffe, die an der Messstelle RB die höheren Mittelwerte zeigen, setzen sich in den Ergebnissen der Target-Analytik mit ähnlichen Anteilen aus Wirkstoffen und TPs zusammen. Aus dem NTS kommen aber noch einige Wirkstoffe hinzu, die überwiegend als PSM in der Landwirtschaft eingesetzt werden. Bei deutlich höheren Konzentrationen an der Messstelle RB ist anzunehmen, dass diffuse Einträge stattfinden, da oberhalb keine

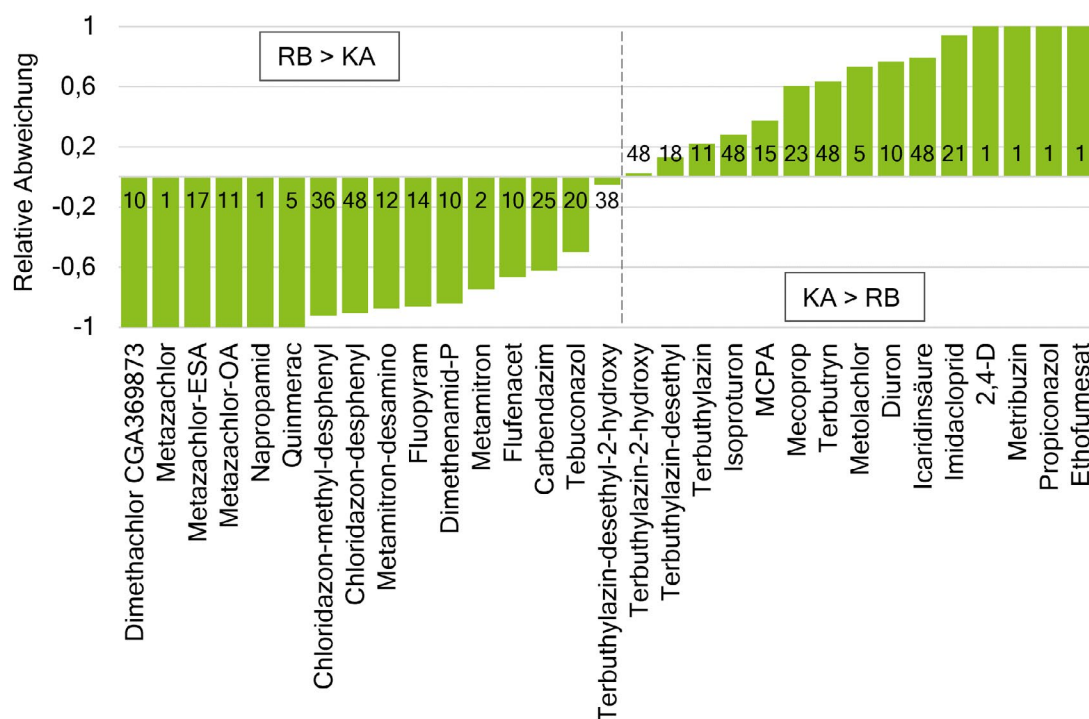


Abb. 45: Schnittmenge zwischen Rosbach (RB) und Kläranlage (KA) nach Stoffen aus der Target-Analytik. Berechnung der relativen Abweichung anhand der mittleren Konzentration (Balken), sowie Beschriftung mit der Anzahl der Befunde (Zahl). Stoffe mit einer relativen Abweichung > -1 und < 1 bilden die Schnittmenge.

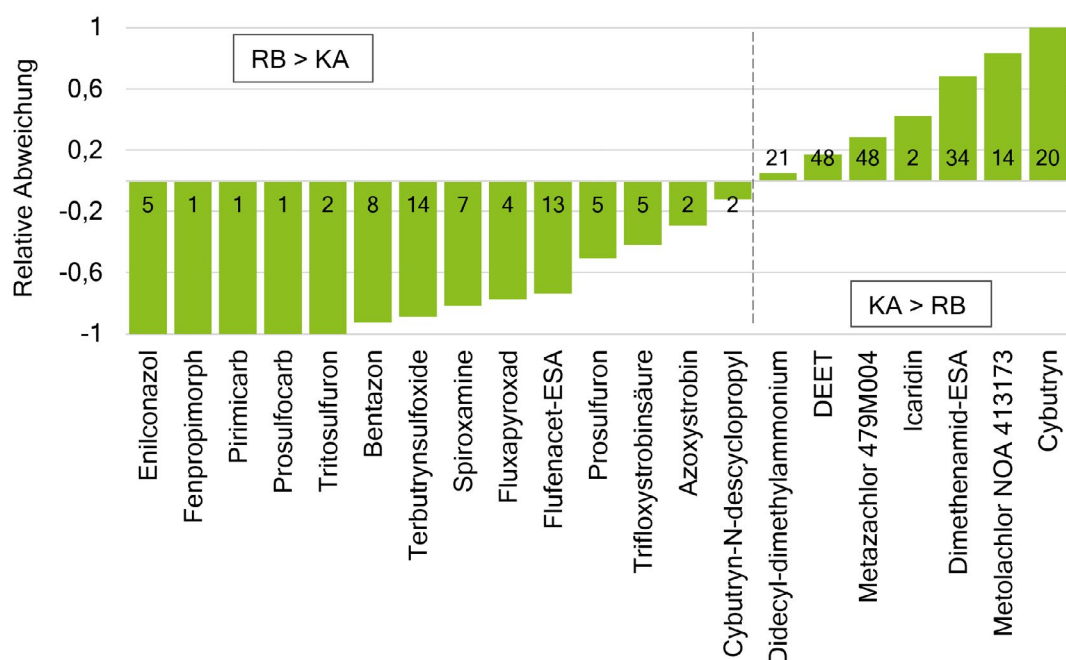


Abb. 46: Schnittmenge zwischen Rosbach (RB) und Kläranlage (KA) nach Stoffen aus dem Non-Target-Screening. Berechnung der relativen Abweichung anhand der mittleren Intensität (Balken), sowie Beschriftung mit der Anzahl der Befunde (Zahl). Stoffe mit einer relativen Abweichung > -1 und < 1 bilden die Schnittmenge.

weitere Kläranlage einleitet. Es muss hier (weitere) Quellen geben, die zu den Messergebnissen im Gewässer führen. Bei TPs kann auch eine Neubildung auf der Fließstrecke zwischen der Einleitstelle und der Messstelle stattfinden. Insgesamt spielen diffuse PSM-Quellen im Rosbach eine wichtige Rolle. Ein zusätzlicher Eintrag über die Kläranlage findet in vielen Fällen (z.B. bei Metolachlor oder Terbutylazin) aber dennoch statt und ist bei manchen Stoffen sogar entscheidend. Die Ergebnisse zeigen außerdem

die maßgebliche Rolle der Stoffauswahl, die durch die Kombination der analytischen Methoden sichtbar wird. Die Annäherung an ein Gesamtbild wurde auf diese Weise erreicht. Grundsätzlich stellen die erfassbaren Stoffe aber immer einen limitierenden Faktor dar. Die Ergebnisse zeigen zusammenfassend vor allem aber noch mal deutlich auf, dass PSM nicht pauschal nur ausschließlich einer Quelle zugeordnet werden können. Für reine Biozide sind Punktquellen hingegen als dominierender Eintragspfad erkennbar.

3.4 Abbauverhalten

3.4.1 Photoabbau

Photochemischer Abbau ausgewählter Substanzen

Der Photoabbau trägt als natürlicher Abbauprozess zur Elimination von anthropogenen Stoffen in der Umwelt bei und ist neben der Mobilität und dem biologischen Abbau eine wichtige Größe, um das Verhalten von Spurenstoffen in der Umwelt zu charakterisieren. Hierbei ist die mögliche Bildung von TP's besonders relevant, da deren ökotoxikologische Effekte häufig weniger untersucht sind. Spezifische Photo-TP's können zudem genutzt werden, um Eintragsquellen zu identifizieren. Die Effizienz des photochemischen Abbaus wird durch die Strahlungsrate (H) des Sonnenlichts, der wellenlängenabhängigen Absorption der Schadstoffe und der Quantenausbeute (ϕ) bestimmt, die angibt mit welcher Wahrscheinlichkeit ein absorbiertes Photon zu einem photochemischen Umsatz führt. Zudem kommt es durch die Interaktion von Photonen mit vor allem organischem Material und Nitrat zur Bildung hochreaktiver Hydroxylradikale, die zum Abbau von Schadstoffen beitragen. Es muss an dieser Stelle erwähnt werden, dass die natürlichen Photoabbauprozesse durch Trübung, Wassertiefe und Beschattung sowie

der Beschaffenheit der Wassermatrix hochkomplex sind und kaum vorhergesagt werden können.

Abbildung 47 zeigt die Globalstrahlung in Deutschland und in Hessen in den Jahren 2023 und 2024. Die Globalstrahlung berücksichtigt sowohl die direkte als auch die diffuse über Reflektion verstärkte Einstrahlung von Sonnenlicht. Dabei zeigt sich, dass die Werte für Hessen nahezu exakt mit der mittleren Globalstrahlung in Deutschland übereinstimmen. Sowohl im Jahr 2023, als auch im Jahr 2024 ist ein Maximum der Globalstrahlung im Monat Juli zu finden. Dort sind demnach auch die höchsten Photolyserraten von Spurenstoffen zu erwarten.

Abbildung 48 zeigt eine Abschätzung der Photooxidation ausgewählter Verbindungen für den Monat Juli unter idealen Bedingungen. Es ist die Abbaubarkeit als c/c_0 für Pestizidwirkstoffe und ihre TP's dargestellt. Die vollständige Stoffliste (inkl. Abwassertracer) mit Strukturformeln und der ermittelten Abbauraten kann im Anhang (A5) eingesehen werden. Die gut abbaubaren Verbindungen weisen elektronenreiche Strukturen auf, die zur Bildung eines Radikalkations führen können (z. B. Diclofenac, siehe Anhang A5). Unter starker sommerlicher Sonneneinstrahlung wird Atrazin innerhalb eines Monats um etwa 30 % abgebaut (BARCELLOS et al., 2022) und zählt damit zu den Verbindungen, die über die Sonneneinstrahlung moderat abgebaut werden können. Demnach können

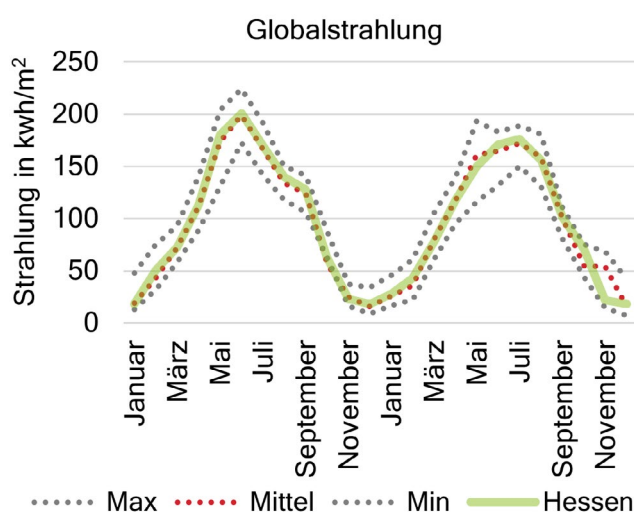


Abb. 47: Globalstrahlung in Deutschland und in Hessen für die Jahre 2023 und 2024, ausgewertet nach DWD (2025). Für die Photooxidation von Spurenstoffen ist hierbei vor allem die UVB Strahlung (280–315 nm) von Bedeutung.

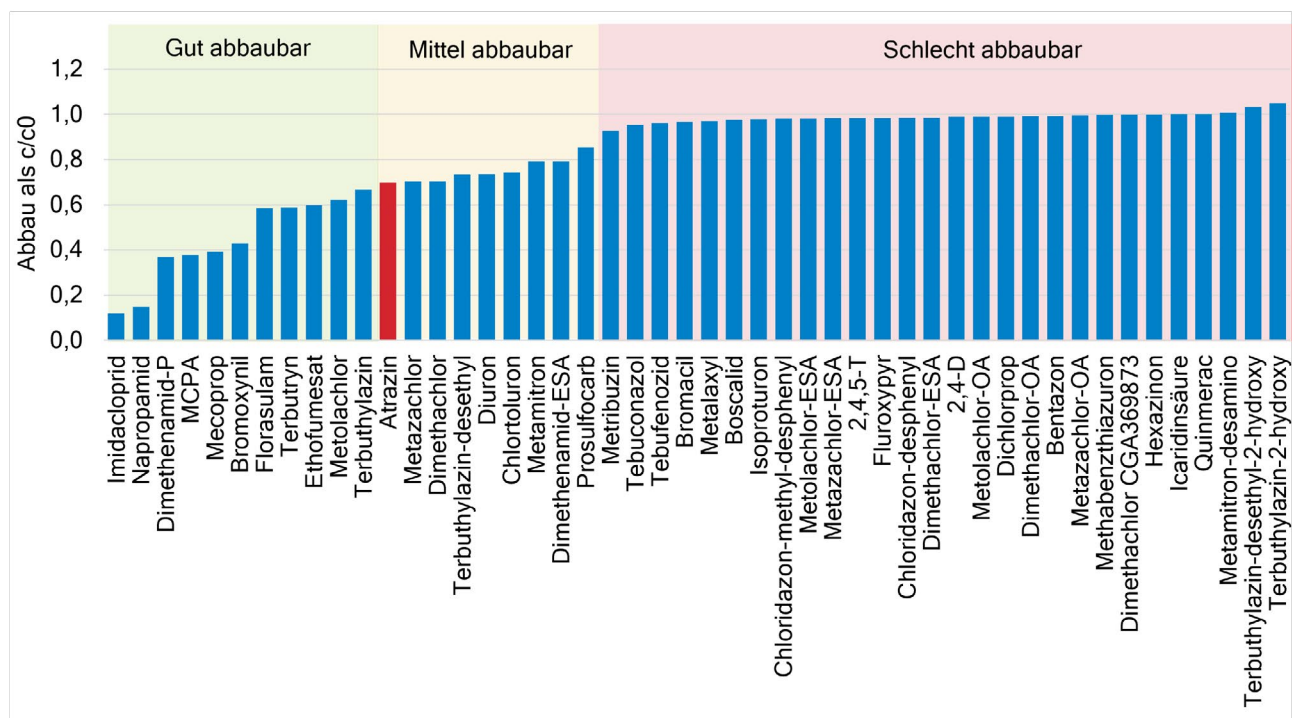


Abb. 48: Photochemischer Abbau von Pestizidwirkstoffen und Transformationsprodukten berechnet für den Monat Juli.

die Verbindungen, die links von Atrazin aufgeführt sind, als besser abbaubar und diese, die rechts von Atrazin aufgeführt sind, als eher schlechter abbaubar eingeteilt werden. Als gut abbaubar treten die Pestizide Imidacloprid, Napropamid, Dimethenamid-P, MCPA, Mecoprop, Bromoxynil, Florasulam, Terbutryn, Ethofumesat, Metolachlor und das dem Atrazin verwandte Terbutylazin hervor.

