



Hochschule **RheinMain**
University of Applied Sciences
Wiesbaden Rüsselsheim

Fachbereich Ingenieurwissenschaften

Studiengang Bio- und Umwelttechnik

M A S T E R A R B E I T

Erfassung der Einträge von Pestiziden aus Kläranlagen und
Siedlungsentwässerungen in Hessen

eingereicht am 30.09.2022

Charlotte Franck

Matrikelnummer: 1245565

Referent: Prof. Dr. Thomas Schmid

Korreferent: Dr. Holger Martin

Eidesstattliche Erklärung

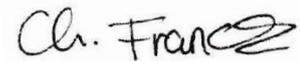
Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unzulässige Hilfe Dritter verfasst habe.

Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Texte, Gedankengänge, Konzepte usw. in meinen Ausführungen habe ich als solche eindeutig gekennzeichnet und mit vollständigen Verweisen auf die jeweilige Urheberschaft und Quelle versehen.

Alle weiteren Inhalte wie Textteile, Abbildungen, Tabellen etc. ohne entsprechende Verweise stammen im urheberrechtlichen Sinn von mir.

Die vorliegende Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Mir ist bekannt, dass ein Täuschungsversuch vorliegt, wenn sich eine der vorstehenden Versicherungen als unrichtig erweist.



Wiesbaden, 23.09.2022

Danksagung

Mein Dank gilt an erster Stelle meinen Referenten Herrn Prof. Dr. Thomas Schmid und Herrn Dr. Holger Martin, die mir diese Masterarbeit in Zusammenarbeit mit dem HLNUG ermöglicht haben. Ich freue mich, dass ich ein so spannendes Thema bearbeiten durfte. Vielen Dank für den regelmäßigen Austausch und die Betreuung während dieser Zeit.

Darüber hinaus danke ich meinen beiden Ansprechpartnern in der Fachabteilung, Herrn Dr. Jens Mayer und Herrn Thomas Bergmann für die umfassende Unterstützung in allen aufkommenden Belangen. Ebenso danke ich allen anderen Personen am HLNUG, die bei Probennahmen (auch bei Regen oder am Wochenende) und weiteren Aufgaben beteiligt waren. Insgesamt möchte ich mich beim gesamten Dezernat W2 für die kollegiale, freundschaftliche und konstruktive Zusammenarbeit herzlich bedanken.

Ein weiterer Dank geht an die vielen Mitarbeitenden der Kläranlagen, die das Projekt unterstützt und auch kurzfristig Mischproben des Ablaufs bereitgestellt haben. Die hohe Kooperationsbereitschaft hat uns in einigen Fällen Proben außerhalb des regulären Betriebs erlaubt. Daher bedanke ich mich bei den Kläranlagen in Brensbach, Reinheim/ Spachbrücken, Groß-Zimmern, Groß-Umstadt, Modautal, Mühlthal/ Nieder-Ramstadt und Biblis.

Daneben danke ich Frau Jutta Müller von der Hochschule Fresenius, die für die Analytik der Proben zuständig war. Mein Dank gilt auch allen anderen Beteiligten im Labor, die daran mitgewirkt haben, dass die Messungen schnellstmöglich durchgeführt werden konnten.

Zuletzt geht mein Dank an meine Eltern, die mir mein Studium ermöglicht haben und an alle anderen lieben Menschen, die mir in den letzten Monaten und Jahren auf verschiedenste Weise zur Seite standen.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Stand von Wissenschaft und Technik | 2 |
| 2.1 | <i>Grundlegende Informationen und Begriffsbestimmungen</i> | 2 |
| 2.1.1 | Pestizide, Pflanzenschutzmittel und Biozide | 2 |
| 2.1.2 | Kommunale Abwasserreinigung..... | 3 |
| 2.2 | <i>Prospektive und retrospektive Risikobewertung</i> | 4 |
| 2.2.1 | Verfahren und Regularien in der Zulassung | 4 |
| 2.2.2 | Monitoring von Pestiziden in der Bewertung von Gewässern..... | 6 |
| 2.3 | <i>Eintrag in Oberflächengewässer</i> | 7 |
| 2.3.1 | Punktquellen und diffuse Quellen..... | 7 |
| 2.3.2 | Eintrag von Pflanzenschutzmitteln | 7 |
| 2.3.3 | Eintrag von Bioziden..... | 9 |
| 2.3.4 | Hydrogeologische Einflüsse | 10 |
| 2.4 | <i>Verbleib von Pestiziden in der Umwelt.....</i> | 12 |
| 2.5 | <i>Ökotoxikologische Relevanz</i> | 13 |
| 3 | Material und Methoden..... | 15 |
| 3.1 | <i>Untersuchte Substanzen</i> | 15 |
| 3.2 | <i>Untersuchungsgebiete</i> | 16 |
| 3.2.1 | Übersicht | 16 |
| 3.2.2 | Gersprenz..... | 17 |
| 3.2.3 | Obere Modau..... | 18 |
| 3.2.4 | Halbmaasgraben | 19 |
| 3.3 | <i>Probennahme und Analytik</i> | 20 |
| 3.4 | <i>Auswertung.....</i> | 22 |
| 3.4.1 | Erhobene Begleitdaten | 22 |
| 3.4.2 | Ergebnisse der chemischen Analytik | 23 |
| 4 | Ergebnisse und Diskussion..... | 24 |
| 4.1 | <i>Regionale Charakteristika an Kläranlagen und Gewässern.....</i> | 24 |
| 4.2 | <i>Allgemeine Beschreibung der Messkampagnen.....</i> | 25 |
| 4.3 | <i>Auswertung der Messergebnisse nach Substanzen</i> | 27 |
| 4.3.1 | Einordnung des nachgewiesenen Stoffspektrums | 27 |
| 4.3.2 | Desphenyl-Chloridazon | 28 |
| 4.3.3 | Bentazon | 29 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 4.3.4 | Diuron und Carbendazim | 29 |
| 4.3.5 | Icaridinsäure und DEET | 30 |
| 4.3.6 | Isoproturon | 30 |
| 4.3.7 | Terbutryn | 31 |
| 4.3.8 | Azoxystrobin | 31 |
| 4.3.9 | Imidacloprid | 31 |
| 4.3.10 | MCPA, Mecoprop und 2,4-D | 32 |
| 4.3.11 | Fluroxypyr und Clopyralid..... | 32 |
| 4.3.12 | Tebuconazol | 32 |
| 4.3.13 | Metamitron..... | 33 |
| 4.3.14 | Metribuzin | 33 |
| 4.3.15 | Terbuthylazin und Nicosulfuron..... | 33 |
| 4.3.16 | Seltene Nachweise..... | 34 |
| 4.4 | <i>Auswertung der Messergebnisse nach Regionen.....</i> | 35 |
| 4.4.1 | Gersprenz..... | 35 |
| 4.4.2 | Obere Modau..... | 41 |
| 4.4.3 | Halbmaasgraben | 46 |
| 4.5 | <i>Diskussion der Eintragspfade.....</i> | 50 |
| 4.5.1 | Eintrag über die Kläranlagen..... | 50 |
| 4.5.2 | Diffuse Einträge | 53 |
| 4.6 | <i>Toxic Units.....</i> | 54 |
| 4.7 | <i>Mögliche Maßnahmen.....</i> | 56 |
| 4.7.1 | Quellorientiert | 56 |
| 4.7.2 | Anwendungsbezogen | 57 |
| 4.7.3 | Nachgeschaltet..... | 59 |
| 5 | Ausblick..... | 60 |
| 6 | Zusammenfassung | 61 |
| | Literatur..... | 63 |
| | Anhang..... | 72 |
| | <i>Anhang A: Beschreibung und Referenzwerte der Substanzen.....</i> | 72 |
| | <i>Anhang B: Definition der Messstellen und Feldprotokolle</i> | 81 |
| | <i>Anhang C: Grafiken mit allen Stoffgruppen als Zusammenfassung</i> | 84 |
| | <i>Anhang D: Grafiken zu den Messwerten der Gebiete aus dem Jahr 2019</i> | 85 |
| | <i>Anhang E: Beispielfotos aus den Regionen.....</i> | 87 |

Abbildungsverzeichnis

| | |
|--|----|
| Abbildung 1: Eintragspfade von Pflanzenschutzmitteln in Oberflächengewässer | 8 |
| Abbildung 2: Eintragspfade von Bioziden in Oberflächengewässer | 9 |
| Abbildung 3: Formen des Abflusses aus Niederschlagswasser | 10 |
| Abbildung 4: Abflusskoeffizienten für verschiedene Regime in Deutschland)..... | 11 |
| Abbildung 5: Übersichtskarte der untersuchten Gebiete und Standorte | 16 |
| Abbildung 6: Untersuchungsgebiet der Gersprenz | 17 |
| Abbildung 7: Untersuchungsgebiet der Modau..... | 18 |
| Abbildung 8: Untersuchungsgebiet Halbmaasgraben..... | 19 |
| Abbildung 9: Abflussregime von Gersprenz und Modau anhand der Pegelstände | 24 |
| Abbildung 10: Landwirtschaftliche Betriebe im Einzugsgebiet der Kläranlagen | 25 |
| Abbildung 11: Auslastung der Kläranlagen auf Basis des Ablaufs bei den Probennahmen.. | 26 |
| Abbildung 12: Befunde von Pestiziden und ihren Metaboliten in dieser Untersuchung..... | 27 |
| Abbildung 13: Befunde von Pestiziden und ihren Metaboliten in Hessen | 28 |
| Abbildung 14: Messergebnisse der ersten Probennahme im Einzugsgebiet Gersprenz..... | 35 |
| Abbildung 15: Messergebnisse der zweiten Probennahme im Einzugsgebiet Gersprenz.... | 37 |
| Abbildung 16: Messergebnisse der dritten Probennahme im Einzugsgebiet Gersprenz..... | 38 |
| Abbildung 17: Messergebnisse der vierten Probennahme im Einzugsgebiet Gersprenz | 40 |
| Abbildung 18: Messergebnisse der ersten Probennahme im Einzugsgebiet Modau | 41 |
| Abbildung 19: Messergebnisse der zweiten Probennahme im Einzugsgebiet Modau | 42 |
| Abbildung 20: Messergebnisse der dritten Probennahme im Einzugsgebiet Modau | 43 |
| Abbildung 21: Messergebnisse der vierten Probennahme im Einzugsgebiet Modau..... | 44 |
| Abbildung 22: Messergebnisse der ersten Probennahme am Halbmaasgraben | 46 |
| Abbildung 23: Messergebnisse der zweiten Probennahme am Halbmaasgraben | 47 |
| Abbildung 24: Messergebnisse der dritten Probennahme am Halbmaasgraben | 47 |
| Abbildung 25: Messergebnisse der vierten Probennahme am Halbmaasgraben..... | 48 |
| Abbildung 26: Fracht der PSM im Ablauf in Abhängigkeit zu landwirtschaftlichen Betrieben | 51 |
| Abbildung 27: Toxic Units der Messergebnisse nach Substanzen <i>Daphnia magna</i> | 54 |
| Abbildung 28: Summe der Toxic Units oberhalb und unterhalb der Einleitungen | 55 |
| Abbildung C1: Konzentrationssumme aller Substanzen in der Region der Gersprenz | 84 |
| Abbildung C2: Konzentrationssumme aller Substanzen in der Region der Modau | 84 |
| Abbildung C3: Konzentrationssumme aller Substanzen am Halbmaasgraben | 84 |
| Abbildung D1: Gemessene Pestizide an der Gersprenz im Jahr 2019 nach Monaten..... | 85 |
| Abbildung D2: Gemessene Pestizide am unteren Ohlebach im Jahr 2019 nach Monaten ... | 85 |
| Abbildung D3: Gemessene Pestizide an der oberen Modau im Jahr 2019 nach Monaten ... | 86 |
| Abbildung D4: Gemessene Pestizide am Halbmaasgraben im Jahr 2019 nach Monaten | 86 |

| | |
|---|----|
| Abbildung E1: Foto der Einleitstelle der Kläranlage Brensbach (Gersprenz)..... | 87 |
| Abbildung E2: Foto bei der Einleitstelle der Kläranlage Groß-Zimmern (Gersprenz)..... | 87 |
| Abbildung E3: Foto zwischen den Kläranlagen im Modautal (Modau)..... | 88 |
| Abbildung E4: Foto unterhalb der Einleitstelle der Kläranlage Mühlital (Modau) | 88 |
| Abbildung E5: Foto bei der Einleitstelle der Kläranlage Biblis (Halbmaasgraben) | 89 |
| Abbildung E6: Foto in der Nähe des Dükers unter der Weschnitz (Halbmaasgraben)..... | 89 |