Die Stoffe mit einer Restkonzentration > 90 % können als schwer photochemisch abbaubar eingestuft werden. Dies gilt z. B. für die photoresistenten Verbindungen Quinmerac und Tebuconazol. Sie gehören zu den Wirkstoffen, die z. B. über die Landwirtschaft in die Gewässer eingetragen werden können und im Rosbach, Heitzhoferbach und Weinbach nachgewiesen werden konnten. Daneben sind viele TP als besonders schlecht abbaubar eingestuft. Demnach würde der Abbauprozess der Ausgangsstoffe an dieser Stelle stagnieren. Es findet keine weitere photochemische Eliminierung mehr statt und die neu gebildeten Stoffe verbleiben über lange Zeiträume in der Umwelt, sofern auch keine anderen Mechanismen zu einem Abbau führen.

In den Fließgewässern wurden insgesamt sowohl gut abbaubare Stoffe (z. B. MCPA, Terbutryn) als auch

schlecht abbaubare Stoffe (z. B. Quinmerac, Metribuzin) nachgewiesen. Photochemische Prozesse sind somit an den Messstellen nicht ausreichend dominant, dass sie das Auftreten von gut abbaubaren Stoffen an den Messstellen verhindern. Dies kann unter anderem durch Beschattung, eine hohe Trübung oder eine geringe Fließstrecke (und damit Verweilzeit) zwischen dem Eintragsort und der Messstelle bedingt sein. Da die untersuchten Gewässer kleine Zuströme in das Einzugsgebiet der Nidda sind, wird aber deutlich, wie solche Bäche auch die chemische Beschaffenheit größerer Flüsse mitbestimmen. Bei geringer Abbaubarkeit wird sich die Fracht der eingetragenen Stoffe im Gewässersystem weiter fortsetzen. Es muss an dieser Stelle berücksichtigt werden, dass die Reduktion von Spurenstoffen durch Sorption am Sediment sehr stark eingeschränkt werden kann und dann biologische Abbauprozesse überwiegen können.

Für Metamitron (Abbildung 49) und Terbutylazin (Abbildung 51) sind die Ergebnisse der Abbauprobe im Einzelnen dargestellt. Es konnten hier TP gefunden werden, die neu gebildet wurden. Der photochemische Abbau von Metamitron zu Metamitron-desamino weist dabei eine hohe Ausbeute von ca. 65 % auf (Abbildung 50). Weitere Versuche könnten

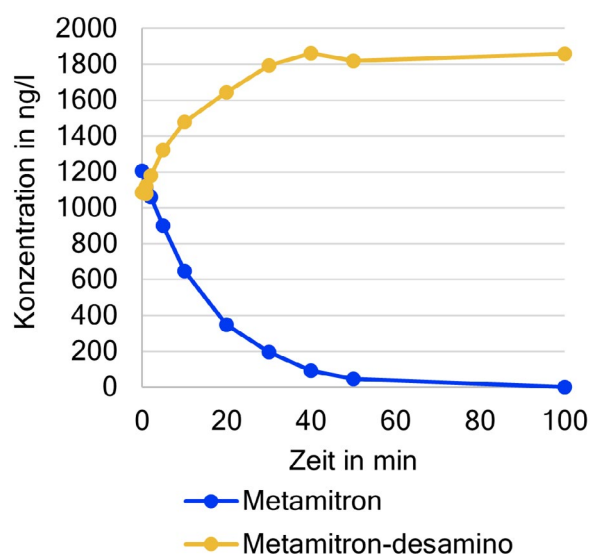


Abb. 49: Abbaugeschwindigkeit von Metamitron und Metamitron-desamino im Photoreaktor bei einer Wellenlänge von 254 nm.

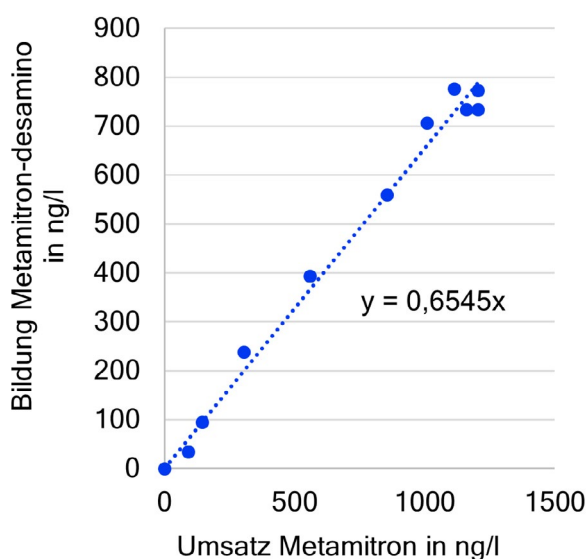


Abb. 50: Bildung von Metamitron-desamino durch den photochemischen Abbau von Metamitron. Fluenzrate $42 \mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$, 254 nm, pH 7, Reinstwasser, Raumtemperatur, Steigung der Regression: 0,65.

zeigen, ob die vorhandene Lücke von ca. 35 % auf einen weiteren Abbau von Metamitron-desamino zurückzuführen sind oder ob weitere unbekannte TP entstehen.

Das TP Terbutylazin-desethyl zeigt eine ähnliche Abbaukinetik wie das Herbizid Terbutylazin (Abbildung 51). Die Produktbildung von Terbutylazin-desethyl-2-hydroxy könnte sich daher zum Teil auch aus der Photolyse dieses TP's speisen. Terbutylazin-desethyl ist ein TP aus dem biologischen Abbau (siehe Kapitel 3.4.2), wird jedoch nicht aus der Photolyse des Terbutylazins gebildet. Somit kann aus der Bildung dieses TP's der Abbauweg abgeleitet werden. Dies kann Ausgangspunkt für weitere Versuche sein, bei denen die Kinetik von Terbutylazin genauer untersucht wird.

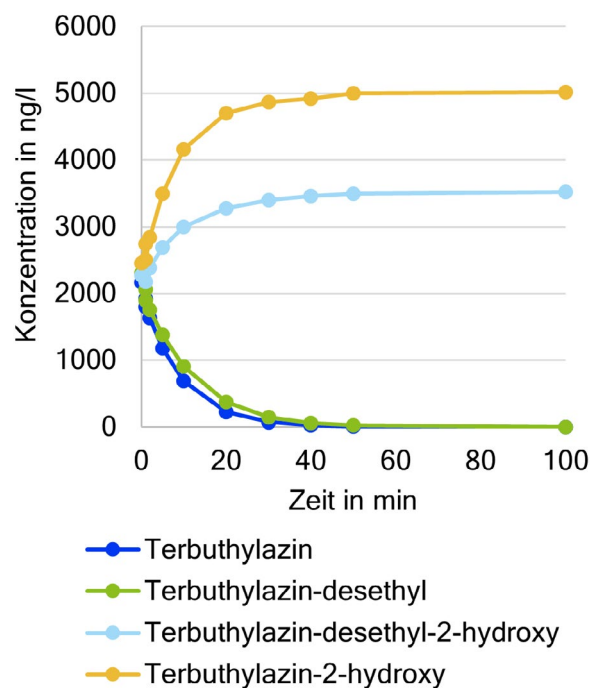


Abb. 51: Abbaugeschwindigkeit von Terbutylazin und Transformationsprodukten von Terbutylazin im Photoreaktor bei einer Wellenlänge von 254 nm.

3.4.2 Bodensäulen

Das Transport- und Abbauverhalten von Pestiziden in Gewässersedimenten ist mitentscheidend dafür, ob und in welcher Konzentration diese Stoffe in der Umwelt auftreten. Um den Verbleib der Substanzen besser abschätzen zu können, ist es daher notwendig, ihre Transport- und Abbaueigenschaften systematisch zu untersuchen. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Bodensäulenversuche dargestellt. Dabei werden ausschließlich die Ergebnisse aus Triplikaten für die Versuchsreihe im Text dargestellt, welche mit Pestiziden dotiert wurden. Die mit Leitungswasser durchspülten Säulen können als Nullprobe Aufschluss darüber geben, ob ein Stoff aus den zugeführten Pestiziden metabolisiert wird oder schon im Sediment vorhanden war und sind hier nicht gra-

fisch dargestellt. Einen wichtigen Einfluss auf das Umweltverhalten hat der Anteil der organischen Materie des Bodens. Das verwendete Bachsediment aus dem Landgraben enthält 1,7 % organischen Kohlenstoff ($f_{OC} = 0,017$) und einen Anteil an Biomasse von 3,4 % ($f_{OM} = 0,034$), womit Sorption an organischen Bestandteilen den dominierenden Sorptionsprozess darstellen sollte (SCHWARZENBACH et al., 2003).

Das Herbizid Metamitron zeigte im Abfluss eine starke Konzentrationsminderung, wobei nach 75 Tagen und somit dem Austausch von ca. 135 Porenvolumen eine Erhöhung der Ausflusskonzentration besonders in Säule B erkennbar wird. Die Verminderung im Abfluss kann hier hauptsächlich auf Transformationsprozesse zurückgeführt werden, da kurz nach Beginn des Experiments die Konzentration des

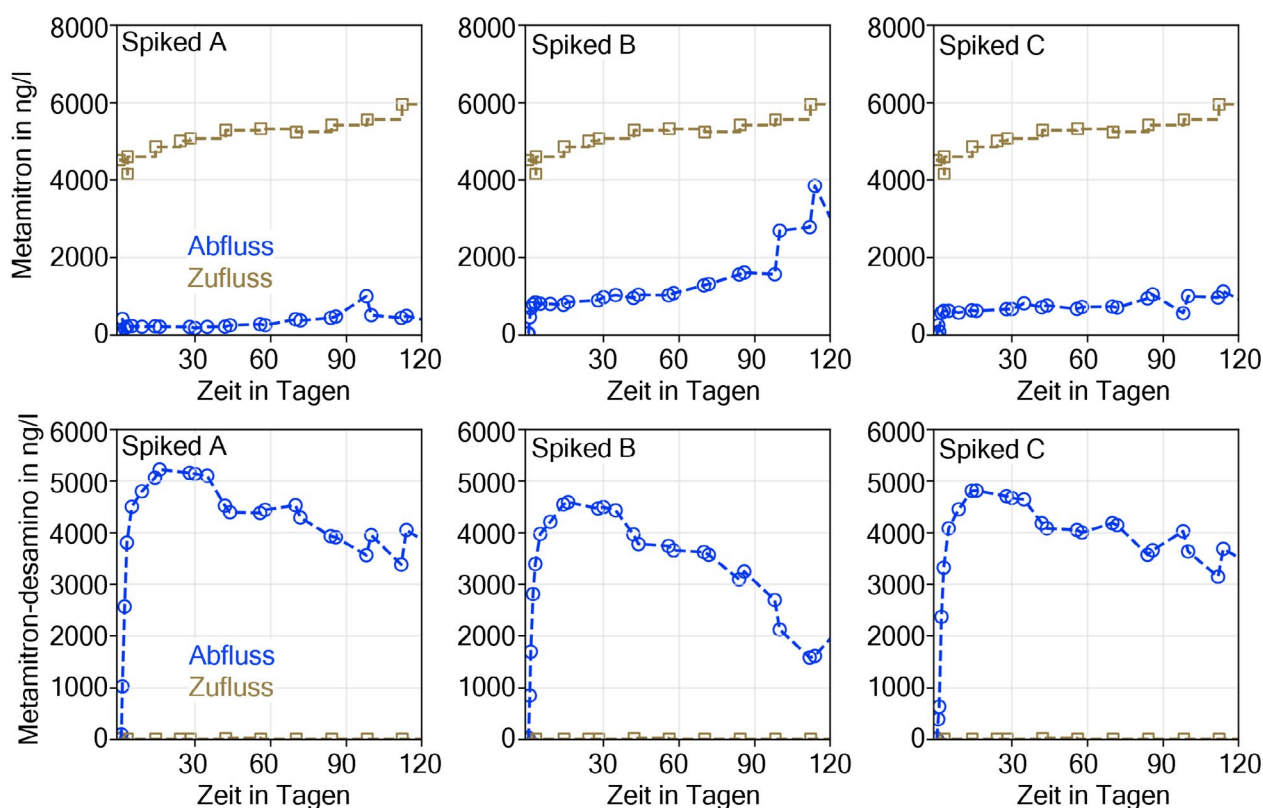


Abb. 52: Zufluss- und Abflusskonzentrationen für das Herbizid Metamitron und Metamitron-desamino über den Verlauf der Bodensäulenexperimente in den drei Säulen A, B und C. Das eingespeiste Flusswasser wurde nur mit Metamitron und nicht mit Metamitron-desamino dotiert.

ebenfalls gemessenen Abbauprodukt Metamitron-desamino in allen drei Säulen auf ca. 5 µg/l stieg (Abbildung 52). Im Laufe des Experiments sank diese Konzentration allerdings wieder auf einen Wert von 2–3,5 µg/l je nach Säule. Hier stellt sich die Frage, ob Metamitron-desamino noch weiter abgebaut wird, oder ob dessen Bildung verlangsamt wird. Das anionische TP Metamitron-desamino retardierte kaum in der Säule und ist mit einem $\log K_{OW}$ von 0,85 relativ mobil (LEWIS et al., 2016). Die Ergebnisse der Säulen- und Photoabbauversuche passen zu den Ergebnissen aus dem Projektgebiet. So wird Metamitron deutlich seltener gefunden als dessen TP, was wahrscheinlich an einem schnelleren Photoabbau (Kapitel 3.4.1) und einer schnellen Verstoffwechselung liegt (WANG et al., 2017).

Für das Herbizid Metazachlor wurde im Experiment ebenfalls eine große Konzentrationsminderung im Abfluss der Säule festgestellt (Abbildung 53). Im Laufe des Experiments ist ein leichter Anstieg der Ablaufkonzentration zu beobachten, welcher auf starke Sorptionsprozesse oder einen starken Abbau hinweist. Die Messwerte für Metazachlor-OA deuten darauf hin, dass zumindest ein kleiner Teil des Herbizids innerhalb der Bodensäule abgebaut wird. Hier erreichen die Konzentrationen abgesehen von einer Einzelmessung in Säule B höchstens ca. 5 % der Einlaufkonzentration. Metazachlor-ESA wurde ebenfalls gemessen, jedoch hier nicht dargestellt, da es nur teilweise nachgewiesen werden konnte. Hier erreicht die Ablaufkonzentration maximal 2 % der Einlaufkonzentration von Metazachlor, wobei teilweise auch ca. 1 % des Metazachlor im Zulauf bereits

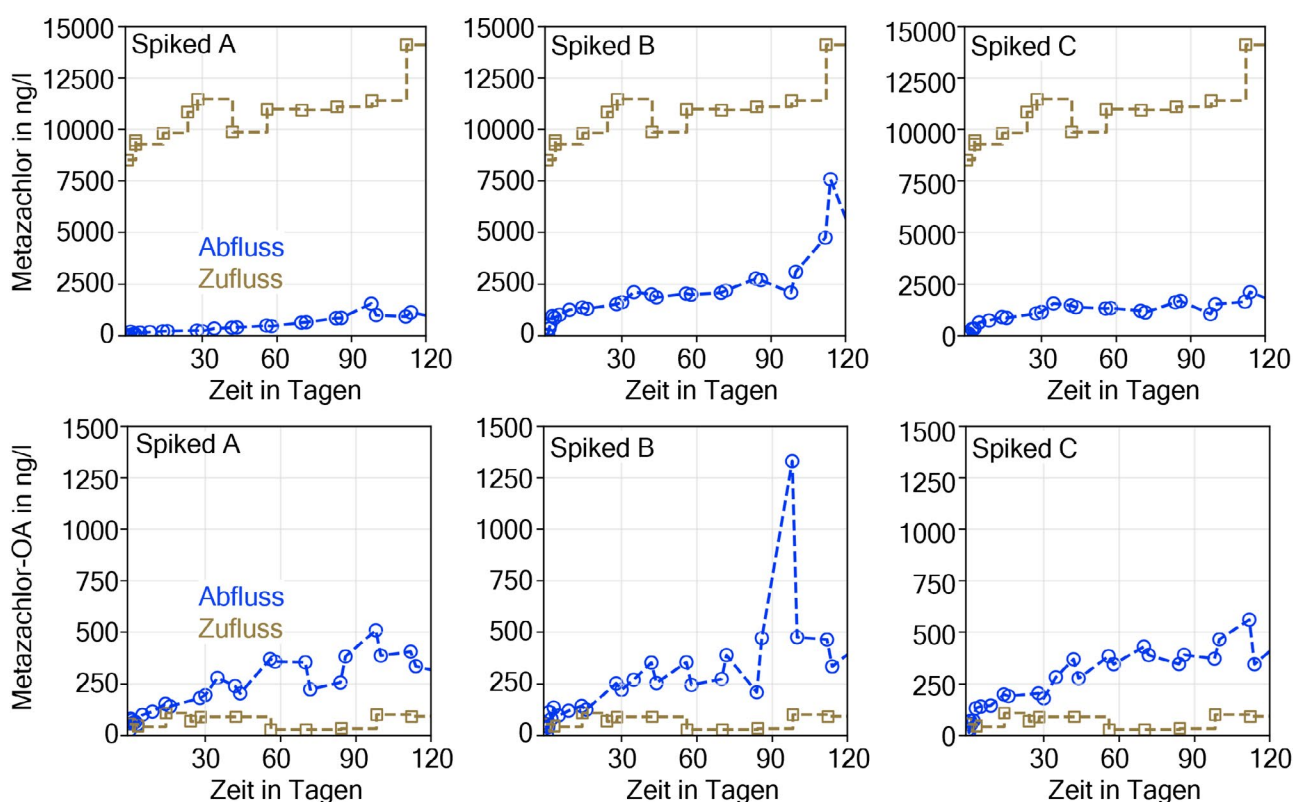


Abb. 53: Zufluss- und Abflusskonzentrationen für das Herbizid Metazachlor und Metazachlor-OA über den Verlauf der Bodensäulenexperimente in den drei Säulen A, B und C. Das eingespeiste Flusswasser wurde nur mit Metazachlor und nicht mit Metazachlor-OA dotiert.

als Metazachlor-ESA vorliegt. Insgesamt kann durch die gemessenen TP die Reduktion der Metazachlor-Konzentration nicht erklärt werden. Es besteht die Möglichkeit, dass die Reduktion zu großen Teilen auf Sorptionsprozesse zurückzuführen ist, wobei auch ein Abbaupfad über hier nicht gemessene TP möglich ist. Hier könnten sowohl eine noch längere Laufzeit, als auch eine Non-Target Messung Aufschluss geben. Das Abbauprodukt Metazachlor-OA ist mobiler als die ursprüngliche Substanz ($\log_{\text{K}_{\text{OW}}}$ Metazachlor ca. 2,5) (LEWIS et al., 2016).

Für Terbutylazin konnte eine geringe Verminderung der Ablaufkonzentration festgestellt werden. Hier zeigen schon nach einigen Tagen im Ablauf meist ca. 70–80 % der Einlaufkonzentration, was auf eine geringe Retardation im Sediment hindeutet (Abbildung 54). Es konnten zwei von drei gemessenen TP nachgewiesen werden, so unter anderem Terbutylazin-2-hydroxy, welches zum Großteil in Konzentrationen von 0,15–0,25 µg/l vorlag und ebenfalls in den mit Leitungswasser durchspülten Säulen mit einer Anfangskonzentration von ca. 0,075 µg/l nachgewiesen werden konnte, wobei hier jedoch 25 Tage

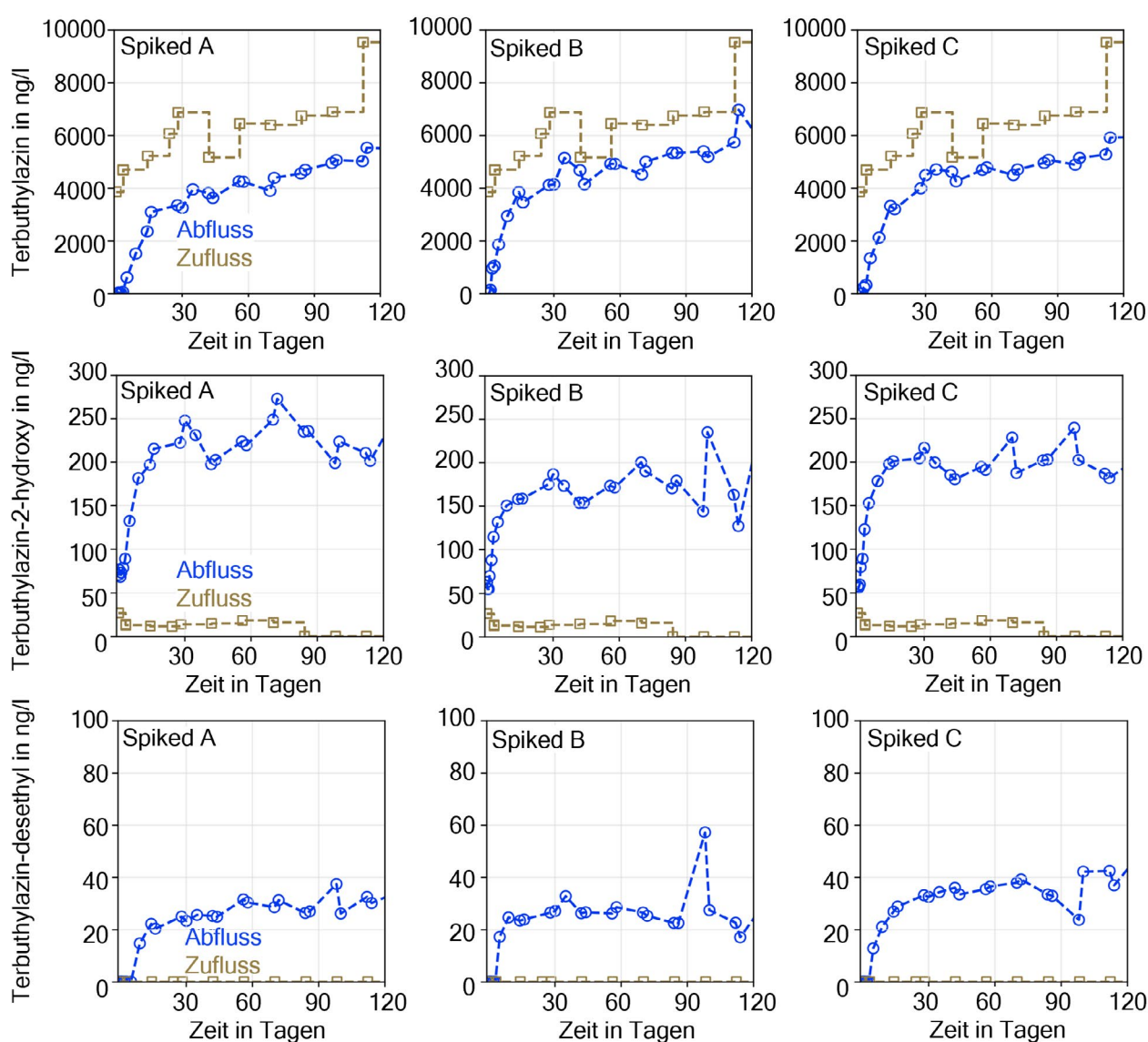


Abb. 54: Zufluss- und Abflusskonzentrationen für das Herbizid Terbutylazin sowie Terbutylazin-2-hydroxy und Terbutylazin-desethyl über den Verlauf der Bodensäulenexperimente in den drei Säulen A, B und C. Das eingespeiste Flusswasser wurde nur mit Terbutylazin dotiert.

ausreichend waren, um die im Sediment vorhandene Menge auszuspülen (Anhang A6). Terbutylazin-desethyl wurde ebenfalls in der Bodensäule gebildet, allerdings in deutlich geringeren Konzentrationen mit meist 0,02–0,04 µg/l (Abbildung 54). Auch für Terbutylazin können die Transformationsprodukte die Lücke zwischen Zu- und Abflusskonzentration nicht komplett erklären. Der $\log K_{OW}$ für Terbutylazin beträgt ca. 3,4 (LEWIS et al., 2016), was starke Sorptionsprozesse mit der Bodenmatrix erwarten lässt.

Das Herbizid Flufenacet zeigte eine mittlere Verminderung der Ablaufkonzentration von ca. 50 % (siehe Abbildung 55). Eine Sorption am Sediment ist hier aufgrund des $\log K_{OW}$ von ca. 3,5 (LEWIS et al., 2016) zu erwarten, jedoch muss eine Untersuchung des

Sediments Aufschluss darüber geben, ob der Stoff hauptsächlich abgebaut oder sorbiert wurde. Vor allem lässt die Abflusskonzentrationskurve vermuten, dass ein Durchbruch bereits stattgefunden hat und Abbauprozesse der Grund für die Konzentrationsminderung ist. Das TP Flufenacet-ESA konnte hier aufgrund zu niedriger Konzentration nicht zuverlässig quantifiziert werden.

Florasulam wurde im Ablauf der Bodensäulen anfangs so gut wie gar nicht nachgewiesen und zeigte in zwei der drei Säulen im Zeitraum von ca. 75–120 Tagen einen leichten Anstieg, während es in Säule B zu besonders hohen Konzentrationen im Zeitraum von 90–120 Tagen kam (Abbildung 56). Der $\log K_{OW}$ für Florasulam beträgt ca. -1,2 (LEWIS et al., 2016).

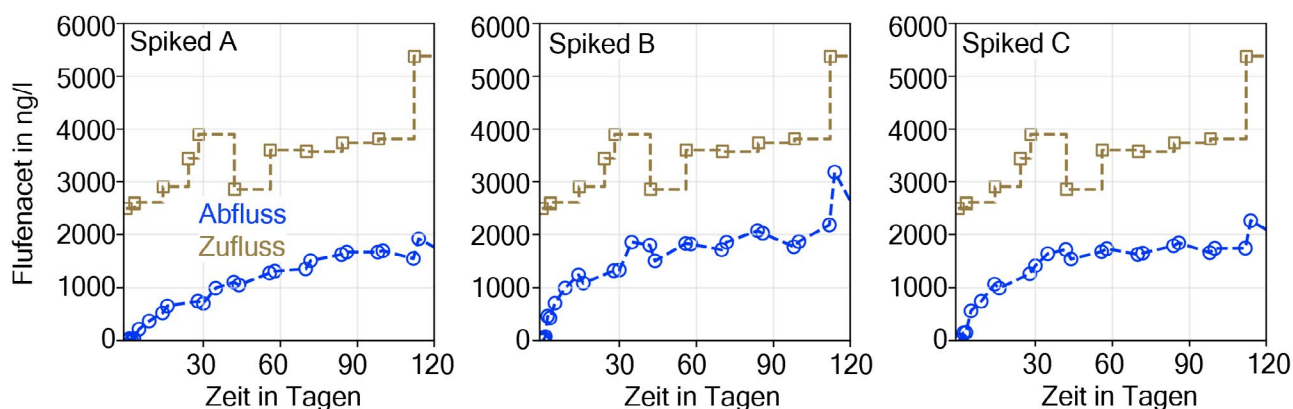


Abb. 55: Zufluss- und Abflusskonzentrationen für das Herbizid Flufenacet über den Verlauf der Bodensäulenexperimente in den drei Säulen A, B und C.