Tabellenverzeichnis

| | |
|---|----|
| Tabelle 1: Übersicht zur Einordnung der analysierten Substanzen | 15 |
| Tabelle 2: Übersicht der betrachteten Kläranlagen in der Region der Gersprenz | 18 |
| Tabelle 3: Übersicht der betrachteten Kläranlagen in der Region der Modau | 19 |
| Tabelle 4: Übersicht der Kläranlage am Halbmaasgraben | 20 |
| Tabelle 5: Verwendete Geräte und Kopplungen in der Analytik | 21 |
| Tabelle 6: Anzahl der Messwerte > BG von nicht mehr zugelassenen Substanzen | 34 |
| Tabelle A1: Gesamtliste der analysierten Substanzen mit Angaben zur Zulassung | 72 |
| Tabelle A2: Referenzwerte für Pestizidwirkstoffe und Metaboliten | 79 |
| Tabelle A3: Produktarten von Bioziden | 80 |
| Tabelle B1: Alle genutzten Messstellen mit Bezeichnung und Koordinaten | 81 |
| Tabelle B2: Feldprotokoll der Probennahmen 1 und 2 | 82 |
| Tabelle B3: Feldprotokoll der Probennahmen 3 und 4 | 83 |

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

| | |
|------------------|--|
| α | Signifikanzniveau |
| BG | Bestimmungsgrenze |
| BVL | Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit |
| EW | Einwohnerwert |
| EZG | Einzugsgebiet |
| GC | Gaschromatographie |
| HLNUG | Hessisches Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie |
| JD-UQN | Umweltqualitätsnorm im Jahresdurchschnitt |
| KA | Kläranlage |
| k. A. | Keine Angabe |
| LC | Flüssigkeitschromatographie |
| LC ₅₀ | Letale Konzentration für 50 % der Testorganismen |
| n | Anzahl |
| MS | Massenspektrometrie |
| MQ | Mittlerer Durchfluss |
| OGewV | Oberflächengewässerverordnung |
| OH | Oberhalb |
| OWK | Oberflächenwasserkörper |
| p | Überschreitungswahrscheinlichkeit |
| PA | Produktart |
| PEC | Predicted environmental concentration |
| PN | Probennahme |
| PSM | Pflanzenschutzmittel |
| RAC | Regulatory acceptable concentration |
| TU | Toxic Unit |
| UH | Unterhalb |
| UQN | Umweltqualitätsnorm |
| WRRL | Wasserrahmenrichtlinie |
| ZHK-UQN | Umweltqualitätsnorm der zulässigen Höchstkonzentration |

1 Einleitung

Die Gruppe der Pestizide beinhaltet viele verschiedene Wirkstoffe, die in diversen Bereichen zum Einsatz kommen. Hierzu gehört die Anwendung in der Landwirtschaft oder im städtischen Umfeld. Dabei können Teilmengen der Substanzen in die Umwelt gelangen, was Folgen für die betreffenden Ökosysteme hat. Die chemische Verunreinigung von Gewässern gehört zu den größten Risikofaktoren im Rückgang der Biodiversität (SÁNCHEZ-BAYO & WYCKHUYS 2019). Die Erfassung und Reduktion dieser Einträge sind somit essenziell.

In Hessen werden im Rahmen des Monitorings regelmäßig Gewässerproben auf Pestizide untersucht. Daraus kann jedoch nicht abgeleitet werden, auf welchem Pfad die Stoffe bis zur Messstelle gelangt sind. Dies wurde in landwirtschaftlich geprägten Regionen Hessens in den Jahren 1994 und 1996 näher betrachtet. Im Ergebnis konnten Hofabläufe und damit Kläranlagen als zentrale Quelle identifiziert werden. Ein wesentlicher Grund dafür ist die Reinigung von Spritzgeräten (SEEL ET AL., 1994; SEEL ET AL., 1996). Die gute fachliche Praxis im Pflanzenschutz soll solche Einträge aktuell verhindern. Eine Bestätigung der Wirksamkeit und damit der realen Eliminierung dieses Pfads liegt bisher nicht vor. Das zentrale Ziel dieser Arbeit ist daher die Prüfung folgender Hypothese: Kläranlagenabläufe sind kein relevanter Eintragspfad mehr für Pflanzenschutzmittelwirkstoffe in Fließgewässern.

Für die Untersuchung sollen Probennahmen in ausgewählten hessischen Oberflächenwasserkörpern (OWK) stattfinden, die einen landwirtschaftlichen Einfluss haben. Als OWK wird ein abgegrenzter Bereich des Einzugsgebiets (EZG) eines Oberflächengewässers bezeichnet. Die Relevanz der Kläranlagen ist über Messungen im Ablauf sowie oberhalb und unterhalb der Einleitstelle zu ermitteln. Bei Niederschlägen sind zusätzliche Einträge über Auswaschungen zu erwarten (LIESS ET AL., 2022; PAIJENS ET AL., 2020). Daher sollen bei den Terminen verschiedene Wetterlagen berücksichtigt werden.

Die Auswertung ist nicht nur auf landwirtschaftliche Substanzen zu beschränken. Andere Pestizide sollen ebenso einbezogen werden. Wenn möglich sind die relevanten Quellen für die verschiedenen Wirkstoffe zu bestimmen. Zudem sind die Einzugsgebiete näher zu untersuchen, um mögliche Einflussfaktoren zu ermitteln. Dazu zählen Begehungen vor Ort und die Auswertung standortbezogener Daten. Die Ergebnisse sind in Bezug auf bisherige Messungen der vergangenen Jahre einzuordnen. Darüber hinaus sollen die Konzentrationen in ökotoxikologischem Kontext bewertet werden. Als geeigneter Ansatz hierfür gilt die Ermittlung von Toxic Units (LIESS & VON DER OHE, 2005). Abschließend können beispielhafte Maßnahmen diskutiert werden, die sich zur Minderung der Eintragspfade eignen.

2 Stand von Wissenschaft und Technik

2.1 Grundlegende Informationen und Begriffsbestimmungen

2.1.1 Pestizide, Pflanzenschutzmittel und Biozide

Pestizide sind Substanzen, die gezielt angewendet werden, um Schadorganismen oder Krankheitsüberträger zu bekämpfen. Dabei werden zwei große Untergruppen zu den Pestiziden gezählt. Die Anwendung kann unmittelbar an Kulturpflanzen erfolgen, um ihre Gesundheit zu bewahren und ihr Wachstum zu begünstigen. In diesem Fall wird von Pflanzenschutzmitteln (PSM) gesprochen. Dieselben Wirkstoffe können aber auch zur direkten Beseitigung von Insekten und anderen Kleinstlebewesen im häuslichen Bereich oder zum Schutz von Werkstoffen eingesetzt werden. Hierbei handelt es sich um Biozide (EFSA, 2022). Pflanzenschutzmittel und Biozide unterliegen unterschiedlichen Regularien und Zulassungsverfahren (siehe Kapitel 2.2). Im März 2022 waren insgesamt 286 verschiedene Wirkstoffe im Bereich der Pflanzenschutzmittel zugelassen, die in 1.791 Produkten am Markt erhältlich waren. Diese Produkte können einzelne oder mehrere der zugelassenen Substanzen enthalten (BVL, 2022a). Für Biozide waren es 268 Wirkstoffe in 776 Produkten. Darüber hinaus gibt es weitere Wirkstoffe und Produkte, die aufgrund von Übergangsregelungen derzeit noch ohne gültige Zulassung in Deutschland vertrieben und verwendet werden dürfen (ECHA, 2022). Eine weitere Einteilung von Pestiziden richtet sich nach der Art des Zielorganismus. So werden zum Beispiel Stoffe zur Bekämpfung von Pflanzen (Herbizide), Pilzen (Fungizide) oder Insekten (Insektizide) unterschieden (EFSA, 2022). Eine Sonderstellung nehmen Repellentien zur Insektenabwehr ein.

Im Jahr 2020 betrug der Inlandabsatz von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen rund 48.000 t. Er war über die letzten zehn Jahre näherungsweise konstant. Die Substanzen Prosulfocarb, Dimethomorph, Metamitron, Terbuthylazin, Flufenacet und Tebuconazol gehören dabei zu den absatzstärksten (BVL, 2020). In der Landwirtschaft entscheidet neben dem Zielorganismus auch die angebaute Kultur über die eingesetzten Wirkstoffe. Für den Ackerbau (Getreide, Mais, Rüben, Kartoffeln) sind viele verschiedene Substanzen verbreitet. Alle oben genannten Stoffe finden dort Anwendung (BVL, 2022a). Für Sonderkulturen wie Wein oder Obst ist die Auswahl an Produkten eingeschränkter. Dennoch werden durch die Empfindlichkeit dieser Pflanzen insgesamt höhere Mengen ausgebracht. Es kommen verstärkt Fungizide und Insektizide zum Einsatz (ITTEL & SÄLZER, 2006). Der Absatz von Bioziden ist bisher nicht im selben Umfang erfasst. Es stehen keine Daten zum Vertrieb einzelner Wirkstoffe in Biozidprodukten zur Verfügung. Ein neues Meldeverfahren, das zum 01. Januar 2022 in Kraft getreten ist, soll künftig eine Verbesserung der Datenlage leisten (BAUA, 2022).

Im Kontext des Gewässerschutzes gehören Pestizide zu den Spurenstoffen. Dabei handelt es sich um Stoffe, die in sehr niedrigen Konzentrationen auftreten. Sie liegen in der Regel im

Bereich von Nano- bis Mikrogramm pro Liter vor. Auch in diesen Mengen können sie bereits negative Effekte auf aquatische Ökosysteme auslösen. Neben Pestiziden zählen unter anderem auch Arzneimittel, Haushaltschemikalien und Körperpflegeprodukte zu den Spurenstoffen. Ein dominierender Eintragspfad dieser Substanzen verläuft über die Abwasserreinigung (HILLENBRAND ET AL., 2019).

2.1.2 Kommunale Abwasserreinigung

Verschmutztes Wasser muss auf möglichst umweltverträgliche Weise zurück in den Gesamtkreislauf geführt werden. Hierfür wird es in Deutschland zentral über Kanalsysteme gesammelt und in Abwasserreinigungsanlagen aufbereitet. Dabei kann Schmutzwasser und Regenwasser entweder gemeinsam (Mischsystem) oder getrennt (Trennsystem) voneinander abgeleitet werden. Im Mischsystem wird so auch der Regen zunächst in einer Kläranlage behandelt. Bei sehr starken Niederschlägen reicht die Kapazität allerdings nicht zur Reinigung der gesamten Wassermenge. Es kommt zur Einleitung von nicht oder nur teilweise behandelten Strömen über Mischwasserentlastungen (WICKE ET AL., 2021). Neben häuslichem Abwasser und Niederschlagswasser werden häufig auch industrielle Abwässer als Indirekteinleitungen mitbehandelt, sofern keine separate Industriekläranlage vorhanden ist (BMUV, 2017). Die Ausbaugröße einer Kläranlage wird in Form von Einwohnerwerten (EW) angegeben und auf dieser Basis in Größenklassen eingeteilt (ABWV, 2004).

Der Reinigungsgrad der Anlagen soll durch das vollständige Durchlaufen so hoch sein, dass die Ableitung in Fließgewässer unbedenklich ist. Dafür kommen mehrere Reinigungsstufen zum Einsatz. In der mechanischen Reinigung werden anorganische und organische Feststoffe durch Rechenanlagen und Absetzbecken entfernt. Darauf folgt eine biologische Stufe. Hier werden hauptsächlich Stickstoffverbindungen und Kohlenstoffverbindungen mit Hilfe eines Belebtschlammes aus Mikroorganismen abgebaut. Darin integriert ist in der Regel auch eine chemische Reinigung, die mit Fällmitteln vor allem Phosphate aus dem gelösten Zustand in feste Bestandteile des Schlammes überführt. Nachdem dieser Schlamm am Schluss wieder vom Wasser getrennt wird, erfolgt die Einleitung in den Vorfluter (BMUV, 2017).

Kommunale Kläranlagen sind nicht für biologisch schwer abbaubare Chemikalien konzipiert. Daher verbleiben komplexe Spurenstoffe häufig auch nach der Reinigung im Wasser und werden so in die Umwelt freigesetzt. Aus diesem Grund wird in einigen Regionen der Ausbau einer weiteren Reinigungsstufe angestrebt. Diese soll mittels Ozonierung oder Aktivkohle die Eliminierung von Spurenstoffen erhöhen. Eine Kombination beider Techniken ist ebenso möglich (HILLENBRAND ET AL., 2019).

2.2 Prospektive und retrospektive Risikobewertung

2.2.1 Verfahren und Regularien in der Zulassung

Die Regelungen der Zulassungsverfahren sollen verhindern, dass Substanzen auf Art und Weisen angewendet werden, die schädliche Auswirkungen auf die Gesundheit von Mensch und Tier, auf das Grundwasser oder unvermeidbare Auswirkungen auf den Naturhaushalt zur Folge haben. Die zugehörigen Bewertungen finden vor dem Vertrieb und Einsatz statt und zählen damit zu den prospektiven Verfahren (EFSA PPR PANEL, 2013).