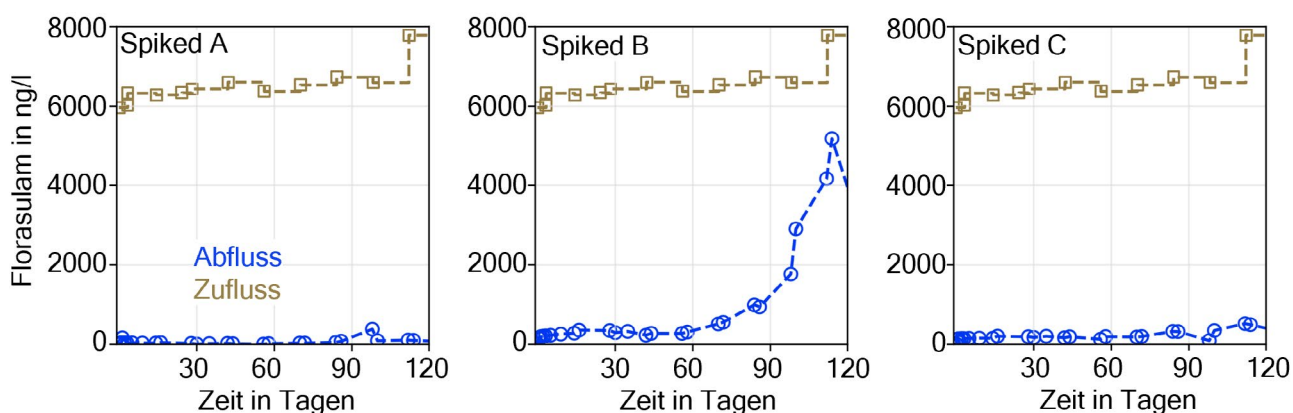


Abb. 56: Zufluss- und Abflusskonzentrationen für das Herbizid Florasulam über den Verlauf der Bodensäulenexperimente in den drei Säulen A, B und C.

Mittels des k_{OC} von 22,0 ml/g (LEWIS et al., 2016) und eines f_{OC} von 0,017 lässt sich ein k_D -Wert für Florasulam von ca. 0,37 ml/g ermitteln, womit der Stoff unter Equilibriumsbedingungen nach diesen Daten in höheren Mengen im Wasser gelöst vorliegen sollte. Anzumerken ist hier, dass die angegebenen k_{OC} -Werte in der Literatur so stark schwanken, dass sowohl eine hauptsächliche Bindung ans Sediment als auch ein fast vollständiges Vorliegen in der Wasserphase nicht ausgeschlossen werden können.

Für Florasulam wird in der Literatur von einem sehr schnellen, vor allem biologischen Abbau in Böden berichtet (JACKSON et al., 2000; SU et al., 2017). Für den Abbau im Sediment von Gewässern konnten jedoch keine Daten gefunden werden. Hier könnte insbesondere eine Messung von 5-OH-Florasulam, welches oft einen großen Teil der TP's ausmacht mehr Aufschluss über die Abbauleistung in Bodenpassagen

geben. Ein schneller Abbau durch mikrobielle Prozesse im Bachsediment bzw. bereits im Ackerboden könnte auch den seltenen Nachweis von Florasulam im Projektgebiet erklären.

Generell werden noch weitere Untersuchungen des Sediments benötigt, um die Massenbilanzen zu schließen und Sicherheit darüber zu herzustellen, welcher Teil der Ausgangssubstanzen sorbiert und welcher abgebaut wird. In Zukunft könnte eine Accelerated Solvent Extraction (ASE) durchgeführt werden, um Aufschluss über den Verbleib von Pestiziden und TP's im Sediment zu erlangen. Eine weitere Analyse mittels NTS kann auch Hinweise auf unbekannte und damit noch nicht berücksichtigte TP's ermöglichen. Da dies im Rahmen dieses Projekts nicht mehr umsetzbar war, erfolgt im folgenden Kapitel eine Annäherung an den Aspekt über zwei andere Strategien.

3.5 Identifizierung neuer Wirkstoffe, Metaboliten oder TP's

Ein großer Vorteil des NTS ist die Erfassung aller messbaren organischer Verbindungen in den Proben, ohne vorherige Auswahl der Substanzen. So lassen sich auch Verbindungen detektieren, die in Standard-Target-Methoden nicht untersucht werden, deren Vorkommen bisher nicht bekannt ist oder für die keine Standards vorhanden sind. Im Rahmen dieser Studie, deren Fokus auf der Erfassung von PSM's und damit in Zusammenhang stehender Substanzen (bisher nicht berücksichtigte Wirkstoffe sowie Metabolite und TP's) lag, wurden zwei Strategien zur Identifizierung verwendet. Unter Identifizierung wird hierbei nicht zwingend die vollständige Aufklärung der Substanz verstanden, sondern in erster Linie die Erfassung relevanter Massen und ggf. Massenspektren.

Strategie 1: Literaturrecherche nach bekannten TP's, die über Photoabbau gebildet werden

Für die Substanzen Terbutylazin, Flufenacet, Florasulam und Metamitron wurden Literaturrecherchen zu Photoabbau-Studien durchgeführt, in denen auch TP's identifiziert wurden. Die Summenformeln sowie, falls vorhanden, die Substanznamen der TP's wurden notiert, die exakten Massen für die Addukte $[M+H]^+$ und $[M-H]^-$ ermittelt und die Daten aus dem

NTS nach diesen Massen manuell durchsucht. Das Ergebnis ist in Tabelle 8 zusammengefasst.

In der Literatur eindeutig identifizierte Haupt-TP's wie z. B. Terbutylazin-2-hydroxy oder Metamitron-desamino waren sowohl im Substanzspektrum der Target-Methode etabliert als auch in der Spektrenbibliothek der BfG. Diese Substanzen konnten in verschiedenen Proben detektiert und identifiziert werden. Zusätzlich ergaben sich für weitere Substanzen wie beispielsweise Metamitron-hydroxy, die weder in der Target-Methode noch in der Spektrenbibliothek vorhanden sind, Hinweise darauf, dass diese ebenfalls in den Proben vorhanden waren. Teilweise wurden MS^2 -Spektren aufgenommen, teilweise nur Q1-Massen gefunden. Gerade die Substanzen, für die ein MS^2 -Spektrum aufgenommen wurde, könnten zukünftig noch mit einem Referenzstandard abgeglichen werden, um die Identifizierung zu bestätigen.

Der vorhandene Datensatz bietet zudem eine gute Basis für zukünftige, retrospektive Recherchen, wenn durch Literaturrecherchen oder Abbaueversuche weitere Substanzen (sowohl Precursor als auch TP's) in den Fokus geraten.

Tab. 8: Transformationsprodukte aus Photoabbau verschiedener Substanzen und Abgleich mit Non-Target-Daten. Rot = Annotiert; Orange = Q1-Masse und MS²-Spektren vorhanden, aber keine Verifizierung möglich; Gelb = Q1 Masse vorhanden, aber kein MS²-Spektrum; Grün = nicht detektiert.

Summenformel/Name	mz pos/neg	Literatur- stelle	Substanz- spektrum BfG/TUD	2023			2024		
				HB	RB	WB	HB	RB	WB
Parent: Terbutylazin, detektiert in RB, WB und HB (2023)									
C9H17N5O / Terbutylazin-2-hydroxy	212,1511 / 210,1354	Le Cunff et al. (2015)	Ja / Ja						
C5H17N5O / -	164,1511 / 162,1354	Le Cunff et al. (2015)	Nein / Nein						
C5H8ClN5 / -	173,0468 / 172,0389	Le Cunff et al. (2015)	Nein / Nein						
C7H13N5O / Terbutylazin-desethyl-2-hydroxy	184,1198 / 182,1041	Le Cunff et al. (2015)	Ja / Ja						
C7H12ClN5 / Terbutylazin-desethyl	202,0859 / 200,0702	Le Cunff et al. (2015)	Ja / Ja						
C3H5N5O / Ammeline	128,0573 / 126,0415	Le Cunff et al. (2015)	Nein / Nein						
C3H3N3O3 / -	130,0252 / 128,0096	Le Cunff et al. (2015)	Nein / Nein						
Parent: Flufenacet, detektiert in RB, WB und HB (2023 + 2024)									
C14H14O3N3F4S / -	381,0770 / 379,0613	Sakkas et al. (2011)	Nein / Nein						
C14H14O4N3F4S / -	397,0719 / 395,0562	Sakkas et al. (2011)	Nein / Nein						
C14H12O3N3F4S / -	379,0614 / 377,0457	Sakkas et al. (2011)	Nein / Nein						
C11H8O2N3F4S / -	323,0351 / 321,0195	Sakkas et al. (2011)	Nein / Nein						
Parent: Florasulam									
C12H9F2N5O3S / -	342,0472 / 340,0315	Qiao et al. (2019)	Nein / Nein						
C6H5FN4O / -	169,0525 / 167,0369	Qiao et al. (2019)	Nein / Nein						
C12H8N5OF3 / -	296,0759 / 294,0602	Qiao et al. (2019)	Nein / Nein						
C12H9N5OF2 / -	278,0853 / 276,0696	Qiao et al. (2019)	Nein / Nein						
C12H10N5OF / -	260,0947 / 258,0791	Qiao et al. (2019)	Nein / Nein						
C12H8N4O2F2 / -	279,0693 / 277,0537	Qiao et al. (2019)	Nein / Nein						
Parent: Metamitron									
C10H9N3O / Metamitron-desamino	188,0823 / 186,0667	Macounova et al. (2001)	Ja / Ja						
C10H9N3O2 / Metamitron-desaminohydroxy	204,0773 / 202,0616	Macounova et al. (2001)	Nein / Nein						
C10H9N4O2 / Metamitron-hydroxy	218,0803 / 216,0647	Macounova et al. (2001)	Nein / Nein						

Strategie 2: Korrelationsanalysen für bekannte, annotierte PSMs

Über Korrelationsanalysen lassen sich detektierte Features zusammen gruppieren, die einen ähnlichen Verlauf der Intensitäten zeigen. Aufgrund der höheren zeitlichen Auflösung und der damit verbundenen höheren Aussagekraft wurden für die Korrelationsanalysen nur die Messstellen HB, RB und WB ausgewählt. Aus den annotierten PSMs wurden diejenigen ausgewählt, die ein deutliches zeitliches Muster aufwiesen. Über die Korrelationsanalyse (Zielwert Pearson-Korrelationskoeffizient $> 0,7$) wurden der bekannten Substanz alle Features zugeordnet, die einen ähnlichen Verlauf zeigten. So lassen sich Pestizide, die gemeinsam oder zeitgleich eingesetzt wurden, sowie unter gewissen Voraussetzungen (siehe Diskussion unten) auch Pestizide und deren TP's einander zuordnen.

Für Fluopyram beispielsweise wurde in den Daten von 2023 nur eine korrelierende Massenspür gefunden, das Feature mit m/z 312,0662 auf der Retentionszeit 12,5 min (Abbildung 57). Dieses Feature konnte, wie Fluopyram auch, über die Spektrenbibliothek identifiziert werden. Es handelt sich bei der Substanz um Prothioconazol-desthio, einem Abbauprodukt von Prothioconazol. Die Ausgangssubstanz selbst konnte in den Daten nicht nachgewiesen werden. Die beiden Fungizide werden teilweise auch als

Mischungen wie im Produkt Propuls eingesetzt. Ob sich das Prothioconazol-desthio bereits bei oder vor der Ausbringung gebildet hat, oder als Umwelt-TP entstand, lässt sich aus den Daten nicht ableiten.

Die Korrelationsanalyse für Flufenacet ergab über 100 Treffer. Darunter befand sich beispielsweise auch das ebenfalls über die Spektrenbibliothek identifizierte Terbuthylazin. Auch diese beiden Wirkstoffe werden teilweise gemeinsam appliziert. Die zeitlichen Verläufe von beiden Substanzen und den weiteren korrelierenden Features zeigten am 04.10.2023 ein Intensitätsmaximum an der Messstelle HB. Während Flufenacet auch im Jahr 2024 detektiert werden konnte, wurde Terbuthylazin mit der angewandten Methodik nicht erfasst. Eine Prüfung und Identifizierung der weiteren korrelierenden Features stehen noch aus.