Für Pestizide gelten insgesamt einheitliche Grundsätze. Mit Modellierungen kann die erwartete Konzentration eines Stoffs in der Umwelt abgeschätzt werden. Sie wird als predicted environmental concentration (PEC) bezeichnet. Die Art der Anwendung, die chemischen und physikalischen Stoffeigenschaften sowie Wechselwirkungen mit den Umweltmedien werden dabei berücksichtigt. Des Weiteren wird die Konzentration ermittelt, bei der auftretende Effekte in der Umwelt als tolerierbar gelten. Der resultierende Wert ist die regulatory acceptable concentration (RAC). Für die Bestimmung sind ökotoxikologische Tests mit repräsentativen Organismen notwendig (siehe Kapitel 2.5). Die Ergebnisse der Tests werden mit Sicherheitsfaktoren versehen, um die RAC zu bilden. Sie sind abhängig von der Komplexität der eingesetzten Testverfahren. Wenn am Ende der Untersuchungen die RAC größer als die PEC ist, kann eine Zulassung erfolgen (Verordnung (EU) Nr. 528/2012, Verordnung (EG) Nr. 1107/2009, Verordnung (EU) Nr. 546/2011). Bei der Überwachung der tatsächlichen Konzentrationen durch das Monitoring in Oberflächengewässern hat die RAC keine bindende Funktion (siehe Kapitel 2.2.2). Funktional entspricht sie am ehesten einer zulässigen Höchstkonzentration.

In der Zulassung von Pestiziden finden Entscheidungen auf EU- und auf nationaler Ebene statt. Dabei verlaufen die Verfahren zweistufig. Zunächst werden Wirkstoffe EU-weit auf Basis der europäischen Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 für Pflanzenschutzmittel oder der Verordnung (EU) Nr. 528/2012 für Biozide genehmigt. Die Verfahren sind somit unabhängig voneinander. Die Entscheidung über einen Wirkstoff kann bei Pflanzenschutzmitteln und Bioziden unterschiedlich ausfallen. In der ersten Stufe bewertet ein Mitgliedsstaat stellvertretend die Antragsunterlagen und legt dazu einen Bericht vor. Im Nachgang können die anderen Mitgliedsstaaten, die Öffentlichkeit oder auch Experten aus der Wissenschaft Stellung beziehen (BAUA, 2022; BVL, 2022b).

Die alleinige Zulassung eines Wirkstoffs reicht jedoch nicht aus, um Produkte mit diesem Wirkstoff vermarkten zu dürfen. Hierfür gibt es in der zweiten Stufe nationale Verfahren, in denen die exakte Zusammensetzung (inklusive Zusätze von Lösungsmitteln oder Emulgatoren) geprüft wird. In Deutschland ist hierfür bei Pflanzenschutzmitteln das Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) zuständig. Nur Produkte,

die in der EU zugelassene Wirkstoffe enthalten und durch das BVL geprüft wurden, dürfen in Deutschland angewendet werden (BVL, 2022b). Es ist dabei weiterhin zu entscheiden, ob eine Zulassung auf den landwirtschaftlichen Bereich durch berufliche Anwender beschränkt wird. Darüber hinaus können Pflanzenschutzmittel in Haus- und Kleingärten sowie auf öffentlichen Flächen wie Parks oder Sportplätzen zum Einsatz kommen. Im Pflanzenschutzgesetz (2012) regelt §17, wann sich Produkte zum Einsatz auf Flächen, die für die Allgemeinheit bestimmt sind, eignen.

Im Bereich der Biozide ist die Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA) zuständig, die dabei mit der Bundesstelle für Chemikalien (BfC) als Koordinationsstelle zusammenarbeitet (BAuA, 2022). Bei der Zulassung ist zu beachten, dass diese immer nur für eine Produktart erfolgt (Verordnung (EU) Nr. 528/2012). Die verschiedenen Arten sind in einer Zusammenstellung in Anhang A aufgelistet. Die Verwendung eines Biozidprodukts ist damit immer auf den entsprechenden Bereich beschränkt. Für Altwirkstoffe, die am 14. Mai 2000 in Verkehr waren, gelten spezielle Übergangsregelungen. Sie werden nach Antragstellung im Prüfprogramm für Altwirkstoffe bewertet. Biozidprodukte mit Altwirkstoffen in laufenden Prüfverfahren dürfen bis zur Entscheidung über den letzten zu genehmigenden Wirkstoff ohne Zulassung auf dem Markt bereitgestellt werden (Delegierte Verordnung (EU) Nr. 2019/157).

Unter die Biozid-Verordnung fallen nur Produkte, die „dazu bestimmt sind auf andere Art als durch bloße physikalische oder mechanische Einwirkung Schadorganismen zu zerstören, abzuschrecken, unschädlich zu machen“ (Verordnung (EU) Nr. 528/2012). Das bedeutet, dass der primäre Einsatzzweck eine Wirkung als Biozid sein muss. Dachpappen mit dem Zusatz von Mecoprop als Schutz vor Durchwurzelung werden zum Beispiel nicht über die Verordnung geregelt. Der Zweck des Produkts wird hier in der Bedeckung von Dächern gesehen und Mecoprop gilt dabei als technisches Hilfsmittel zum Produktschutz. Dafür ist kein geregeltes Zulassungsverfahren vorgesehen (BURKHARDT ET AL., 2009). Des Weiteren werden Produkte von der Biozid-Verordnung ausgenommen, die bereits unter andere Regelungen wie zum Beispiel für Humanarzneimittel, Tierarzneimittel, Medizinprodukte oder auch kosmetische Mittel fallen.

2.2.2 Monitoring von Pestiziden in der Bewertung von Gewässern

Das in der Zulassung angestrebte Schutzniveau für die Umwelt wird in der Anwendungspraxis von Pestiziden nicht immer erfüllt. Trotz vorgegebener Beschränkungen werden regelmäßig ökotoxikologisch relevante Konzentrationen von Pestiziden in Oberflächengewässern detektiert (SCHÄFER ET AL., 2019). Die Untersuchung der Substanzen in der Umwelt findet nach abgeschlossenen Zulassungsverfahren statt und ist damit Teil der retrospektiven Bewertung. Im Jahr 2000 wurde mit der Richtlinie 2000/60/EG, auch als Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) bezeichnet, die Reduktion solcher Schadstoffe in Gewässern in Form von einheitlichen Vorgaben angestrebt. Es soll für alle natürlichen Oberflächengewässer der EU ein guter ökologischer und chemischer Zustand erreicht werden. Dazu gehört konkret die Reduzierung von Bioziden und Pflanzenschutzmitteln, die zum Teil auch unter den sogenannten prioritären Stoffen zu finden sind. Die Umsetzbestimmungen der WRRL wurden in Deutschland in der Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (OGewV) rechtlich verankert. Dort sind die Maßgaben zur Bestandsaufnahme in Hinblick auf den ökologischen und chemischen Zustand beschrieben. Zudem setzt sie die technischen Spezifikationen zur chemischen Analyse aus Richtlinie 2009/90/EG und die EU-Vorgaben zu den Umweltqualitätsnormen (UQN) der Richtlinie 2013/39/EU in nationales Recht um. Die UQN ist die Konzentration eines Schadstoffs oder einer bestimmten Schadstoffgruppe, die in Wasser, Schwebstoffen bzw. Sedimenten oder Biota nicht überschritten werden darf. Dabei werden entsprechend des angestrebten Schutziels Jahresdurchschnittswerte (JD-UQN) und Maximalwerte (ZHK-UQN) unterschieden. Sowohl in Anlage 6 als auch in Anlage 8 der OGewV finden sich UQN, die sich auf Pestizide beziehen. Die Einstufung des chemischen Zustands eines Oberflächengewässers wird nach OGewV nur als „gut“ vorgenommen, wenn alle aufgeführten UQN in Anlage 8 eingehalten werden. Die Einstufung des ökologischen Zustands oder des ökologischen Potenzials wird höchstens als „mäßig“ eingestuft, wenn mindestens eine UQN aus Anlage 6 nicht eingehalten wird.

Im Monitoring nach WRRL spielen damit UQN und nicht RAC-Werte die entscheidende Rolle. Obwohl beide mit einem ähnlichen Ziel ermittelt werden, müssen sie nicht identisch sein. Gründe für die Abweichungen können aus der Entwicklung der Regelwerke begründet werden. Es werden in der jeweiligen Ermittlung unterschiedliche Endpunkte, Testsysteme, Toxizitätswerte und Sicherheitsfaktoren einbezogen (KLEIHAUER ET AL., 2012). Allerdings beinhaltet der Nationale Aktionsplan zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln das Ziel, auch die RAC für Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und relevante Metaboliten in Kleingewässern der Agrarlandschaft nicht zu überschreiten (BMEL, 2017).

2.3 Eintrag in Oberflächengewässer

2.3.1 Punktquellen und diffuse Quellen

Pestizide gehören zu den größten Stressoren in deutschen Gewässern (LE, 2020). Sie können über verschiedene Pfade in diese gelangen. Im Allgemeinen lassen sich Punktquellen und diffuse Quellen unterscheiden. Punktquellen befinden sich an einer definierten Stelle und leiten dort direkt in das Gewässer ein. Dazu gehören Abläufe von Kläranlagen und Misch- oder Regenwasserentlastungen. Der Einfluss solcher Quellen ist insgesamt besonders hoch, wenn bei Starkregenereignissen auch Mischwasserentlastungen aktiv sind. Zu den diffusen Quellen zählen Abflüsse von Wasser an der Oberfläche und im Boden oder Einträge aus der Luft durch Verdriftungen und atmosphärische Deposition. Der Oberflächenabfluss ist ebenfalls nur bei Niederschlagsereignissen von Bedeutung (OECD, 2017).

Es ist entscheidend, den wichtigsten Eintragspfad zu identifizieren, um zielgerichtete Maßnahmen zur Eintragsminderung treffen zu können. Diese können beim Inverkehrbringen, bei der Anwendung oder nachgeschaltet durch den Ausbau von Kläranlagen ansetzen (HILLENBRAND ET AL., 2019). Es wurde bereits gezeigt, dass Pestizide sowohl über diffuse als auch über punktuelle Wege in Oberflächengewässer eingetragen werden können und damit ein Risiko für Ökosysteme darstellen (LE, 2020). Gleichzeitig gibt es Studien, die Punktquellen im Bereich der Pflanzenschutzmittel als weniger bedeutend einstufen und ihre Relevanz auf Biozide beschränken (MUNZ ET AL., 2017; HILLENBRAND ET AL., 2014). Daher werden im Folgenden beide Anwendungsfelder erneut separat betrachtet.

2.3.2 Eintrag von Pflanzenschutzmitteln

Der Eintrag von Pflanzenschutzmitteln über diffuse Pfade ist bei der Anwendung nicht vollständig vermeidbar. Etwa 10 % des Mittels erreicht durchschnittlich Flächen außerhalb des eigentlichen Anwendungsbereichs (SCHULZ, 2004). Die tatsächlich in Gewässer eingetragene Menge hängt unter anderem vom Abstand landwirtschaftlicher Flächen zu Oberflächengewässern ab, weshalb die individuell festgelegten Anwendungsbestimmungen einzuhalten sind. Ebenso können moderne Spritzgeräte die Verluste mindern (BMELV, 2010). Trotz dessen waschen Niederschlagsereignisse insbesondere wasserlösliche Wirkstoffe von Blättern und dem Boden der Ackerflächen. Sie gelangen so mit dem Abfluss an der Landoberfläche direkt in nahegelegene Gewässer (KNAUER, 2016; DE SOUZA ET AL., 2020).

Die Reinigung von Spritzgeräten zur Applikation der Pflanzenschutzmittel kann zum Eintrag über Punktquellen führen. Die Wirkstoffe gelangen in diesem Fall insbesondere über Hofabläufe in die Kanalisation. In den Kläranlagen werden Pestizide durchschnittlich zu weniger als 50 % abgebaut, sodass sie mit dem gereinigten Abwasser in Fließgewässer transportiert werden (SINGER ET AL., 2010). In den 1990er Jahren wurde dies in Hessen als

Haupteintragspfad identifiziert (SEEL ET AL., 1994; SEEL ET AL., 1996). Die Reinigung der Geräte direkt auf dem Feld ist seit dieser Zeit in die gute fachliche Praxis im Pflanzenschutz aufgenommen (BMELV, 2010). Diese Maßnahme kann bei konsequenter Einhaltung zu einer Veränderung der Situation geführt haben. Neuere Studien aus der Schweiz zeigten zwischen Wasserproben ober- und unterhalb von Kläranlageneinleitungen keinen signifikanten Unterschied in der Konzentration von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen (MUNZ ET AL., 2017). Ob dies auch in Hessen in gleichem Maße gilt, ist Gegenstand dieser Arbeit. Eine Übersicht der möglichen Pfade ist in Abbildung 1 dargestellt.

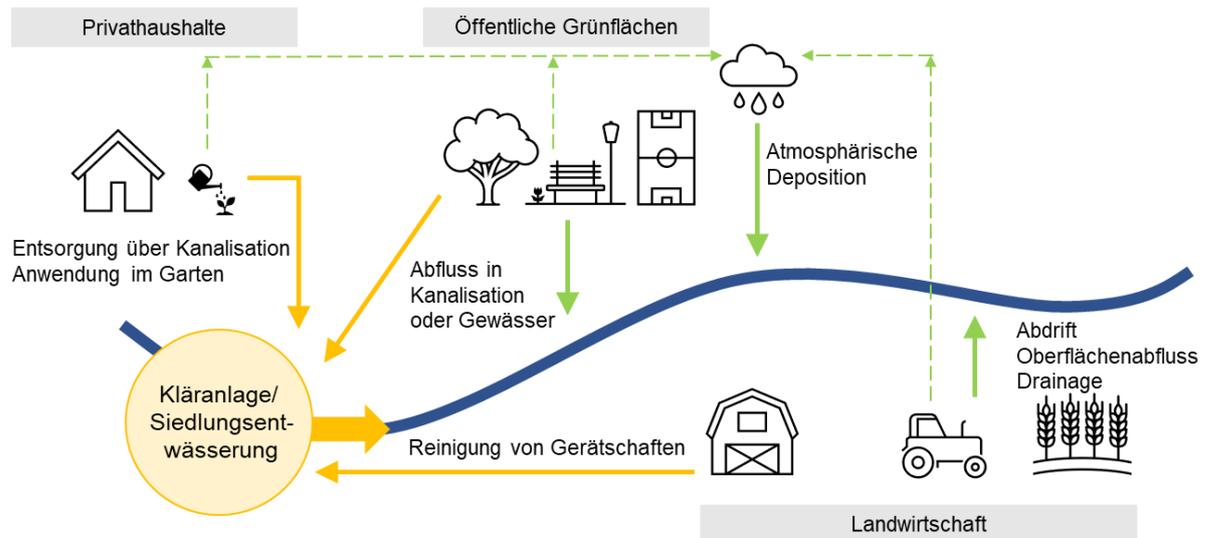


Abbildung 1: Eintragspfade von Pflanzenschutzmitteln in Oberflächengewässer
grün: diffuser Eintrag, gelb: punktueller Eintrag

Die nachweisbare Menge von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen in Oberflächengewässern korreliert in verschiedenen Untersuchungen mit der Landnutzung. Ein hoher Anteil von Ackerflächen steht in Zusammenhang mit einem Anstieg der gemessenen Konzentrationen (WITTMER ET AL., 2010; MUNZ ET AL., 2017). Dennoch können auch Pflanzenschutzmittel einen urbanen Ursprung haben. Parks und Sportplätze mit Rasen sind häufig in Städte integriert. Bei der Anwendung auf solchen öffentlichen Flächen führen Regenereignisse ebenso zu einer Auswaschung und dem Eintrag in die Kanalisation. Bei Fließgewässern innerhalb der Anlagen kann zusätzlich ein diffuser Eintrag auftreten (GLOZIER ET AL., 2012). Des Weiteren ist der private Gebrauch in Haus- und Kleingärten weniger kontrolliert als landwirtschaftliche Betriebe. Die Reinigung von Gartengeräten oder eine unsachgemäße Entsorgung kann ebenfalls punktuelle Einträge über die Kläranlagen verursachen (KNAUER, 2016). Darüber hinaus werden auch auf nicht bewirtschafteten Flächen Herbizide zur Vegetationskontrolle eingesetzt. Dazu gehören beispielsweise Gleisanlagen. Die dortigen Substanzverluste versickern häufig in Gräben entlang der Bahnstecke und können so insbesondere ins Grundwasser gelangen (SATTELBERGER, 2001).

2.3.3 Eintrag von Bioziden

Die Anwendung als Biozid war in der Vergangenheit im Vergleich zu Pflanzenschutzmitteln weniger im Fokus. Auch die Regularien in der Zulassung und Anwendung sowie die Erfassung von Absatz- und Anwendungsmengen sind weniger restriktiv (PAIJENS ET AL., 2020). Der Eintrag von Bioziden in Gewässer wurde in verschiedenen EU-Ländern bestätigt (WITTMER ET AL., 2010; BOLLMANN ET AL., 2014; PAIJENS ET AL., 2020). Insgesamt wird die mengenmäßige Belastung urban geprägter Gewässer durch Biozide ähnlich hoch eingeschätzt wie die Belastung landwirtschaftlicher Gebiete durch Pflanzenschutzmittel (MARGOT ET AL., 2015). Relevante Eintragspfade können in Abbildung 2 nachvollzogen werden.

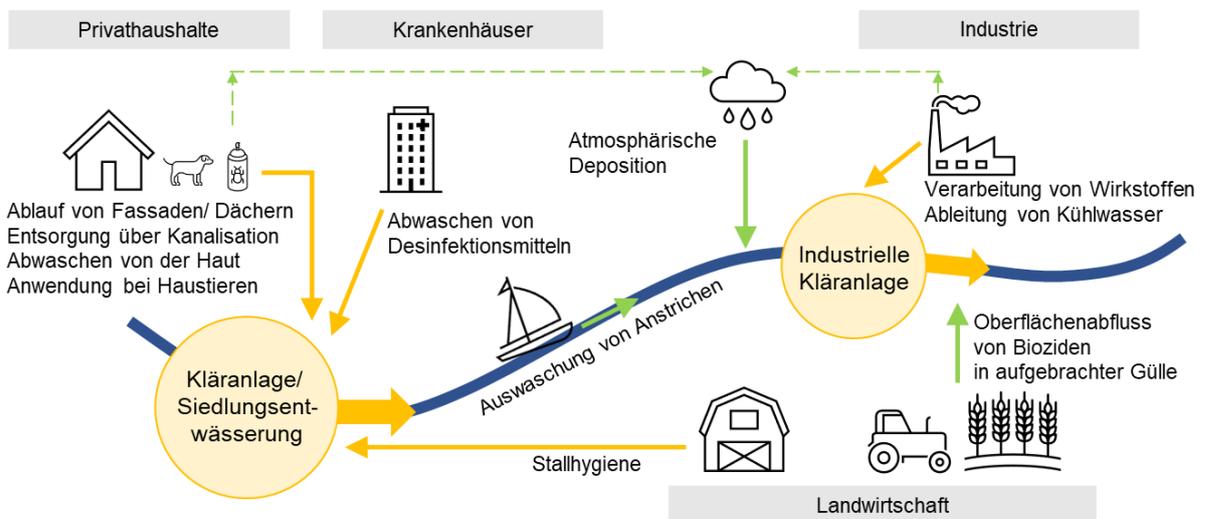


Abbildung 2: Eintragspfade von Bioziden in Oberflächengewässer
grün: diffuser Eintrag, gelb: punktueller Eintrag

Biozide kommen in manchen Anwendungen direkt mit Oberflächengewässern in Kontakt. Dazu gehört zum Beispiel der Einsatz in Anstrichen für Boote. Weitere diffuse Einträge entstehen durch atmosphärische Deposition oder Abdrift aus Sprühanwendungen (KAHLE & NÖH, 2009).

Punktquellen haben im Bereich der Biozide eine größere Bedeutung. Im häuslichen Abwasser sammeln sich abgewaschene Desinfektionsmittel oder Insektensprays, sowie Bestandteile von Wandfarben und Lacken durch die Reinigung von Pinseln (KAHLE & NÖH, 2009). Es können zudem industrielle Einträge auftreten. Dabei kommen produzierende Gewerbe für Pestizidanwendungen oder Konservierungsstoffe in Kühlwasser in Frage. Größere Betriebe verfügen häufig über eigene Industriekläranlagen, während kleinere in das kommunale Kanalsystem einleiten (IKSR, 2010). Des Weiteren ist die Ableitung von Regenwasser ebenfalls häufig mit dem Eintrag von Bioziden verbunden. Sie können aus Fassaden, Dächern und anderen Beschichtungen stammen und werden dann über Straßenabläufe abgeführt (KAHLE & NÖH, 2009). Biozide zur Schädlingsbekämpfung und Hygiene im Veterinärbereich finden bei Haustieren und auch in der landwirtschaftlichen Stallhygiene Anwendung (SATTELBERGER, 2001). Sie gelangen mit dem Einsatz von Gülle wiederum auf Ackerflächen

und unterliegen dort denselben Umwelteinflüssen wie Pflanzenschutzmittel. Hier überschneiden sich sowohl die Anwendungsbereiche als auch die möglichen Eintragspfade (SORG ET AL., 2021). Dennoch spielt der landwirtschaftliche Sektor für Biozide insgesamt eine untergeordnete Rolle. Die nachgewiesenen Konzentrationen in Gewässern sind abhängig von der Landnutzung und treten insbesondere in urbanen Regionen in relevanten Größenordnungen auf (WITTMER ET AL., 2010).

Der Einfluss von Niederschlagsereignissen ist je nach Substanz verschieden. Einige Biozide wie Terbutryn werden vorwiegend tagsüber und auch bei Trockenwetter eingetragen. Dies deutet auf einen Ursprung im häuslichen Gebrauch hin. Andere Wirkstoffe in Fassaden oder weiteren Anwendungen im Außenbereich gelangen hingegen fast ausschließlich durch Auswaschungen bei Niederschlag in die Gewässer. Beispiele hierfür sind Isoproturon oder Mecoprop (SINGER ET AL., 2010; BOLLMANN ET AL., 2014; PAIJENS ET AL., 2020).

2.3.4 Hydrogeologische Einflüsse

Bestimmte Eintragspfade von Pestiziden sind nur bei Niederschlagsereignissen präsent (siehe Kapitel 2.3.2 und 2.3.3). Der Weg des Niederschlagswassers ist dabei maßgeblich von den hydrogeologischen Faktoren des Standorts beeinflusst. Die Morphologie des Bodens bestimmt die Anteile von Infiltration oder Oberflächenabfluss. Damit ist auch der Schadstofftransport entweder vorwiegend auf das Grundwasser konzentriert oder führt direkt in Vorfluter (SIECZKA ET AL., 2018). Der Gesamtabfluss ergibt sich dabei aus der Niederschlagsmenge abzüglich der Verdunstung. Er teilt sich weiterhin in den Direktabfluss (aus Oberflächenabfluss und Zwischenabfluss) und den Basisabfluss auf. Neben den bisher betrachteten Pfaden ist somit auch der Zulauf von Grundwasser eine Schnittstelle zu Oberflächengewässern (KÄMMERER ET AL., 2017). Die Verbindung der verschiedenen Abflüsse von Niederschlagswasser ist in Abbildung 3 zusammenfassend gezeigt.

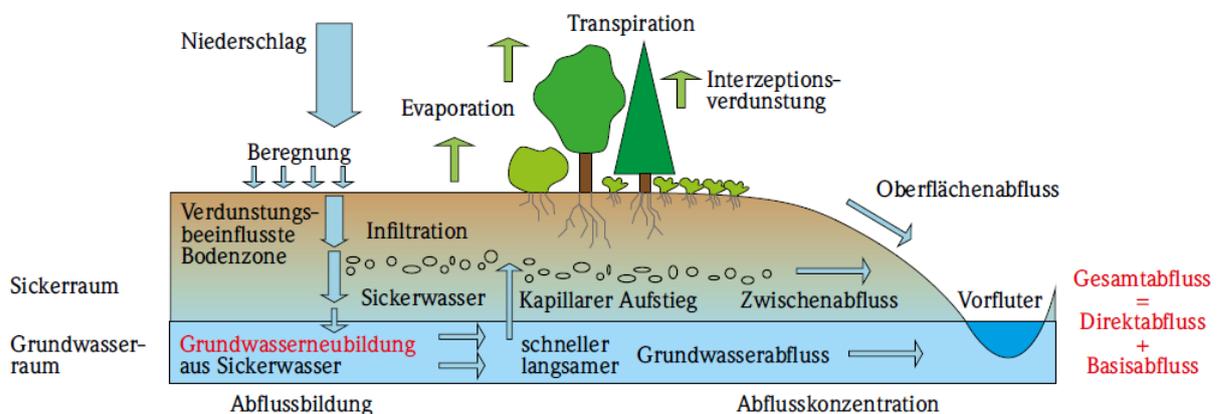


Abbildung 3: Formen des Abflusses aus Niederschlagswasser (KÄMMERER ET AL., 2017)

Neben der Beschaffenheit des Bodes gibt es weitere Einflüsse auf den Wasserhaushalt. Fällt der Niederschlag als Schnee, so kommt es zum Beispiel zu einer zeitlichen Verzögerung zwischen dem Wettergeschehen und dem Abfluss. Das Ergebnis der bestimmenden Faktoren im Einzugsgebiet eines Fließgewässers wird durch die Charakterisierung von Abflussregimen widergespiegelt. Sie wurden erstmals von Pardé (1933) beschrieben. Die Einteilung basiert auf dem Jahresgang von Abflusskoeffizienten. Sie ergeben sich aus dem Quotienten des mittleren Monatsabflusses und des mittleren Jahresabflusses (MADER ET AL., 1996).

$$\text{Abflusskoeffizient} = \frac{MQ_{\text{Monat}}}{MQ_{\text{Jahr}}}$$

Im Allgemeinen wird zwischen dem Abfluss aus Niederschlägen (pluvial), Schnee (nival) oder Gletscherwasser (glazial) unterschieden (MADER ET AL., 1996). Neben den einfachen Regimen mit eindeutiger Zuordnung sind auch verschiedene Mischformen möglich. Die standortbezogenen Ganglinien (vgl. Abbildung 4) sind Hinweise für die zeitliche Aufnahme von Niederschlägen und Episoden mit Hoch- und Niedrigwasser. Die Referenzen dienen dabei der Orientierung, wobei lokale Gegebenheiten stets berücksichtigt werden müssen (WOLF-SCHUMANN & DUMONT, 2010).