Insgesamt wurden Korrelationsanalysen für 21 Substanzen für die Ergebnisse von 2023 durchgeführt (Tabelle 9). Da durch die Korrelationsanalysen in erster Linie zeitgleich eingesetzte bzw. auftretende Substanzen ermittelt werden können, wurden sowohl Precursor als auch TP's berücksichtigt. Bei TP's ist allerdings davon auszugehen, dass sie nicht zwingend im gleichen zeitlichen Muster auftreten wie ihr Precursor, sondern zeitlich versetzt. Für Substanzen, die in erster Linie an der Messstelle RB detektiert wurden, ergab sich teilweise eine sehr hohe Anzahl

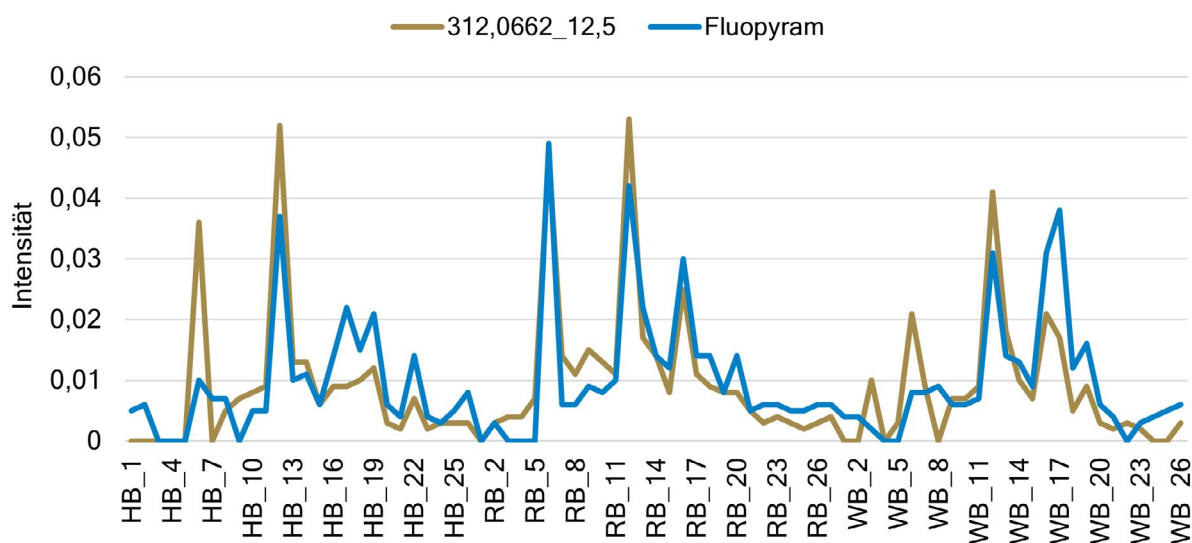


Abb. 57: Übereinandergelegte Daten von Fluopyram und dem korrelierenden Feature 312.0662_12.5 (annotiert als Prothioconazol-desthio).

an korrelierenden Massenspuren, was vermutlich mit zeitgleichen Einleitungen aus der KA in Zusammenhang stehen könnte.

Eine Identifizierung der korrelierenden Features war im zeitlichen Rahmen der Studie nicht mehr möglich. Die Daten stehen für eine retrospektive Auswertung

aber auch zukünftig zur Verfügung. Insgesamt unterstreichen die Ergebnisse, dass für das Pestizid-Monitoring die Wirkstoffgemische der Präparate stärker bei der Substanzauswahl berücksichtigt werden sollten, insbesondere wenn das aus dem Einsatz der Präparate resultierende toxische Potenzial in den Gewässern adäquat abgeschätzt werden soll.

Tab. 9: Übersicht über Substanzen, für die Korrelationsanalysen (Daten 2023) durchgeführt wurden und Gesamtanzahl korrelierender Features.

Substanz (ESI)	Anzahl korrelierender Features	Substanz (ESI)	Anzahl korrelierender Features
2-(Methylthio)benzothiazole (pos)	415	Icaridinsäure (pos)	579
Bentazon (neg)	1	MCPA (neg)	12
Chloridazon-desphenyl (pos)	7	Mecoprop (neg)	250
Chloridazon-methyl-desphenyl (pos)	7	Metazachlor-ESA (pos)	1
Metamitron-desamino (pos / neg)	13 / 10	Metolachlor-ESA (neg)	2
Terbuthylazin-desethyl (pos)	47	Piperonylbutoxid (pos)	139
Dimethachlor CGA 369873 (neg)	4	Propamocarb (pos)	127
Dimethachlor-ESA (neg)	583	Prothioconazol-desthio (pos)	1
Flufenacet (pos)	229	Terbuthylazin-2-hydroxy (pos)	79
Flufenacet-ESA (neg)	663	Tritosulfuron (neg)	28
Fluopyram (pos)	1		

4 Schlussfolgerungen und Ausblick

Die durchgeführten Untersuchungen konnten ein umfassendes Bild zur aktuellen Belastungssituation in Bezug auf Pflanzenschutzmittel (PSM) und Biozide in der Projektregion darstellen. Der Einfluss der Kläranlage Rosbach als einzige Punktquelle wurde ebenfalls erfasst und ausgewertet. Hierbei zeigte sich besonders, dass der Abwasserpfad für einige Wirkstoffe wie z.B. MCPA eine entscheidende Rolle spielt, für die betrachteten Transformationsprodukte (TPs) hingegen eher weniger relevant ist. Vor allem Stoffe mit nichtberuflichen PSM-Anwendungen oder Anwendungen als Biozid wurden wie erwartet über die Kläranlage eingetragen. Für landwirtschaftliche PSM kann dies aber auch vorkommen, wie die Ergebnisse z.B. von Metolachlor zeigen. Diffuse Einträge haben für landwirtschaftliche PSM aber ebenfalls eine maßgebliche Bedeutung. Zudem ist die Relevanz der verschiedenen Quellen selbst in benachbarten Fließgewässern sehr unterschiedlich und kann sich auch noch phasenweise (saisonal, ereignisbezogen sowie jahresweise) stark ändern. Es bedarf daher zeitlich hochaufgelöster PSM-Monitoringkampagnen an priorisierten Messstellen über einen ausreichend langen Zeitraum von mehreren Jahren, um die Eintragsquellen quantitativ zu erfassen und den Erfolg von Maßnahmen zur Eintragsreduktion verlässlich nachzuweisen. Dabei sind möglichst kontinuierliche Datenreihen wichtig, um normale Schwankungen von tatsächlichen Trends differenzieren zu können.

Die Bewertung von Reduktionszielen ist darüber hinaus noch mit weiteren Herausforderungen verbunden, die gezielt adressiert werden müssen, um eine möglichst sachgerechte Betrachtung vornehmen zu können. Neben der Probenahme zählen dazu auch die analytischen Methoden. Am Beispiel von Flufenacet wurde gezeigt, dass einzelne Stoffe mit einer hohen Relevanz in früheren Jahren in Zukunft ihre Zulassung verlieren könnten oder diese bereits verloren haben. Es ist zu erwarten, dass stattdessen Ersatzstoffe stärker in die Anwendung kommen werden, sodass sich das relevante Stoffspektrum verschiebt. Solche Prozesse müssen im Gewässermonitoring berücksichtigt werden. Ein sinnvolles Instrument dabei ist die Fortsetzung von Non-Target-Screening (NTS) in der Analytik, wodurch Verschiebungen im erfassten Bereich leichter erkennbar sind.

Bereits jetzt konnten mit dem Screening und dem Abgleich mit der Datenbank weitere Stoffe identifiziert werden, die künftig für die Überwachung mit Target-Methoden geprüft werden sollten, wie z.B. Prothioconazol-desthio oder Fluopyroxad. Die Betrachtung der bereits gemessenen Proben bleibt auch retrospektiv möglich. An den verschiedenen Messstellen wurden unter den verwendeten Methoden und Algorithmen bis zu 10 000 Features detektiert. Die hohe Anzahl korrelierender Features mit bekannten PSM zeigt, dass noch weiteres Potenzial in der Auswertung dieser Daten besteht. Die Identifizierung ausgewählter Features könnte in künftigen Projekten fortgesetzt werden.

Mit der Verbindung von Monitoring, Abbauprodukten im Photoreaktor und Experimenten in Bodensäulen wurde ein Grundstein der interdisziplinären Zusammenarbeit gelegt. Diese ermöglicht bessere Erkenntnisse über das Umweltverhalten der Wirkstoffe. In Zukunft könnten die durchgeführten Versuche zum Photoabbau noch um vertiefende Experimente ergänzt werden, in denen der Fokus auf den Abbau spezifischer Stoffe in der originalen Wassermatrix gelegt wird. Auch kann die Wellenlänge der Strahlungsquelle angepasst werden, um die natürlichen Bedingungen noch besser abzudecken. Sowohl für die Experimente zum Photoabbau als auch die Bodensäulenexperimente könnte eine zukünftige Verbindung mit NTS dabei helfen, weitere relevante TPs zu identifizieren und Wissenslücken zu Abbaupfaden zu schließen. Ein gutes Beispiel hierfür ist das Abbauverhalten von Flufenacet in den Bodensäulenversuchen, bei dem die Messung von nur einem TP in der Target-Analytik nicht ausreichend war, um den Abbauprozess vollständig zu erklären. Eine Rückkopplung solcher Erkenntnisse in die Target-Analytik ermöglicht dann insgesamt die kontinuierliche und gezielte Weiterentwicklung der eingesetzten Methoden, z.B. über die Integration neuer Substanzen.

Die Kooperationsvereinbarung Landwirtschaft und Naturschutz (HMUKLV, 2021) benennt das PSM-Monitoring in Fließgewässern als Aspekt der Messung von Erfolgen. Das Reduktionsziel selbst (–30 % bis 2030) ist bisher aber nur für die Emissionen eindeutig definiert und bezieht sich auf die eingesetzte

Wirkstoffmenge. Für den immissionsseitigen Gewässerbereich wurde daraus noch kein unmittelbares Ziel abgeleitet. Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass ein Bezug auf die Menge nicht ausreichend ist, um Erfolge zu bewerten. Eine geringere Menge geht nicht zwingend mit einer geringeren Belastung für Gewässerorganismen einher, wenn andere und/oder wirksamere Stoffe eingesetzt werden. Daher muss die Toxizität eines Stoffes einbezogen werden, wenn künftig vergleichende Betrachtungen vorgenommen werden. Neben dem hier verwendeten Ansatz der Toxic Units kommen auch andere Herangehensweisen in Frage. Die Etablierung einer langfristig angelegten und umfassenden Vorgehensweise wäre ein wichtiger Schritt, um darauf basierend auch ein entsprechendes Ziel für die Immission klarer zu de-

finieren und besser verfolgen zu können. Die bereits benannten Aspekte im Bereich der Probenahme, der Analytik und der Auswertung wären darin zu berücksichtigen.

Die erlangten Erkenntnisse liefern auch Hinweise für die Konzeption des landesweiten Monitorings, die als mögliche Ansätze geprüft werden sollten. Das bedeutet, dass beispielsweise ein Messnetz erarbeitet werden könnte, dass speziell auf die Herausforderungen der hochdynamischen Pestizideinträge ausgerichtet wäre. Eine Integration in die Anforderungen der OGewV ist dabei allerdings zwingend erforderlich. Die Erfassung von Pestiziden in Fließgewässern bleibt somit auch in Zukunft eine wichtige Aufgabe im Gewässerschutz.

Literaturverzeichnis

Fachliteratur

- BADER, T.; SCHULZ, W.; KÜMMERER, K. & WINZENBACHER, R. (2017): LC-HRMS Data Processing Strategy for Reliable Sample Comparison Exemplified by the Assessment of Water Treatment Processes. – *Analytical Chemistry* 89: 13219–13226. DOI: 10.1021/acs.analchem.7b03037.
- BARCELLOS, P. S.; ARAÚJO, T. M.; GOMES, G.; BILA, D. M. & CANELA, M. C. (2022): The fate of atrazine in tropical environments: photolysis, acute toxicity and endocrine disruptor potential. – *Journal of the Brazilian Chemical Society* 33(8): 927–937. DOI: 10.21577/0103-5053.20220030.
- BETZ-KOCH, S.; JACOBS, B.; OEHLMANN, J.; RATZ, D.; REUTTER, C.; WICK, A. & OETKEN, M. (2023): Pesticide dynamics in three small agricultural creeks in Hesse, Germany. – *PeerJ* 11: e15650. DOI: 10.7717/peerj.15650.
- BOLLMANN, U.E.; MINELGAITE, G.; SCHLÜSENER, M.; TERNES, T.; VOLLERTSEN, J. & BESTER, K. (2016): Leaching of Terbutryn and Its Photodegradation Products from Artificial Walls under Natural Weather Conditions. – *Environmental science & technology* 50 (8): 4289–4295. DOI: 10.1021/acs.est.5b05825.
- BRÜHL, C. A. & ZALLER, J. G. (2019): Biodiversity Decline as a Consequence of an Inappropriate Environmental Risk Assessment of Pesticides. – *Frontiers in Environmental Sciences* 7. DOI: 10.3389/fenvs.2019.00177.
- BRUNKE, M. & JAROSCH, M. (2019): Beurteilung akuter und chronischer Risiken von Pestiziden sowie des Stoffhaushalts von Bächen im ländlichen Raum. – *Hydrologie und Wasserbewirtschaftung* 63 (6): 313–331. DOI: 10.5675/HyWa_2019.6_1.
- DAOUK, S.; DOPPLER, T.; SCHEIDEGGER, R.; KROLL, A.; JUNGHANS, M.; MOSCHET, C. & SINGER, H. (2022): Insektizide in Schweizer Fließgewässern. Welche Risiken gehen von Pyrethroiden und Organophosphaten aus? – *Aqua & Gas* (4): 2–10.
- DIETRICH, C.; WICK, A. & TERNES, T. A. (2021): Open-source feature detection for non-target LC–MS analytics. – *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 36: e9206. DOI: 10.1002/rcm.9206.
- DWD – Deutscher Wetterdienst (2025): Global-, Diffus- und Direktstrahlung (Monats- und Jahressummen sowie Abweichungen). Onlinedokument. Offenbach. [https://www.dwd.de/DE/leistungen/solarenergie/strahlungskarten_sum.html?nn=16102, Stand: 26.08.2025].
- EFSA – European Food Safety Authority (2024): Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance flufenacet. – *EFSA Journal* 22(9): e8997. DOI: 10.2903/j.efsa.2024.8997.
- FINCKH, S.; BECKERS, L.; BUSCH, W.; CARMONA, E.; DULIO, V.; KRAMER, L.; KRAUSS, M.; POSTHUMA, L.; SCHULZE, T.; SLOOTWEG, J.C.; VON DER OHE, P.C. & BRACK, W. (2022). A risk based assessment approach for chemical mixtures from wastewater treatment plant effluents. – *Environment international* 164: 107234. DOI: 10.1016/j.envint.2022.107234.
- FRANCK, C. (2022): Erfassung der Einträge von Pestiziden aus Kläranlagen und Siedlungsentwässerungen in Hessen. Masterarbeit. Hochschule RheinMain, Rüsselsheim. [https://www.hlnug.de/fileadmin/dokumente/wasser/fliessgewaesser/chemie/spurenstoffe/PSM/Masterarbeit_Franck_Charlotte.pdf; Stand: 26.08.2025].
- FRITSCH, H.-G.; HEMFLER, M.; KÄMMERER, D.; LESSMANN, B.; MITTELBACH, G.; PETERS, A.; PÖSCHL, W.; RUMOHR, S. & SCHLÖSSER-KLUGER, I. (2003): Beschreibung der hydrogeologischen Teilräume von Hessen gemäß EU-Wasserrahmenrichtlinie (EU-WRRL). – *Geologisches Jahrbuch Hessen* 130: 5–19. Hg. v. Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie. Wiesbaden.
- 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. – *Hydrology and Earth*