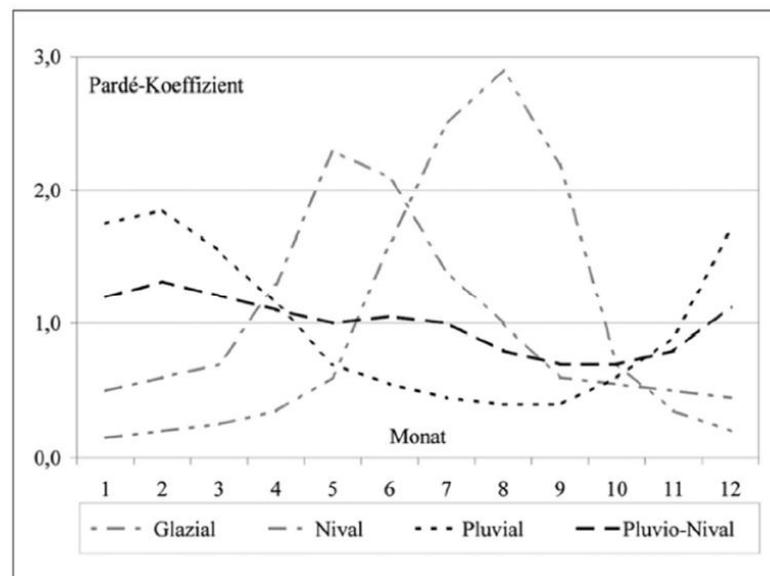


Abbildung 4: Abflusskoeffizienten für verschiedene Regime in Deutschland (WOLF-SCHUMANN & DUMONT, 2010)

In den Sommermonaten werden hohe Niederschlagsmengen im Mittel- und Tiefland durch ebenso hohe Verdunstung ausgeglichen. Dadurch bildet sich im Jahresgang ein Minimum (pluviales und pluvio-nivales Regime). Sommermaxima entstehen in glazialen und nivalen Regimen durch Schmelzwasser. Im Winterhalbjahr findet insgesamt wenig Verdunstung statt, sodass Regenwasser vermehrt abfließt. Bei Schneefall entsteht durch die Speicherung im gefrorenen Zustand hingegen zunächst kein Abfluss (MADER ET AL., 1996). Die Regime können ein Anhaltspunkt für den Stoffeintrag aus Niederschlägen sein. Zudem zeigen sie die erwartbare Verdünnung durch die schwankende Wassermenge im Jahresverlauf.

2.4 Verbleib von Pestiziden in der Umwelt

Der Eintrag in ein Gewässer ist an dieser Stelle der erste Schritt in der aquatischen Umweltrelevanz von Pestiziden. Danach bestimmen insbesondere die Abläufe von Transport, Transfer und Transformation den weiteren Einfluss. Transportprozesse beschränken sich auf die räumliche Entfernung vom Eintragungspunkt innerhalb des Umweltmediums. In den hier betrachteten Fällen ist also die Bewegung im Gewässer durch Konvektion oder Diffusion relevant. Die Konvektion umfasst dabei den Transport mit der mittleren Strömung, während die Diffusion auf molekularer Ebene stattfindet. Beim Transfer hingegen handelt es sich um den Übergang in ein anderes Medium, zum Beispiel durch Sorption und Evaporation oder durch die Aufnahme von Organismen. Die Substanz bleibt dabei in ihrer molekularen Struktur bestehen. Diese wird nur in transformativen Vorgängen verändert, die biotisch oder abiotisch sein können. Dabei entstehen Metaboliten, die in ihrer Toxizität von der Ursprungssubstanz in positive und negative Richtung abweichen können. Der vollständige Abbau und damit die Entfernung aus der Umwelt kann ausschließlich durch Transformation stattfinden (GRAVILESCU, 2005).

Der zeitliche Verlauf dieser Prozesse hängt stark von den physikalischen und chemischen Eigenschaften einer Substanz ab (MARGOT ET AL., 2015). Bei einer Halbwertszeit von mehr als 100 Tagen im Boden wird ein Pestizid als persistent eingestuft. Solche Wirkstoffe können somit noch lange Zeit nach ihrer Anwendung zu Effekten führen. Liegt die Halbwertszeit im Boden unter 30 Tagen, gilt ein Pestizid als nicht persistent. Dazwischen befindet sich der Übergangsbereich (GRAVILESCU, 2005). Welche Substanzen in der Umwelt nachgewiesen werden, hängt demnach maßgeblich von diesen Eigenschaften ab. Der Umfang der Anwendung kann im Vergleich dazu weniger ausschlaggebend sein (SATIROFF ET AL., 2021).

Bundes- und landesweite Daten zu Pestiziden in Oberflächengewässern werden bereits seit einigen Jahren erhoben. Insgesamt hat es durch verschärfte Vorgaben in der Zulassung seither eine positive Entwicklung gegeben (LAWA, 2016). Dennoch treten nach wie vor starke Belastungen mit Pestiziden und Überschreitungen von Grenzwerten in Gewässern auf (WEISNER ET AL., 2021). Dies hat Konsequenzen für die Ökosysteme der betroffenen Regionen, die im Folgenden betrachtet werden.

2.5 Ökotoxikologische Relevanz

Pestizide wirken nicht nur auf Organismen, auf die in der Herstellung und Anwendung abgezielt wird. Auch andere Arten werden durch die Wirkstoffe beeinflusst. Umfassende Untersuchungen zeigen Effekte in Bezug auf die Physiologie, Aktivität und Diversität von Nicht-Zielorganismen (BRÜHL & ZALLER, 2019). Das Maß der Toxizität wird in der Regel in Laborstudien untersucht. Dabei werden repräsentative Arten der Substanz ausgesetzt. Als Kenngröße resultieren Konzentrationswerte, die bei 50 % der Population eine letale Wirkung verursachen (LC_{50}). Andere Endpunkte wie Wachstum, Verhalten und Reproduktion sind ebenso möglich (ROHR ET AL., 2016). Diese Werte werden auch in der prospektiven Risikobewertung miteinbezogen (siehe Kapitel 2.2.1).

In realen Ökosystemen bleiben die Auswirkungen von Substanzen nicht auf direkte Effekte beschränkt. Eine Wirkung auf Pflanzen kann zum Beispiel indirekt auch die Population von herbivoren Insekten durch einen Nahrungsmangel betreffen. Solche Wechselwirkungen zwischen den trophischen Ebenen bleiben oft unberücksichtigt (BRÜHL & ZALLER, 2019). Zudem sind die Organismen im Freiland keinen Einzelsubstanzen, sondern stets Gemischen verschiedener Stoffe ausgesetzt. Die tatsächliche Wirkung durch solche Mischtoxizitäten kann bis zu dreimal höher liegen als für die jeweils einzelnen Stoffe (WEISNER ET AL., 2021). Daher ist es wichtig, die direkte Situation in Fließgewässern zu überwachen. Eine Auswertung weltweiter Daten stuft die chemische Belastung als zweitgrößten Antrieb für den Rückgang von Insektenpopulationen ein. Dazu gehört auch die Belastung durch Pestizide. Sie spielen damit eine zentrale Rolle im Verlust von Biodiversität (SÁNCHEZ-BAYO & WYCKHUYS 2019). Die Verknüpfung von biologischen und chemischen Kenngrößen unterstützt diese These. Arten, die sensitiv auf Pestizide reagieren, kommen mit steigender Konzentration seltener in Gewässern vor (LIESS & VON DER OHE, 2005). In Hessen wurde dieser Zusammenhang insbesondere in der Nähe von Kläranlagen gezeigt (BUNZEL ET AL., 2013). Die betroffenen Organismen sind häufig verantwortlich für Ökosystemfunktionen wie den Blattabbau. Damit kann in einem belasteten Bereich auch die Funktionalität der Gesamtprozesse durch Pestizide beeinträchtigt sein (SCHÄFER ET AL., 2012). Durch diese Erkenntnisse stellt sich die Frage nach der ausreichenden Protektivität von Risikobewertungen. In einer Auswertung von 122 Studien zeigte sich, dass etwa ein Drittel der beeinträchtigten Ökosysteme an Standorten auftritt, an denen Pestizidkonzentrationen unterhalb der Grenzwerte gemessen wurden. Ein signifikanter Unterschied zu unbelasteten Vergleichsgebieten tritt somit früher auf als in der Risikobewertung angenommen wird (PETERS ET AL., 2013). Die prospektiven und retrospektiven Regularien werden damit in mehreren Studien als unzureichend bewertet. Als Konsequenz wird die Überarbeitung der Verfahren und die Verwendung höherer Sicherheitsfaktoren vorgeschlagen (SCHÄFER ET AL., 2019).

Die Abbildung der ökotoxikologischen Relevanz von Messwerten am Gewässer kann mit Hilfe von Toxic Units (TU) erfolgen. Damit besteht die Möglichkeit, auch ohne biologische Bewertung eine Einschätzung der akuten Situation vorzunehmen. Die Eignung des TU hierfür wurde in der Vergangenheit bestätigt (LIESS & VON DER OHE, 2005; 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 LC_{50} -Daten für möglichst sensitive Spezies (SPRAGUE, 1970).

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

Die Darstellung des TU erfolgt häufig in logarithmierter Form. Ein Wert von 0 ist dann die Konzentration, die genau dem LC_{50} entspricht. Ab einem $\log TU$ von etwa -5 sind Effekte in der Umwelt zu erwarten. Ausgehend vom TU können weitere Ansätze zur Einordnung der Ökotoxizität verfolgt werden. Zur Bewertung eines Standorts wird zum Beispiel der TU_{SUM} ermittelt. Er ist die Summe aller TU-Werte und steht damit repräsentativ für die gesamte Probe (LIESS ET AL., 2022).

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

Der TU_{SUM} geht von addierenden Konzentrationen aus. Wenn dieser Zusammenhang nicht für alle Substanzen zutrifft, kann er die Toxizität überschätzen. Dennoch zeigte er sich als signifikante Variable in Bezug auf die Population von aquatischen Makroinvertebraten. Das bedeutet, dass er die Beeinflussung von Organismen adäquat widerspiegelt (BERENZEN ET AL., 2005).

3 Material und Methoden

3.1 Untersuchte Substanzen

Alle Proben wurden auf insgesamt 250 Stoffe untersucht. Davon sind 204 der Gruppe der Pestizide und ihren Metaboliten zuzuordnen. Zudem gehören 30 Stoffe zum pharmazeutischen Bereich und 16 weitere zum industriellen Sektor. Sie sind keine direkten Zielsubstanzen dieser Untersuchung, können aber zum Beispiel zur Plausibilisierung herangezogen werden. Von den Pestiziden haben 80 eine aktuell bestehende Zulassung als Pflanzenschutzmittel und 16 Wirkstoffe als Biozid. Bei den Bioziden schließt dies nur Substanzen ein, die bereits das Verfahren nach Verordnung (EU) Nr. 528/2012 durchlaufen haben. Die Einteilung der untersuchten Substanzen ist ebenso in Tabelle 1 aufgeführt. Ein Wirkstoff kann dabei mehreren Wirkungsbereichen zugeordnet sein. Eine Gesamtliste der einzelnen Stoffe befindet sich in Anhang A.

Tabelle 1: Übersicht zur Einordnung der analysierten Substanzen

| | | |
|-------------------------|----------------------------------|-----|
| Pestizide | | 204 |
| | Typ | |
| | Wirkstoff | 190 |
| | Metabolit | 14 |
| | Wirkungsbereich | |
| | Herbizid | 101 |
| | Insektizid | 57 |
| | Fungizid | 42 |
| | Wachstumsregler | 8 |
| | Repellent | 2 |
| | Mikrobizid | 1 |
| | Zulassung | |
| | als PSM | 88 |
| | als PSM in Haus und Garten | 16 |
| | als PSM auf öffentlichen Flächen | 18 |
| | als Biozid | 16 |
| Pharmazeutika | | 30 |
| Industrielle Substanzen | | 16 |

3.2 Untersuchungsgebiete

3.2.1 Übersicht

Die untersuchten Standorte liegen südlich des Mains in Hessen. Sie befinden sich in den Landkreisen Odenwaldkreis, Darmstadt-Dieburg und Bergstraße. Alle Stellen sind als Übersichtskarte in Abbildung 5 dargestellt. Eine tabellarische Auflistung inklusive der Bezeichnungen befindet sich in Anhang B. Angaben zur Landnutzung wurden durch das HLNUG zur Verfügung gestellt und mit Begehungen vor Ort ergänzt. Einzelne Fotos befinden sich als Beispiele in Anhang E.



Abbildung 5: Übersichtskarte der untersuchten Gebiete und Standorte
(basierend auf HLNUG, 2022a - Hintergrund: GeoBasis-DE / BKG 2017, HVBG; Geofachdaten: HLNUG)

Die Einzugsgebiete der Modau und der Gersprenz grenzen direkt aneinander an. Beide gehören größtenteils zum hydrogeologischen Teilraum des kristallinen Odenwalds. Der Festgesteins-Grundwasserleiter des Grundgebirges besitzt dort geringe bis äußerst geringe hydraulische Durchlässigkeiten. Größere Hohlräume treten vorwiegend in oberflächennahen Schichten auf. Das hat zur Folge, dass der Niederschlag weniger leicht in das Grundwasser vordringt. Zunächst versickernde Ströme fließen hauptsächlich mit geringer zeitlicher Verzögerung als Zwischenabfluss in die Vorflut (KÄMMERER ET AL., 2017). Schadstoffe im Niederschlag belasten somit in dieser Region zum Beispiel die hier betrachteten Flüsse.

Der Halbmaasgraben befindet sich im hessischen Ried und ist Teil des hydrogeologischen Teilraums Rheingrabenscholle. Die Poren-Grundwasserleiter haben dort vorwiegend hohe hydraulische Durchlässigkeiten. Einige Fließgewässer führen dauerhaft Teilströme in das Grundwasser ab. Die Belastungen durch Schadstoffe werden in dieser Region somit im Vergleich stärker in tiefergelegene Bereiche verlagert (BERTHOLD ET AL., 2016).

3.2.2 Gersprenz

Der Oberlauf der Gersprenz fließt durch den Odenwald und gelangt anschließend in den Landkreis Darmstadt-Dieburg. Nördlich von Dieburg ändert sich die Fließrichtung nach Nordosten. Schließlich mündet die Gersprenz nach insgesamt 62,1 km Strecke in der Nähe von Aschaffenburg in den Main. Im Einzugsgebiet der Gersprenz fanden Probennahmen (PN) in drei verschiedenen Wasserkörpern statt. Ihre Lage und die darin enthaltenen Messstellen zeigt Abbildung 6. Die Angaben zur Landnutzung beziehen sich auf das Einzugsgebiet der Gersprenz bis einschließlich des jeweiligen OWK.

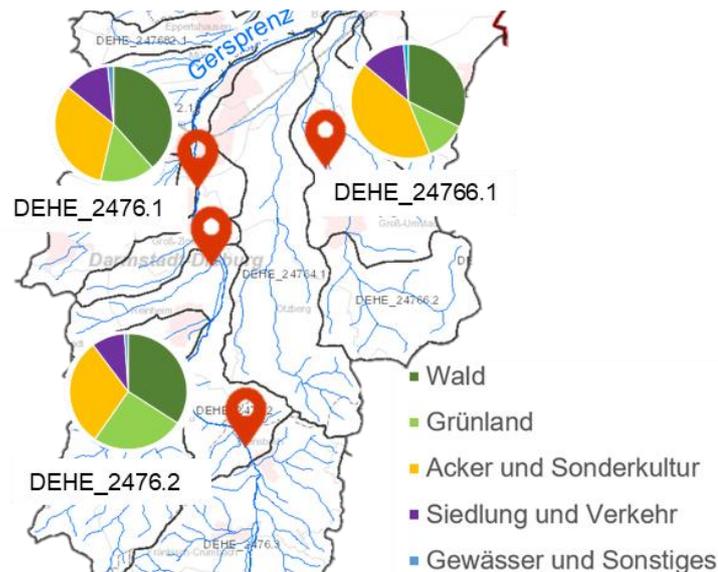


Abbildung 6: Untersuchungsgebiet der Gersprenz mit Lage der Messstellen und Landnutzung auf OWK-Ebene (basierend auf HLNUG, 2022a - Hintergrund: GeoBasis-DE / BKG 2017, HVBG; Geofachdaten: HLNUG)

Im OWK Gersprenz/ Reinheim (DEHE_2476.2) liegen zwei Kläranlagen, die beide in die Untersuchung einbezogen sind. Bis zu diesem Abschnitt hat die Gersprenz ein Einzugsgebiet von 189 km². Diese Fläche wird zu 30 % landwirtschaftlich genutzt, wovon wiederum 0,45 % auf Sonderkulturen entfallen. Es wird hauptsächlich Ackerbau betrieben. Der Anbau von Obst und Gemüse spielt eine untergeordnete Rolle. Flussaufwärts zu den Messstellen gibt es kleinere Bereiche, in denen Weinreben zu finden sind. Die Kläranlage Brensbach ist die erste Kläranlage am Hauptlauf der Gersprenz, gefolgt von der Kläranlage Reinheim/ Spachbrücken. In Reinheim erfolgt die Einleitung in den Dilsbach. Er ist ein kleines Fließgewässer ohne eigenes Einzugsgebiet, der etwa 1,5 km nach der Einleitstelle in die Gersprenz mündet. Dieser Wasserkörper weist bisher keine UQN-Überschreitungen von Pestiziden auf.

Der angrenzende OWK Gersprenz/ Dieburg (DEHE_2476.1) umfasst ein Gebiet mit insgesamt vier Kläranlagen. Hier wird nur die oberhalb liegende Kläranlage Groß-Zimmern betrachtet. Das Einzugsgebiet der Gersprenz vergrößert sich in diesem Bereich auf 496 km². Die Nutzung der Fläche ist zu 32 % landwirtschaftlich, davon 1,07 % für Sonderkulturen. Der Anteil des Gemüseanbaus nimmt hier leicht zu. In dieser Region wurden in den letzten Jahren ebenfalls keine UQN-Überschreitungen für Pestizide festgestellt.

Der dritte OWK unterer Ohlebach (DEHE_24766.1) liegt östlich der anderen Standorte mit dem Ohlebach als Hauptgewässer. Dieser mündet nach der untersuchten Kläranlage Groß-Umstadt und flussabwärts der zuvor beschriebenen Wasserkörper in die Gersprenz. Er hat ein eigenes Einzugsgebiet von 87 km². Von den 42 % landwirtschaftlicher Fläche werden 3,08 % für Sonderkulturen genutzt. Der höhere Anteil im Vergleich zu den anderen Wasserkörpern ist hauptsächlich auf den Anbau von Wein zurückzuführen. Im Ohlebach wurden 2019 Überschreitungen der JD-UQN für Triclosan und Imidacloprid festgestellt. Eine Zusammenfassung der Kläranlagen in der Region der Gersprenz befindet sich in Tabelle 2.

Tabelle 2: Übersicht der betrachteten Kläranlagen in der Region der Gersprenz

| OWK | DEHE_2476.2 | | DEHE_2476.1 | DEHE_24766.1 |
|------------------|-------------|---------------------------|--------------|--------------|
| Kläranlage | Brensbach | Reinheim/ Spachbrücken | Groß-Zimmern | Groß-Umstadt |
| Einleitung | Gersprenz | Dilsbach | Gersprenz | Ohlebach |
| Größenklasse | 4 | 4 | 4 | 4 |
| Ausbaugröße (EW) | 36.360 | 40.000 | 27.500 | 35.000 |

Die Anlagen Groß-Zimmern und Groß-Umstadt befinden sich in einem Gebiet, in dem der Grundwasserkörper für die Belastung mit Pflanzenschutzmittelwirkstoffen als „schlecht“ eingestuft ist. Im oberen Teil der Gersprenz ist dies als „gut“ bewertet.

3.2.3 Obere Modau

Die Modau entspringt ebenfalls im Odenwald und durchquert diesen für etwa 16 km Richtung Norden. Bei Ober-Ramstadt knickt sie nach Westen ab und fließt im Mittellauf durch den Geo-Naturpark Bergstraße-Odenwald. Sie mündet in ein Altgewässer des Rheins, den Stockstadt-Erfelder Altrhein. Insgesamt ist die Modau 44 km lang. Die drei betrachteten Kläranlagen im Einzugsgebiet der Modau befinden sich alle im OWK obere Modau (DEHE_23962.2) und sind in Abbildung 7 eingezeichnet.

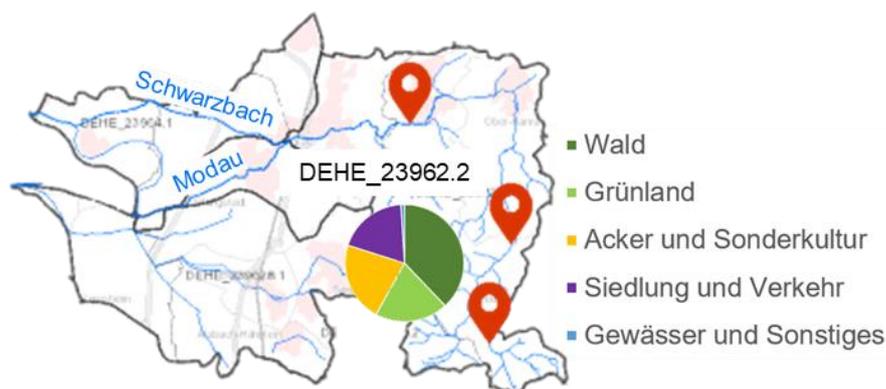


Abbildung 7: Untersuchungsgebiet der Modau mit Lage der Messstellen und Landnutzung auf OWK-Ebene (basierend auf HLNUG, 2022a - Hintergrund: GeoBasis-DE / BKG 2017, HVBG; Geofachdaten: HLNUG)

Das Einzugsgebiet ist bis dorthin 92 km² groß und wird zu 22 % landwirtschaftlich genutzt. Davon fallen 0,75 % auf den Anbau von Sonderkulturen. Neben Ackerbau werden in kleinen Teilen auch Gemüse und Sonnenblumen angepflanzt. Die Kläranlage Modautal/ Brandau ist die erste kommunale Kläranlage der Modau. Auf sie folgen die Anlagen Modautal/ Ernsthofen und Mühlthal/ Nieder-Ramstadt. Die wichtigsten Kenndaten befinden sich in Tabelle 3.

Tabelle 3: Übersicht der betrachteten Kläranlagen in der Region der Modau

| OWK | DEHE_23962.2 | | |
|------------------|-------------------|----------------------|---------------------------|
| Kläranlage | Modautal/ Brandau | Modautal/ Ernsthofen | Mühlthal/ Nieder-Ramstadt |
| Einleitung | Modau | Modau | Modau |
| Größenklasse | 2 | 2 | 4 |
| Ausbaugröße (EW) | 3.500 | 2.600 | 55.000 |

An der oberen Modau traten 2019 ZHK-UQN-Überschreitungen der Pestizide Carbendazim und Terbutryn auf. Cybutryn überschritt mit einem Messwert die ZHK-UQN und die JD-UQN. Der Grundwasserkörper ist in diesem Bereich hingegen in der Betrachtung von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen als „gut“ bewertet. In der Region der unteren Modau (unterhalb des hier untersuchten Gebiets) wechselt dies zu einer Einstufung als „schlecht“.

3.2.4 Halbmaasgraben

Der Halbmaasgraben befindet sich im hessischen Landkreis Bergstraße und ist das Hauptgewässer des gleichnamigen OWK (DEHE_239498.1). Er ist mit dem Standort der Kläranlage in Abbildung 8 gezeigt. Der Graben hat eine Gesamtlänge von 11,5 km. Die Mündung in die Weschnitz ist durch ein Wehr mit Pumpwerk und einer Rechenanlage geregelt.