- Systems Sciences 17 (12): 5213–5228. DOI: 10.5194/hess-17-5213-2013.
- HLNUG – Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie (2023): Hydrogeologie von Hessen – Taunus und Idsteiner Senke. Reihe: Grundwasser in Hessen, Heft 4. Wiesbaden. [https://www.hlnug.de/fileadmin/shop/publikationen/wasser/hydrologie/Taunus-bericht_final_web_neu_Heft%204.pdf; Stand 26.08.2025].
- HMUKLV – Hessisches Ministerium für Umwelt, Klimaschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (2021): Kooperationsvereinbarung Landwirtschaft und Naturschutz in Hessen. [https://landwirtschaft.hessen.de/sites/landwirtschaft.hessen.de/files/2022-09/060921_koopvereinbarung.pdf; Stand: 03.09.2025].
- HMUKLV – Hessisches Ministerium für Umwelt, Klimaschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (2023): Pestizidreduktionsplan Hessen 2023–2030. [https://landwirtschaft.hessen.de/sites/landwirtschaft.hessen.de/files/2023-05/pestizid_reduktionsplan_bf.pdf; Stand: 03.09.2025].
- JACKSON, R.; GHOSH, D. & PATERSON, G. (2000): The soil degradation of the herbicide florasulam. – Pest Management Science: formerly Pesticide Science 56(12): 1065–1072. DOI: 10.1002/1526-4998(200012)56:12<1065::AI D-PS252>3.0.CO;2-Y.
- KÖPPE, T.; JEWELL, K. S.; DIETRICH, C.; WICK, A. & TERNES, T. A. (2020): Application of a non-target workflow for the identification of specific contaminants using the example of the Nidda river basin. – Water Research 178: 115703. DOI: 10.1016/j.watres.2020.115703.
- KRUISDIJK, E.; STUYFZAND, P. J. & VAN BREUKELN, B. M. (2022): Degradation of seven pesticides and two metabolites before and during aquifer storage transfer and recovery operation. – Journal of contaminant hydrology 251: 104094. DOI: 10.1016/j.jconhyd.2022.104094.
- KUNKEL, U. & RADKE, M. (2011): Reactive Tracer Test To Evaluate the Fate of Pharmaceuticals in Rivers. – Environmental science & technology 45 (15): 6296–6302. DOI: 10.1021/es104320n.
- LE CUNFF, J.; TOMASIC, V. & WITTINE, O. (2015): Photocatalytic degradation of the herbicide terbutylazine: preparation, characterization and photoactivity of the immobilized thin layer of TiO₂/chitosan. – Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 309: 22–29. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2015.04.021.
- LISS, M. & VON DER OHE, P. C. (2005): Analyzing effects of pesticides on invertebrate communities in streams. – Environmental toxicology and chemistry 24 (4): 954–965. DOI: 10.1897/03-652.1.
- LISS, M.; LIEBMANN, L.; LÜCK, M.; VORMEIER, P.; WEISNER, O.; FOIT, K.; KNILLMANN, S.; SCHÄFER, R. B.; SCHULZE, T.; KRAUSS, M.; BRACK, W.; REEMTSMA, T.; HALBACH, K.; LINK, M.; SCHREINER, V. C.; SCHNEEWEISS, A.; MÖDER, M.; WEITERE, M.; KASKE, O.; TÜMLING, W. VON; GUNOLD, R.; ULRICH, N.; PASCHKE, A.; SCHÜÜRMAN, G.; SCHMITT JANSEN, M.; KÜSTER, E. & BORCHARDT, D. (2022): Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP). Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen. Hg. v. Umweltbundesamt. Dessau-Roßlau (UBA Texte 07/2022).
- LEWIS, K. A.; TZILIVAKIS, J.; WARNER, D. J. & GREEN, A. (2016): An international database for pesticide risk assessments and management. – Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal 22 (4): 1050–1064. DOI: 10.1080/10807039.2015.1133242.
- LINKE, F.; OLSSON, O.; PREUSSER, F.; KÜMMERER, K.; SCHNARR, L.; BORK, M. & LANGE, J. (2021): Sources and pathways of biocides and their transformation products in urban storm water infrastructure of a 2 ha urban district. – Hydrology and Earth System Sciences 25 (8): 4495–4512. DOI: 10.5194/hess-25-4495-2021.
- NÜRENBERG, G.; SCHULZ, M.; KUNKEL, U. & TERNES, T. A. (2015): Development and validation of a generic non-target method based on liquid chromatography – high resolution mass spectrometry analysis for the evaluation of different wastewater treatment options. – Journal of Chromatography A 1426: 77–90. DOI: 10.1016/j.chroma.2015.11.014.

- MACOUNOVA, K.; URBAN, J.; KRYSOVA, H.; KRYSA, J.; JIRKOVSKY, J. & LUDVIK, J. (2001): Photodegradation of metatriton (4-amino-6-phenyl-3-methyl-1,2,4-triazin-5(4H)-one) on TiO₂. – Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 140: 93–98. DOI: 10.1016/S1010-6030(01)00397-5.
- MÜLLER, A.; SCHULZ, W.; RUCK, W. K. L. & WEBER, W. H. (2011): A new approach to data evaluation in the non-target screening of organic trace substances in water analysis. – Chemosphere 85: 1211–1219. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.07.009.
- PETERS, K.; BUNDSCHUH, M. & SCHÄFER, R. B. (2013): Review on the effects of toxicants on freshwater ecosystem functions. – Environmental pollution (Barking, Essex: 1987) 180: 324–329. DOI: 10.1016/j.envpol.2013.05.025.
- ROHR, J. R.; SALICE, C. J. & NISBET, R. M. (2016): The pros and cons of ecological risk assessment based on data from different levels of biological organization. – Critical reviews in toxicology 46 (9): 756–784. DOI: 10.1080/10408444.2016.1190685.
- QIAO, Y.; CHEN, G.; MA, C.; TAO, B.; MA, H.; ZHANG, X. & LIU, F. (2019): Identification of photoproducts of florasulam in water using UPLC-QTOF-MS. – Environmental Science and Pollution Research (2019) 26: 7132–7142. DOI: 10.1007/s11356-019-04169-3.
- SAKKAS, V. A.; CALZA, P.; VLACHOU, A. D.; MEDANA, C., MINERO, C. & ALBANIS, C. (2011): Photocatalytic transformation of flufenacet over TiO₂ aqueous suspensions: Identification of intermediates and the mechanism involved. – Applied Catalysis B: Environmental 110: 238–250, DOI: 10.1016/j.apcatb.2011.09.006.
- SÁNCHEZ-BAYO, F. & WYCKHUYS, K. A. (2019): World-wide decline of the entomofauna: A review of its drivers. – Biological Conservation 232: 8–27. DOI: 10.1016/j.biocon.2019.01.020.
- SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M. & IMBODEN, D. M. (2003): Organic liquid-water partitioning. – Environmental Organic Chemistry. Wiley, Hoboken, New Jersey: 213–244. DOI: 10.1002/0471649643.
- SPRAGUE, J. B. (1970): Measurement of pollutant toxicity to fish. II. Utilizing and applying bioassay results. – Water research 4: 3–32. DOI: 10.1016/0043-1354(70)90018-7.
- SU, W.; XU, H.; HAO, H.; WU, R.; WANG, H. & LU, C. (2017): Effect of environmental conditions on the degradation of florasulam in typical soils of northern china. – Journal of Environmental Quality 46(3): 553–558. DOI: 10.2134/jeq2016.11.0449.
- WANG, S.; MILTNER, A. & NOWAK, K. M. (2017): Identification of degradation routes of metatriton in soil microcosms using ¹³C-isotope labeling. – Environmental Pollution 220: 927–935. DOI: 10.1016/j.envpol.2016.10.078.
- 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. – The Science of the total environment 796. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.149017.
- WREDE, S. (2019): Neue Regionalisierung von Mittel- und Niedrigwasserkennwerten für Hessen. – Jahresbericht 2018: 49–58. Hg. v. Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie. Wiesbaden. [https://www.hlnug.de/fileadmin/dokumente/das_hlnug/jahresberichte/2018/Seiten_aus_Jahresbericht_2018_5_W3_Regionalisierung_Mittel-_und_Niedrigwasser.pdf; Stand 26.08.2025].

Gesetze und Verordnungen

Durchführungsverordnung (EU) 2025/910 der Kommission vom 20. Mai 2025 zur Nichterneuerung der Genehmigung für den Wirkstoff Flufenacet gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates und zur Änderung der Durchführungsverordnungen (EU) Nr. 540/2011 und (EU) 2015/408 der Kommission.

Richtlinie 2000/60/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (WRRL).

Oberflächengewässerverordnung (OGewV) vom 20. Juni 2016 (BGBl. I S. 1373), die zuletzt durch Artikel 2 Absatz 4 des Gesetzes vom 9. Dezember 2020 (BGBl. I S. 2873) geändert worden ist.

Pflanzenschutzgesetz (PflSchG) vom 6. Februar 2012 (BGBl. I S. 148, 1281), das zuletzt durch Artikel 2 Absatz 15 des Gesetzes vom 20. Dezember 2022 (BGBl. I S. 2752) geändert worden ist.

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

Abkürzungsverzeichnis

BfG	Bundesanstalt für Gewässerkunde
BG	Bestimmungsgrenze
EC50	Effektkonzentration (Wirkung bei 50 % der Testorganismen)
ESI	Elektrospray-Ionisierung
EZG	Einzugsgebiet
fc	fold change
f _{OC}	Anteil organischer Kohlenstoff
f _{OM}	Anteil organische Materie
HB	Heitzhoferbach
HLNUG	Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie
HQS	Heilquellenschutzgebiet
HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie
JAM	Jahresabwassermenge
k _D	Verteilungskoeffizient (Konz. in Festphase/ Konz. Wasser)
k _{OC}	Organischer Kohlenstoff-Wasser Verteilungskoeffizient
k _{OW}	Oktanol-Wasser Verteilungskoeffizient
KA	Kläranlage
LC	Flüssigchromatographie
MNQ	Mittlerer Niedrigwasserabfluss
MQ	Mittlerer Abfluss
MS	Massenspektrometrie
MWE	Mischwasserentlastung
NG	Nachweisgrenze
NTS	Non-Target-Screening
OGewV	Oberflächengewässerverordnung
OWK	Oberflächenwasserkörper
PSM	Pflanzenschutzmittel
RB	Rosbach
RT	Retentionszeit
RWE	Regenwasserentlastung
SB	Straßbach
TP	Transformationsprodukt
TU	Toxic Unit
TUD	TU Darmstadt
UQN	Umweltqualitätsnorm
WB	Weinbach
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie
WSG	Wasserschutzgebiet