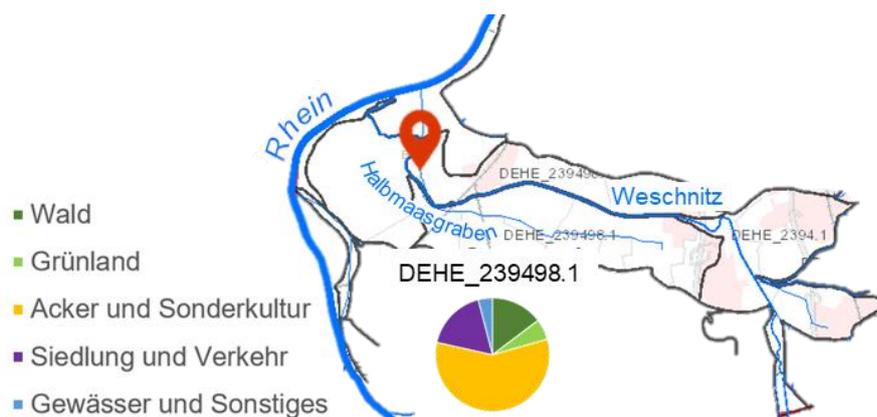


Abbildung 8: Untersuchungsgebiet Halbmaasgraben mit Lage der Messstelle und Landnutzung auf OWK-Ebene (basierend auf HLNUG 2022a, - Hintergrund: GeoBasis-DE / BKG 2017, HVBG; Geofachdaten: HLNUG)

Die Situation am Halbmaasgraben weist einige Besonderheiten auf. Die angelegten Gräben führen zunächst nördlich und südlich der Weschnitz entlang. Sie haben ein sehr geringes Gefälle im Zehntel-Promille-Bereich. Im Norden befindet sich der Abschlagsbach, an dem

einige Mischwasserentlastungen der Stadt Biblis angelegt sind. Die meiste Zeit liegt er trocken. Der südliche Teil aus landwirtschaftlicheren Bereichen führt ebenfalls nur bei starken Niederschlägen oder sehr hohen Grundwasserständen Wasser und wird dann unter der Weschnitz in einen Düker geleitet. Auf der anderen Seite trifft er auf den Abschlagsbach. Damit ist er wasserbaulich künstlich von der Weschnitz getrennt. Das gesamte Einzugsgebiet (bei Wasserführung in beiden Bereichen) ist 36 km² groß. Davon sind 58 % landwirtschaftliche Fläche, von der auf 0,18 % Sonderkulturen angebaut werden. Der Gemüseanbau ist hier besonders dominant. Daneben wird ebenfalls Ackerbau betrieben. Die Kläranlage Biblis leitet als einzige in dieses Gewässer ein und kennzeichnet sich durch die Angaben in Tabelle 4.

Tabelle 4: Übersicht der Kläranlage am Halbmaasgraben

| | |
|------------------|----------------|
| OWK | DEHE_239498.1 |
| Kläranlage | Biblis |
| Einleitung | Halbmaasgraben |
| Größenklasse | 4 |
| Ausbaugröße (EW) | 19.970 |

Im Halbmaasgraben sind 2019 Überschreitungen der JD-UQN für Imidacloprid, Mecoprop, Triclosan und Terbutryn festgestellt worden. Es ist damit von den Untersuchungsgebieten am stärksten durch Pestizide belastet. Auch der zugehörige Grundwasserkörper ist in Bezug auf Pflanzenschutzmittelwirkstoffe in der Gesamtbewertung als „schlecht“ eingestuft.

Durch die aktualisierte Bestandsaufnahme von 2019 zur Umsetzung der WRRL wird der Halbmaasgraben neu als erheblich verändert ausgewiesen. Er soll künftig dem Wasserkörper der unteren Weschnitz zugeordnet werden und im Rahmen der dortigen Renaturierung als potenzieller Auenbereich dienen. Damit werden am Halbmaasgraben als separatem Gewässer keine Maßnahmen mehr zur Verbesserung der Gewässerstruktur im Rahmen der WRRL durchgeführt werden (HMUKLV, 2021).

3.3 Probennahme und Analytik

Es wurden zu jedem Standort einer Kläranlage insgesamt drei Stellen für die Probennahme festgelegt. Eine Probe davon bestand aus dem direkten Ablauf der Anlagen und wurde von den Betrieben zur Verfügung gestellt. Es handelte sich hierbei in der Regel um 24 h-Mischproben, die mit automatischen Probennehmern hergestellt wurden. In einzelnen Fällen musste aus betrieblichen Gründen auf kürzere Mischproben ausgewichen werden. Der minimale Zeitraum war eine 2 h-Mischprobe. Ergänzend dazu konnten die Ablaufmengen der Anlagen in der Zeit der Probennahme angegeben werden. Des Weiteren wurden am Gewässer oberhalb und unterhalb der Einleitung Stichproben entnommen. Diese Probenahmen wurden händisch als Schöpfproben durchgeführt und zudem die Leitparameter

Temperatur, Leitfähigkeit, Sauerstoff und pH-Wert mit einem Multiparametermessgerät (WTW Multi 3430) erfasst. Die Messwerte können in Anhang B eingesehen werden. Der Abstand zur Einleitstelle betrug in beide Richtungen mindestens 50 m. Damit wurde eine Durchmischung des Kläranlagenablaufs mit dem Gewässer sichergestellt. An der Kläranlage Reinheim/ Spachbrücken gab es durch die Einleitung über den Dilsbach eine Verlegung der Messstellen am Gewässer. Sie wurden nicht auf die unmittelbare Einleitstelle, sondern auf die Mündung in die Gersprenz bezogen. Die Proben wurden oberhalb und unterhalb dieser Mündung entnommen. Am Halbmaasgraben wurde ebenfalls von der Methodik abgewichen. Durch den weitgehend trockenen Graben oberhalb der Kläranlage wurde ab der zweiten Probennahme keine oberhalb liegende Probe genommen. Die Messstelle unterhalb wurde auf eine Entfernung von etwa 800 m zur Einleitstelle auf die repräsentative Messstelle des OWK verschoben. Alle Proben waren in Grünflaschen bis zur Analytik kühl gelagert.

Für die Bestimmung sehr kleiner Stoffkonzentrationen können chromatographische Verfahren wie Flüssigkeitschromatographie (LC) und Gaschromatographie (GC) verwendet werden. Sie dienen der Auftrennung von Gemischen zwischen einer stationären und einer mobilen Phase. In der Praxis ist eine Kopplung mit Massenspektrometern (MS) üblich. Dort werden gasförmige Ionen erzeugt und nach ihrem Massen-Ladungs-Verhältnis aufgetrennt. Damit können qualitative und quantitative Ergebnisse erzielt werden (KERN, 2007). Die Bestimmung der Substanzen wurde von der Hochschule Fresenius gGmbH in Zusammenarbeit mit SGS Institut Fresenius GmbH mittels LC-MS/MS und GC-MS durchgeführt. Grundlage für die Analytik waren die Vorgaben nach DIN 12393, DIN 38407-36:2014-09 und DIN 38407-35:2010-10. Die Ermittlung der Bestimmungsgrenzen (BG) erfolgte nach DIN 32645:2008-11 über das Kalibrierfunktionsverfahren. Es wurden mehrere Messgeräte und Kopplungen eingesetzt. Alle Varianten sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Verwendete Geräte und Kopplungen in der Analytik

| | | | |
|----|-----------------------|----|---------------------|
| GC | Agilent 7980B | MS | Agilent 5977B MSD |
| LC | Shimadzu Nexera UPLC | MS | Sciex QTrap® 5500 |
| LC | Agilent 1200 | MS | Sciex API 4000 |
| LC | Agilent 1290 infinity | MS | Sciex QTrap® 5500 |
| LC | Agilent 1290 infinity | MS | Sciex QQQ 6500 |
| LC | Waters Acquity UPLC | MS | Waters Acquity TQ-D |
| LC | Waters Acquity UPLC | MS | Waters XEVO TQ-MS |

Insgesamt gab es in der Untersuchungsreihe vier Messkampagnen. Sie fanden zwischen dem 12. April und dem 22. Juni 2022 statt.

3.4 Auswertung

3.4.1 Erhobene Begleitdaten

Für die Einordnung der Ergebnisse sind umfassende Kenntnisse über die Region notwendig. Die Daten zur Landnutzung auf Basis der Oberflächenwasserkörper sind bereits bekannt und beschrieben worden (siehe Kapitel 3.2). Für den Eintragspfad über die Kläranlage ist bei Pflanzenschutzmitteln zudem die Anzahl der landwirtschaftlichen Betriebe in der entwässerten Region entscheidend. Sie bestimmt die Anzahl der Hofabläufe und damit potenzielle Quellen, zum Beispiel durch die Reinigung von Spritzgeräten. Die hessische Gemeindestatistik fasst diese Daten auf Basis von Erhebungen im Jahr 2016 zusammen. Neben der Anzahl ist auch eine Gruppierung in Größenklassen erfasst (HESSISCHES STATISTISCHES LANDESAMT, 2021). Die Daten für die angeschlossenen Gemeinden konnten für jede Kläranlage aufsummiert werden. Eine Ausnahme waren hierbei die beiden Anlagen im Modautal. Ihr Einzugsgebiet ist deutlich kleiner und liegt unterhalb der Gemeindeebene. Als Ersatz konnten hier Angaben durch die Betreiber genutzt werden.

Diese Daten dienen der näheren Beschreibung der Kläranlagen. Darüber hinaus wurden auch die Gewässer weiter charakterisiert. Die Abflussregime konnten anhand der Pegeldata von 2017-2021 für die Regionen der Gersprenz und Modau beschrieben werden (Datenquelle: HLNUG, 2022b). Der Pegel an der Gersprenz liegt kurz hinter der Kläranlage Brensbach. An der Modau befindet er sich erst unterhalb des Untersuchungsgebiets, etwa 6 km abwärts der Kläranlage Mühlthal/ Nieder-Ramstadt. Die Abflusskoeffizienten wurden daraus ermittelt und über die Monate abgebildet. Zudem wurde an denselben Stationen die Durchflussmenge am Tag einer Probennahme dokumentiert. Sie spiegelt die jeweilige Verdünnung des Abwassers im Gewässer wider. Am Halbmaasgraben befindet sich keine Pegelstation. Hier konnte daher keine entsprechende Auswertung durchgeführt werden.

Zur Beschreibung der Verhältnisse während der Probennahme waren noch weitere Begleitdaten notwendig. Es wurden die Niederschlagssummen an den Standorten Kläranlage Modautal/ Brandau, Kläranlage Groß-Umstadt und Kläranlage Lorsch (nahe Biblis) in den 48 h vor der Probennahme dokumentiert (Datenquelle: HLNUG, 2022b). Zusätzlich dient die Ablaufmenge in Relation zum mittleren Trockenwetterabfluss als Maß für die Auslastung der Anlage und Verdünnung des Abwassers. Der Messwert von Desphenyl-Chloridazon wird ebenfalls unterstützend genutzt, um den Einfluss von Trockenheit oder Niederschlag auf die Konzentrationen abzuschätzen. Er ist konstant in allen Regionen vertreten und eignet sich daher als Referenz.

3.4.2 Ergebnisse der chemischen Analytik

Die häufigsten Substanzen dieser Untersuchung wurden zunächst über die Anzahl der Messwerte $> BG$ identifiziert. Zum Vergleich sind nach derselben Vorgehensweise hessenweite Daten ausgewertet worden. Grundlage waren Einzelwerte der Monate April bis Juni in den Jahren 2016 bis 2021. An der Gersprenz, der Modau und dem Halbmaasgraben wurde im Jahr 2019 das letzte Messprogramm für Pestizide durchgeführt. Diese Ergebnisse dienen als spezifischere Referenzwerte. Eine detaillierte Darstellung davon befindet sich in Anhang D. Alle weiteren Befunde der vergangenen Jahre in Hessen standen ebenfalls zur Verfügung. Sie wurden bei Auffälligkeiten ergänzend zur Einordnung von Messwerten genutzt.

Im nächsten Schritt konnten die Ergebnisse der Regionen und Probenahmen individuell ausgewertet werden. Dabei wurden die Pestizidwirkstoffe weiter nach ihrem Einsatzfeld unterteilt. Einige davon sind nur in Produkten für die Landwirtschaft oder nur in Bioziden enthalten. Andere haben parallel mehrere Zulassungen. Solche Stoffe sind weder dem Agrarsektor noch dem häuslichen Bereich klar zuzuordnen. Des Weiteren wurden auch Substanzen detektiert, die über keine aktuelle Zulassung mehr verfügen. Sie bilden ebenfalls eine separate Kategorie. Es wurden maximal 15 Einzelsubstanzen dargestellt. Als Kriterium wurde hierfür die Anzahl der Befunde in einer Probenahme und in einer Region multipliziert mit der jeweiligen Konzentration gewählt. Die höchsten 15 Werte bestimmten die Stoffauswahl. Die übrigen Substanzen wurden als summierter Wert („Sonstige“) zusammengefasst.

Anschließend wurde ein Zusammenhang zwischen der eingetragenen Fracht und den angeschlossenen landwirtschaftlichen Betrieben geprüft. Dabei blieben reine Biozide und Desphenyl-Chloridazon ausgenommen. Da die Zeitintervalle der Mischproben voneinander abwichen, wurden die Frachten auf einen Durchschnittswert pro Stunde angegeben. Diese Betrachtung beschränkt sich auf die Situation bei Trockenwetter. Damit werden die Aktivitäten auf den Höfen und beim Ausbringen unabhängig vom Niederschlagseinfluss beurteilt.