Anhang

A1: Stammdaten der Messstellen

Region	Name	Kürzel Standort	OWK	OWK Name	Koordinaten	Mündet in	Gemeinde	Punktquellen	Anteil Wald	Anteil Grünland	Anteil Acker	Anteil Siedlung/Verkehr	Kommentar
Wetterau	Heilzofenbach	HB	DEHE_24856.1	Heilzofenbach	50.241727, 8.754103	Nidda	Karben	MWE, RWE	23.2	8.5	59.0	9.3	
Wetterau	Weinbach	WB	-	-	50.271892, 8.755290	Nidda	Wöllstadt	keine	3.6	8.4	77.0	10.2	
Wetterau	Rosbach	RB	DEHE_24852.1	Rosbach	50.280657, 8.775779	Nidda	Wöllstadt	K.A., MWE, RWE	25.1	11.6	43.7	18.9	
Wetterau	Straßbach	SB	DEHE_248492.1	Straßbach	50.316625, 8.734349	Weiler	Friedberg	Bis zur MST keine	33.8	4.2	40.5	21.1	häufig trocken
Gersprenz EZG	Gersprenz	117	DEHE_2476.1	Gersprenz/Dieburg	49.3174657, 8.995606	Main	Babenhausen	K.A., MWE, RWE	44.0	5.6	30.1	16.3	
Gersprenz EZG	Gersprenz	231	DEHE_2476.2	Gersprenz/Reinheim	49.868825, 8.837326	Main	Groß-Zimmern	K.A., MWE, RWE	12.9	11.7	61.8	10.7	
Gersprenz EZG	Fischbach	683	DEHE_2476.3	Gersprenz/Reichelsheim	49.773843, 8.871838	Main	Brensbach	MWE, RWE	35.7	34.7	21.1	7.9	
Gersprenz EZG	Weinbach	792	DEHE_24762.1	Fischbach	49.802778, 8.829557	Gersprenz	Groß-Bieberau	MWE, RWE	49.7	20.7	21.1	8.2	
Gersprenz EZG	Stillgraben	897	DEHE_247632.1	Weinbach	49.829236, 8.845906	Gersprenz	Reinheim	MWE	37.5	9.6	35.6	16.6	
Gersprenz EZG	Erbenbach	142	DEHE_2476372.1	Stillgraben	49.92836, 8.85395	Gersprenz	Münster	MWE, RWE	64.4	7.0	11.4	14.5	
Gersprenz EZG	Semne	172	DEHE_24763722.1	Erbenbach	49.894133, 8.8296398	Gersprenz	Dieburg	K.A., MWE, RWE	40.3	7.5	31.2	20.1	
Gersprenz EZG	Ohlebach	121	DEHE_24764.1	Semne	49.941910, 8.9089659	Gersprenz	Babenhausen	MWE, RWE	21.9	9.7	52.6	15.1	häufig trocken
Gersprenz EZG	Ohlebach	118	DEHE_24766.1	Unterer Ohlebach	49.961026, 8.956428	Gersprenz	Babenhausen	K.A., MWE, RWE	23.7	11.0	45.9	17.7	
Gersprenz EZG	Ohlebach	706	DEHE_24766.2	Oberer Ohlebach	49.857881, 8.9285874	Gersprenz	Groß-Umstadt	MWE	50.6	11.0	30.4	7.4	
Gersprenz EZG	Länderbach	914	DEHE_247668.1	Länderbach	49.94901, 8.937364	Ohlebach	Babenhausen	MWE, RWE	22.4	13.0	53.6	9.0	immer trocken
Gersprenz EZG	Lache	592	DEHE_24768.1	Lache/Babenhausen	49.971479, 8.9739225	Gersprenz	Babenhausen	MWE, RWE	70.4	7.7	9.6	9.8	
Gersprenz EZG	Hegwaldbach	236	DEHE_247682.1	Hegwaldbach	49.953660, 8.8745259	Lache	Eppenshausen	K.A., MWE	66.7	9.1	8.8	13.9	
Obere Nidda	Nidda	165	DEHE_248.3	Nidda/Nidda	50.328101, 8.8756500	Main	Flirstadt	K.A., MWE, RWE	31.6	16.8	37.2	11.5	
Obere Nidda	Nidda	166	DEHE_248.4	Nidda/Eichelsachsen und Talsperre	50.452843, 9.0476675	Main	Nidda	MWE, RWE	39.0	40.6	13.2	6.2	
Obere Nidda	Nidda	873	DEHE_248.5	Nidda/Vogelsberg	50.490176, 9.1101112	Main	Schotten	MWE, RWE	42.6	38.4	10.0	8.6	
Obere Nidda	Ulla	709	DEHE_24814.1	Ulla	50.439820, 9.0220106	Nidda	Nidda	MWE, RWE	43.7	17.4	32.4	6.3	
Obere Nidda	Laisbach	195	DEHE_24818.1	Laisbach	50.362319, 8.9609935	Nidda	Ranstadt	K.A., MWE	39.8	22.0	31.9	5.9	
Obere Nidda	Wehrbach	894	DEHE_248192.1	Wehrbach	50.333051, 8.924249	Nidda	Flirstadt	K.A., MWE, RWE	25.0	20.4	41.8	10.9	
Obere Nidda	Horloff	170	DEHE_2482.1	Untere Horloff	50.329482, 8.87167037	Nidda	Flirstadt	K.A., MWE, RWE	23.4	14.6	47.3	8.8	
Obere Nidda	Horloff	579	DEHE_2482.2	Oberer Horloff	50.460919, 8.91980790	Nidda	Hungen	K.A., MWE, RWE	48.4	16.1	28.5	6.6	
Obere Nidda	Langder Fluggraben	194	DEHE_24824.1	Langder Fluggraben	50.460228, 8.93536262	Horloff	Hungen	MWE	43.8	10.2	42.7	2.9	
Obere Nidda	Waschbach	163	DEHE_248272.1	Waschbach/Berstadt	50.410371, 8.89114094	Horloff	Wölfersheim	MWE	9.6	8.3	69.4	10.4	
Obere Nidda	Biedrichsgraben	167	DEHE_248276.1	Biedrichsgraben	50.385282, 8.88460137	Horloff	Eichzell	K.A., MWE, RWE	8.9	5.0	72.2	10.8	
Obere Nidda	Sommerbach	169	DEHE_248278.1	Sommerbach - Ortenberggraben	50.363988, 8.87634369	Horloff	Reichelsheim	MWE, RWE	0.5	2.2	84.2	10.9	
Wetterau	Kläranaige Rosbach	KA	DEHE_24852.1	Rosbach	50.3012796, 8.7216116		EW				1304116		20

A2: Kenngrößen zur Validierung der Target-Methode

Methodenvalidierung der LCMS/MS-Target-Methoden für die Messungen 2023 und 2024. Angegeben sind die Bestimmungsgrenzen (BG) für die jeweiligen Jahre, die durchschnittlichen Wiederfindungsraten (R) aus den mit 0,1 µg/l dotierten Proben und deren Standardabweichung (σ) sowie die Gesamtzahl an Proben aus dem jeweiligen Jahr (n). Für das Jahr 2023 sind für verschiedene Probendurchläufe leicht variable BGs angegeben.

Stoffname	2023					2024			
	BG (Proben 1-47)	BG (Proben 48-167)	R	σ	n	BG	R	σ	n
	in ng/l	in ng/l	-	-	-	in ng/l	-	-	-
1,2,3-Benzotriazol	5	5	0,85	0,22	164	5	0,73	0,35	162
2,4,5-T	50	50	1,02	0,20	167	20	1,24	0,31	173
2,4-D	100	50	1,08	0,28	166	50	1,22	0,44	168
Atenolol	5	5	1,02	0,12	166	5	0,89	0,15	173
Atrazin	5	2	1,03	0,10	164	2	0,98	0,15	169
Bentazon	20	10	1,03	0,10	166	20	1,26	0,17	165
Boscalid	50	10	0,87	0,11	166	20	1,08	0,16	172
Bromacil	5	2	0,94	0,09	166	10	1,09	0,13	173
Bromoxynil	20	20	0,90	0,12	164	20	1,21	0,22	173
Coffein	10	2	0,85	0,13	166	5	1,01	0,22	172
Carbamazepin	5	1	0,94	0,09	166	2	1,04	0,16	173
Carbendazim	-	-	-	-	-	1	0,98	0,13	173
Chloridazon- desphenyl	100	200	0,80	0,36	141	20	0,97	0,38	129
Chloridazon-methyl- desphenyl	20	5	0,79	0,21	166	20	0,86	0,27	173
Chlortoluron	5	2	0,89	0,08	166	2	1,04	0,13	173
Dichlorprop	50	50	1,03	0,19	166	50	1,20	0,29	173
Diclofenac	10	10	0,84	0,23	162	50	0,94	0,29	168
Dimethachlor	5	10	0,88	0,08	166	5	1,03	0,14	173
Dimethachlor CGA369873	50	5	1,08	0,16	166	20	1,05	0,25	173
Dimethachlor-ESA	500	100	0,53	0,40	162	200	1,07	0,64	167
Dimethachlor-OA	50	200	0,88	0,51	164	200	1,01	0,51	170
Dimethenamid-ESA	50	200	0,79	0,43	165	200	0,92	0,44	170
Dimethenamid-P	5	5	0,89	0,09	166	1	1,04	0,14	173
Diuron	5	5	0,90	0,15	166	5	1,00	0,17	173
Ethofumesat	10	5	0,87	0,10	166	10	1,05	0,15	173
Florasulam	10	20	0,95	0,09	165	10	1,04	0,12	169
Flufenacet	-	-	-	-	-	1	1,12	0,18	173
Flufenacet-ESA	-	-	-	-	-	50	1,08	0,45	171
Fluopyram	-	-	-	-	-	1	1,10	0,17	173

Untersuchung des Eintrags und des Verhaltens von Pflanzenschutzmitteln

Fluroxypyr	200	200	0,91	0,32	165	200	1,05	0,48	163
Hexazinone	5	1	0,90	0,08	165	5	1,05	0,14	173
Icaridinsäure	5	5	0,81	0,17	165	5	0,87	0,24	164
Imidacloprid	10	10	0,99	0,13	166	10	1,05	0,14	173
Isoproturon	5	1	0,93	0,07	166	1	1,03	0,12	173
MCPA	50	50	0,96	0,24	164	50	1,18	0,34	161
Mecoprop	100	20	0,95	0,20	166	50	1,18	0,33	172
Metalaxyl	5	5	0,90	0,08	166	5	1,05	0,14	173
Metamitron	50	10	0,89	0,07	166	10	1,00	0,14	155
Metamitron- desamino	5	5	0,92	0,09	166	5	1,08	0,16	168
Metazachlor	5	1	0,90	0,10	166	5	1,09	0,17	173
Metazachlor-ESA	50	20	0,92	0,30	166	20	0,99	0,39	172
Metazachlor-OA	50	20	0,99	0,23	166	20	0,98	0,39	171
Methabenzthiazuron	5	5	0,91	0,07	166	2	1,04	0,12	171
Metolachlor	5	5	0,87	0,11	166	1	1,05	0,14	173
Metolachlor-ESA	100	10	0,94	0,10	166	20	1,00	0,16	172
Metolachlor-OA	-	-	-	-	-	1000	1,55	2,49	173
Metribuzin	20	5	0,95	0,07	166	10	1,01	0,12	164
Metribuzin-desamino	-	-	-	-	-	5	1,05	0,13	167
Napropamid	5	1	0,93	0,06	165	2	1,05	0,12	173
Propiconazol	-	-	-	-	-	10	1,04	0,12	173
Prosulfocarb	5	5	0,69	0,30	166	2	1,14	0,17	173
Quinmerac	5	10	1,06	0,12	166	10	1,03	0,12	167
Tebuconazol	5	2	0,89	0,06	166	5	1,03	0,10	173
Tebufenozid	10	10	1,03	0,09	163	10	1,09	0,22	171
Terbuthylazin	5	1	1,05	0,10	166	5	0,97	0,15	173
Terbuthylazin-2- hydroxy	5	2	1,07	0,14	166	5	0,97	0,15	173
Terbuthylazin- desethyl	5	5	1,07	0,12	166	5	0,98	0,15	173
Terbuthylazin- desethyl-2-hydroxy	5	1	1,00	0,17	165	5	0,99	0,14	172
Terbutryn	5	1	1,04	0,08	166	5	0,98	0,15	173

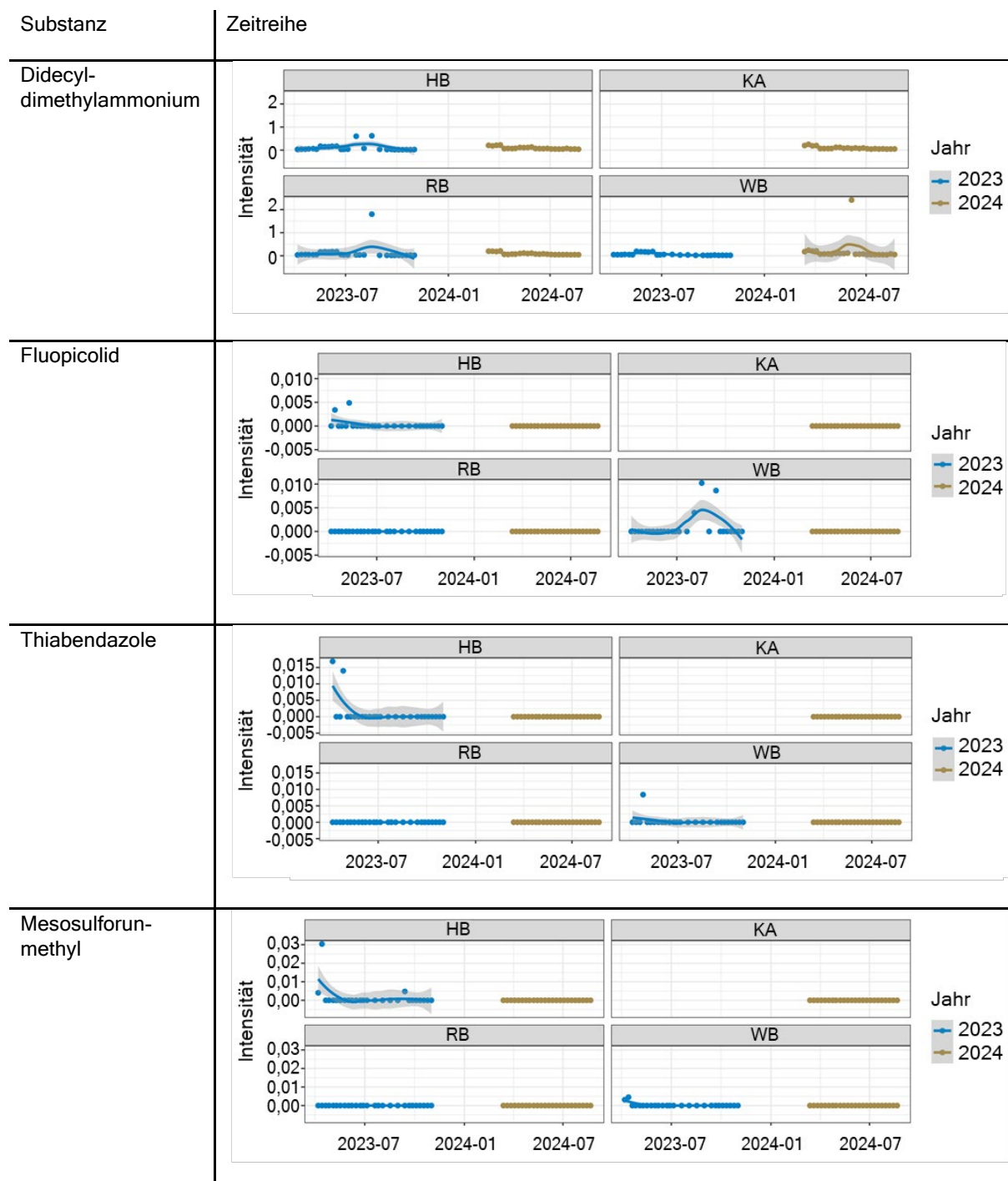
A3: Referenzwerte zur Ökotoxikologie der Stoffe

EC50-Werte aus LEWIS et al. (2016)

Stoffname	EC50 Invertebraten in µg/l	EC50 Photoautotrophe in µg/l
2,4,5-T	5000	2000
2,4-D	134500	2700
Atrazin	85000	19
Bentazon	> 100000	5400
Boscalid	5330	3750
Bromacil	> 119000	13
Bromoxynil	12500	33
Carbendazim	150	> 7700
Chloridazon-desphenyl	> 100000	> 100000
Chloridazon-methyl-desphenyl	100000	18600
Chlortoluron	67000	38
Dichlorprop	> 100000	1100000
Dimethachlor	24000	53
Dimethachlor CGA369873	> 100000	> 100000
Dimethachlor-ESA	> 100000	> 100000
Dimethachlor-OA	> 100000	> 100000
Dimethenamid-ESA	> 100000	> 208000
Dimethenamid-P	3200	6
Diuron	5700	2,7
Ethofumesat	13520	3900
Florasulam	> 292000	1
Flufenacet	30900	2
Flufenacet-ESA	> 87300	> 79500
Fluopyram	> 100000	> 1130
Fluroxypyr	> 100000	12300
Hexazinon	> 85000	14,5
Icaridinsäure	100000	71500
Imidacloprid	85000	> 10000
Isoproturon	580	13
MCPA	> 190000	> 3200
Mecoprop	> 200000	40200
Metalaxyl	3470	420
Metamitron	5700	400
Metamitron-desamino	745000	73200
Metazachlor	33000	2,3
Metazachlor-ESA	93800	91900
Metazachlor-OA	100000	25700
Methabenzthiazuron	> 30600	33
Metolachlor	> 23500	> 43
Metolachlor-ESA	> 100000	21700
Metolachlor-OA	> 16600	77600
Metribuzin	49000	16,1
Metribuzin-desamino	> 100000	> 10000
Napropamide	14300	240
Propiconazol	10200	93
Prosulfocarb	510	49
Quinmerac	> 100000	48500
Tebuconazol	2790	144
Tebufenozid	3800	230
Terbuthylazin	21200	12
Terbuthylazin-2-hydroxy	> 2800	> 3800
Terbuthylazin-desethyl	42000	140
Terbuthylazin-desethyl-2-hydroxy	> 15000	> 15000
Terbutryn	> 2660	2,4

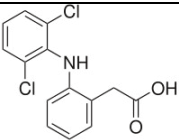
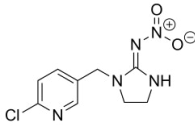
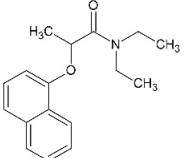
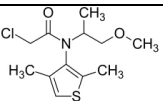
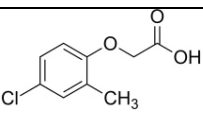
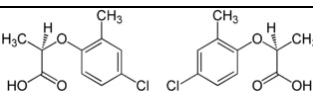
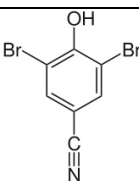
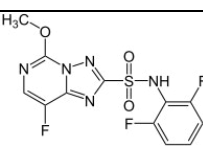
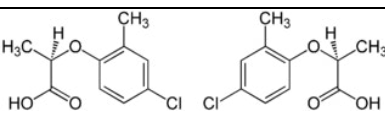
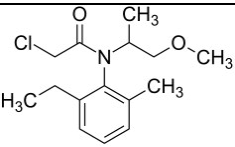
A4: Ergänzende Zeitreihen aus dem Non-Target-Screening

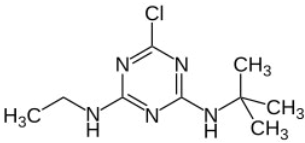
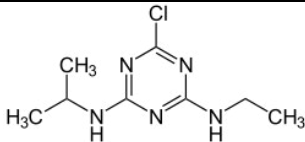
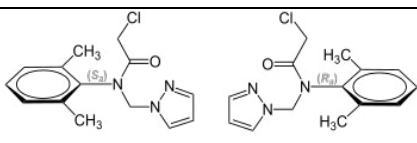
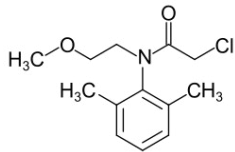
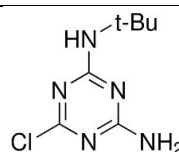
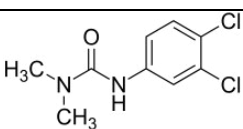
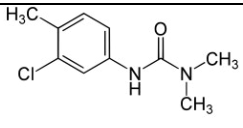
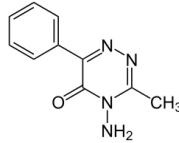
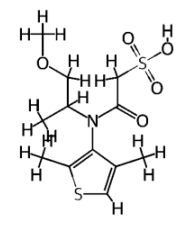
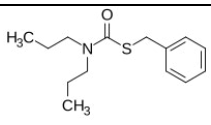
Zeitreihen der im NTS zusätzlich annotierten Pestizide oder TPs, die nicht im hessischen Monitoring vorhanden sind und nicht in Kapitel 3.3.2 diskutiert wurden

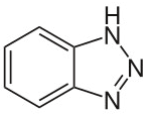
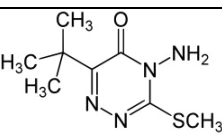
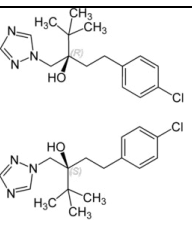
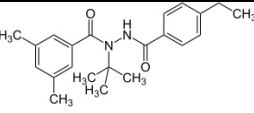
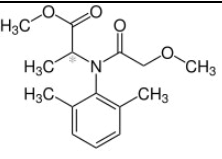
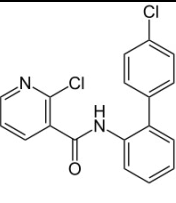
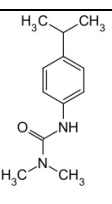
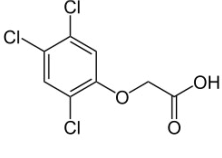
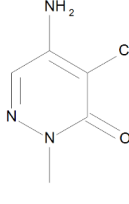


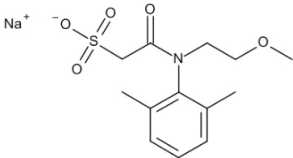
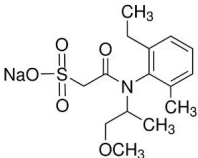
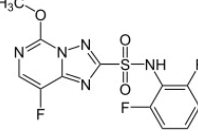
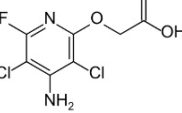
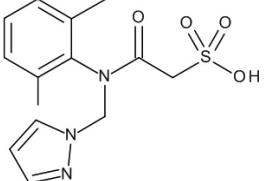
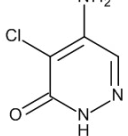
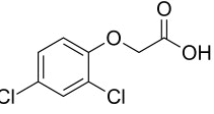
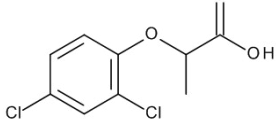
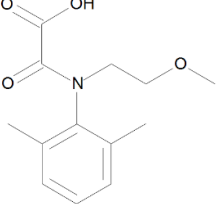
A5: Abbauraten aus den Versuchen des Photoabbaus

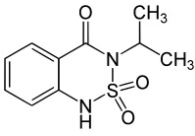
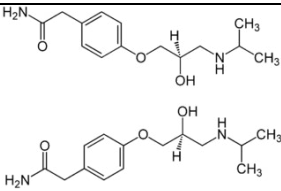
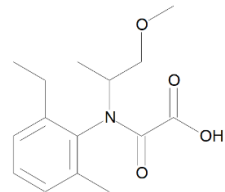
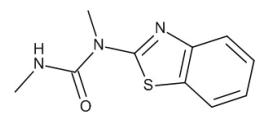
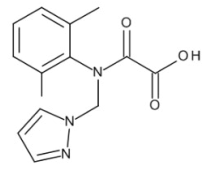
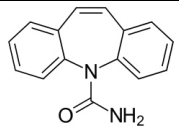
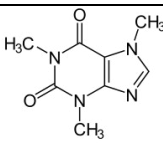
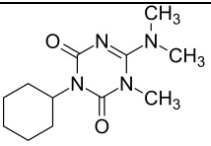
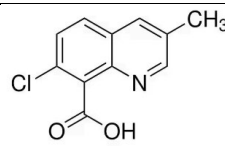
Stoffe, für die der photochemische Abbau untersucht wurde, mit Strukturformel und Abbaurate aus dem Versuch

Verbindung	Struktur	Abbauraten in 1/min
Diclofenac		-1,032
Imidacloprid		-0,610
Naproxamid		-0,546
Dimethenamid-P		-0,286
MCPA		-0,278
Mecoprop		-0,267
Bromoxynil		-0,243
Florasulam		-0,153
Ethofumesat		-0,147
Metolachlor		-0,136

Terbuthylazin		-0,115
Atrazin		-0,102
Metazachlor		-0,101
Dimethachlor		-0,100
Terbuthylazin-desethyl		-0,088
Diuron		-0,087
Chlortoluron		-0,085
Metamitron		-0,067
Dimethamid-ESA		-0,067
Prosulfocarb		-0,045

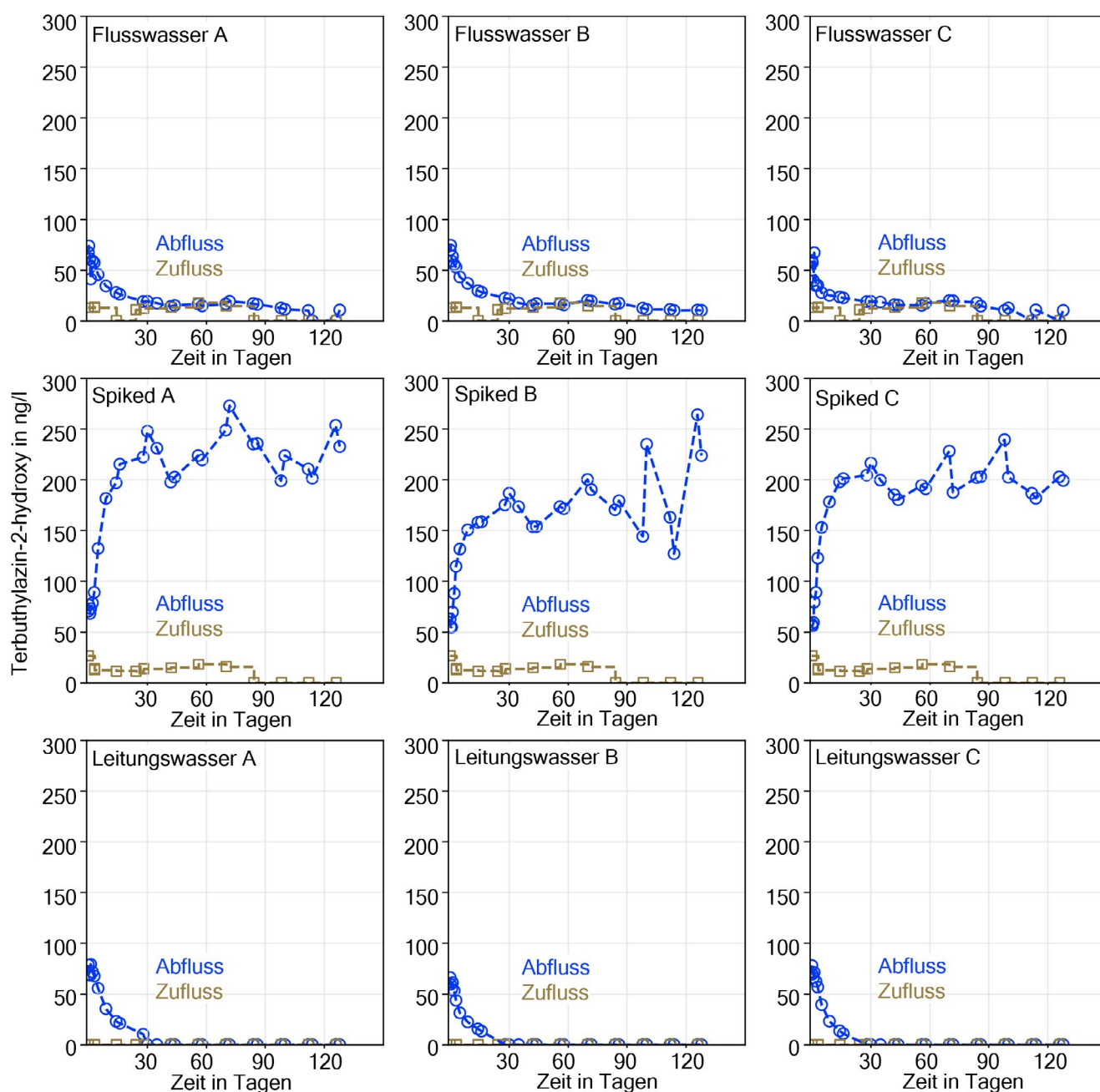
Benzotriazol		-0,037
Metribuzin		-0,022
Tebuconazol		-0,013
Tebufenozid		-0,011
Metalaxyl		-0,009
Boscalid		-0,007
Isoproturon		-0,006
2,4,5-T		-0,005
Chloridazon-methyl-desphenyl		-0,006

Dimethachlor-ESA		-0,004
Metolachlor-ESA		-0,005
Florasulam		-0,153
Fluoroxypyr		-0,005
Metazachlor-ESA		-0,005
Chloridazon-desphenyl		-0,004
2,4-D		-0,003
Dichloroprop		-0,003
Dimethachlor-OA		-0,003

Bentazon		-0,003
Atenolol		-0,002
Metolachlor-OA		-0,003
Metabenzthiazuron		-0,001
Metazachlor-OA		-0,001
Carbamazepin		-0,001
Coffein		< -0,001
Hexazinon		< -0,001
Quinmerac		< -0,001

A6: Terbutylazin-2-hydroxy Ergebnisse aus den Bodensäulenversuchen

Darstellung der Messergebnisse aus den Bodensäulenversuchen für Terbutylazin-2-hydroxy inklusive der Säulen, die mit reinem Flusswasser und mit Leitungswasser beschickt wurden. Im Vergleich zu anderen dotierten Stoffen konnten hier nennenswerte Konzentrationen im Flusswasser nachgewiesen werden. In den ersten 30 Tagen konnte das TP mit dem Leitungswasser aus dem Sediment ausgewaschen werden.





Hessisches Landesamt für
Naturschutz, Umwelt und Geologie
Für eine lebenswerte Zukunft

www.hlnug.de



[linkedin.com/
company/hlnug](https://www.linkedin.com/company/hlnug)



[@hlnug_hessen](https://www.instagram.com/hlnug_hessen)