Bei gemessenen Konzentrationen $> BG$ wurde der TU für aquatische Invertebraten als Maß der Toxizität berechnet. Da dafür nur die Belastungssituation im Gewässer relevant ist, bezieht diese Betrachtung die Proben aus den Kläranlagenabläufen nicht mit ein. Zur Berechnung wurden LC_{50} -Werte aus Akuttests (48 h) mit *Daphnia magna* verwendet. Die Daten stammen aus verschiedenen Quellen und Datenbanken (LEWIS ET AL., 2016; LIESS ET AL., 2022; US EPA, 2022). Sie sind in Anhang A aufgeführt. Neben den stoffspezifischen Ergebnissen wurde auch der TU_{SUM} pro Messstelle berechnet. Mit den Resultaten wurde bewertet, ob nach den Kläranlagen insgesamt ein höherer toxikologischer Druck durch Pestizide vorliegt als vorher. Hierfür wurden die Daten aller Probenahmen zusammengefasst und in die Gruppen oberhalb und unterhalb eingeteilt. Diese wurden innerhalb der Gruppe mit Hilfe des Jarque-Bera-Tests ($\alpha = 0,05$) auf eine Normalverteilung geprüft. Im Anschluss konnten sie durch einen t-Test ($\alpha = 0,05$) miteinander verglichen werden.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Regionale Charakteristika an Kläranlagen und Gewässern

Es werden zunächst die Auswertungen zu den Einzugsgebieten der Gewässer diskutiert. Die Abflusskoeffizienten für Gersprenz und Modau sind über die Monate abgebildet (siehe Abbildung 9). Beide zeigen Maxima im Frühjahr und im Herbst/ Winter.

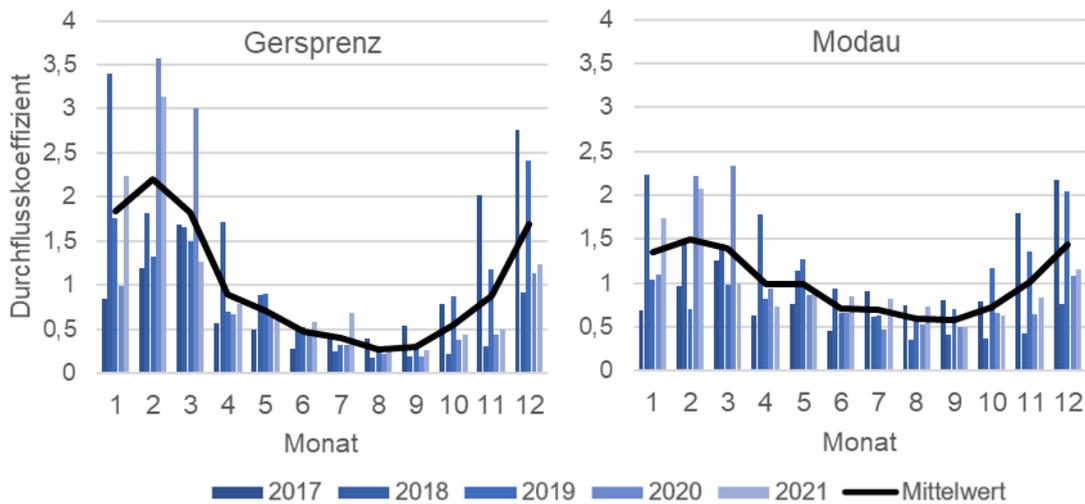


Abbildung 9: Abflussregime von Gersprenz und Modau anhand der Pegelstände von 2017 bis 2021
Datenquelle: HLNUG, 2022b

An der Modau beginnt das Sommerminimum erst ab Juni bis Juli, was auf einen Einfluss von Schmelzwasser hindeutet. Die Werte schwanken insgesamt etwa zwischen 0,5 und 1,5. An der Gersprenz ist die Schwankungsbreite mit etwa 0,3 bis 2,2 höher. Zudem tritt das Sommerminimum bereits früher ein. Damit ist die Gersprenz eher einem pluvialen Regime zuzuordnen, dennoch gibt es einen untergeordneten Einfluss von Schnee. An der Modau ist dieser etwas ausgeprägter, sie tendiert somit zum pluvio-nivalen Regime. Beide Gewässer sind durch Niederschlagswasser dominiert und nehmen dieses bei Regenereignissen auf. Die Minima des Abflusses überschneiden sich zum großen Teil mit dem Anwendungszeitraum von Pflanzenschutzmitteln. Hier trifft demnach die Spitze der erwarteten Einträge mit geringerer Verdünnung im Gewässer zusammen.

Die Einzugsgebiete der Kläranlagen sind unabhängig von der Beschaffenheit und Lage der Wasserkörper. Sie müssen daher separat betrachtet werden. Die Gebiete unterscheiden sich hinsichtlich Größe, Landnutzung und Strukturräumen. Ein charakteristischer Parameter ist die Anzahl der landwirtschaftlichen Betriebe, die potenzielle Quellen für Pestizideinträge sein können. Sie sind in Relation zur Ausbaugröße zu bewerten und entsprechend gemeinsam in Abbildung 10 gezeigt. Es zeigen sich hier große Diversitäten zwischen den Kläranlagen. Damit ist das lokale Eintragungsgeschehen ins Kanalsystem entweder von urbanen Aktivitäten oder von der Landwirtschaft geprägt. Diese Unterschiede können wichtige Indikatoren für die Ursache

von stofflichen Belastungen sein. Die Darstellung zeigt zunächst die vier Kläranlagen der Gersprenz, gefolgt von drei an der Modau und dem einzelnen Standort am Halbmaasgraben.

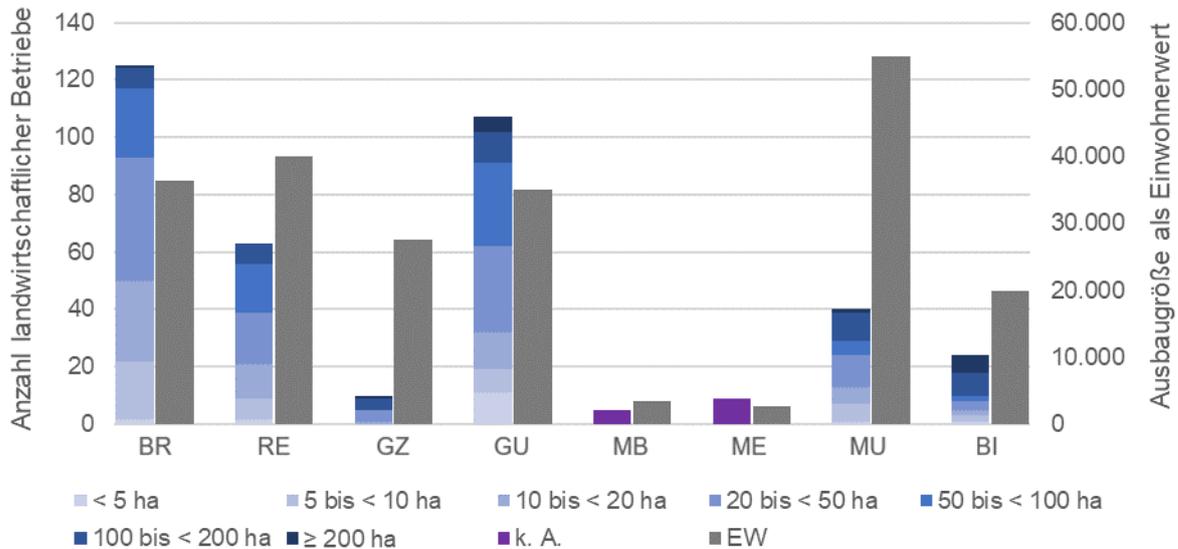


Abbildung 10: Landwirtschaftliche Betriebe im Einzugsgebiet der Kläranlagen nach bewirtschafteter Fläche im Vergleich zur Ausbaugröße (Datenquelle: HESSISCHES STATISTISCHES LANDESAMT, 2021)

Die Anlage in Groß-Zimmern (GZ) entwässert hauptsächlich den städtischen Bereich der Gemeinde. Hier sind somit wenig landwirtschaftliche Einträge zu erwarten. Die anderen Kläranlagen der Gersprenz in Brensbach (BR), Reinheim (RE) und Groß-Umstadt (GU) umfassen ländlichere Gebiete und entsprechend auch mehr landwirtschaftliche Betriebe. Die kleineren Anlagen im Modautal der Ortsteile Brandau (MB) und Ernsthofen (ME) sind absolut gesehen an die wenigsten Höfe angeschlossen, was sich aber im Verhältnis zu ihrer Ausbaugröße relativiert. Das Gebiet in Mühlthal (MU) ist wieder urbaner geprägt. In Biblis (BI) ist der große Anteil an Ackerflächen auf eine geringere Anzahl an Betrieben aufgeteilt.

4.2 Allgemeine Beschreibung der Messkampagnen

Die erste Messkampagne fand am 12.04.2022 statt. In den 48 h vor Beginn der Probennahme gab es in den Gebieten keinen Niederschlag. Einzelne Kläranlagen waren dennoch stark ausgelastet, insbesondere im Oberlauf der Gewässer. Für die hohen Zulaufmengen war Schmelzwasser verantwortlich, das aus Schneefällen der vorhergehenden Woche stammte. An allen Standorten konnten 24 h-Mischproben bereitgestellt werden. Der mittlere Durchfluss der Gersprenz betrug $2,97 \text{ m}^3/\text{s}$ und der Modau $0,87 \text{ m}^3/\text{s}$.

Die zweite Messkampagne fand am 11.05.2022 statt. Die 48 h vor der Probennahme waren ebenfalls frei von Niederschlag. Alle Kläranlagen lagen im Bereich der mittleren Auslastung für Trockenwetter. An zwei Standorten konnten keine 24 h-Mischproben bereitgestellt werden. In Brensbach wurde stattdessen eine 8 h-Mischprobe und in Reinheim/ Spachbrücken eine 2 h-Mischprobe genommen. Der mittlere Durchfluss der Gersprenz betrug $0,55 \text{ m}^3/\text{s}$ und der Modau $0,36 \text{ m}^3/\text{s}$.

Die dritte Messkampagne fand am 05.06.2022 statt. Am Morgen dieses Tags begannen Niederschläge, die bis zum Zeitpunkt der Stichprobe am Gewässer zwischen 1 und 2 mm erreicht hatten. Bis zum Ende des Tags erhöhte sich die Niederschlagsmenge auf 5 bis 8 mm. Die Kläranlagen konnten alle 24 h-Mischproben bereitstellen. Sie bezogen sich dabei entweder auf den 05.06. oder auf den 06.06. Diese Abweichung ist durch die unterschiedlichen Verweilzeiten der Anlagen begründet. Die Probennahme sollte das Niederschlagswasser beim Verlassen der Anlage erfassen. Der dafür geeignete Zeitpunkt wurde von den Beteiligten vor Ort durch die Situation im laufenden Betrieb bestimmt. Der mittlere Durchfluss der Gersprenz betrug 0,47 m³/s und der Modau 0,49 m³/s.

Die vierte Messkampagne fand am 21.06.2022 statt. Am Vortag gab es leichte lokale Niederschläge im Einzugsgebiet von maximal 0,6 mm. Die Kläranlage Modautal/ Brandau wurde aufgrund der geringen Belastung in den ersten Proben nicht mehr miteinbezogen. Zwei weitere Kläranlagen konnten nur 2 h-Mischproben zur Verfügung stellen, die zudem vom Folgetag stammten. Es handelte sich dabei um die Kläranlagen Modautal/ Ernsthofen und Brensbach. Bei den Witterungsbedingungen ist davon auszugehen, dass die beiden Tage sich nur geringfügig voneinander unterscheiden, weshalb sie trotzdem in die Auswertung einbezogen werden. Der mittlere Durchfluss der Gersprenz betrug 0,28 m³/s und der Modau 0,23 m³/s.

Die Ablaufmenge der Kläranlagen spiegelt die beschriebenen Bedingungen wider. Sie sind in Abbildung 11 gezeigt.

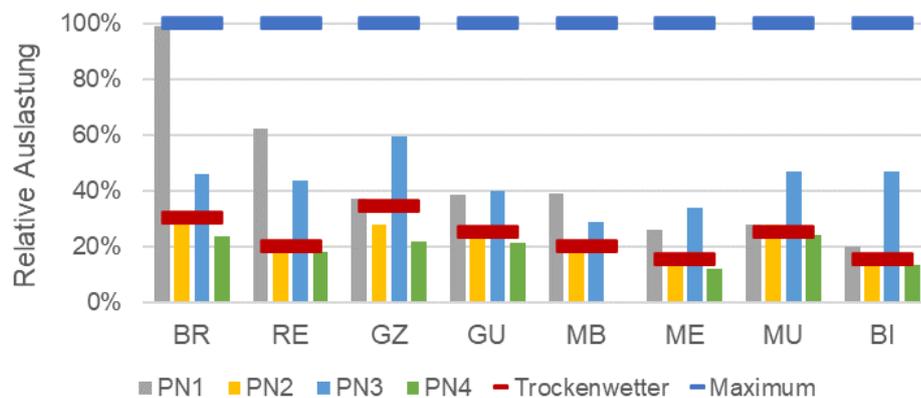


Abbildung 11: Auslastung der Kläranlagen auf Basis des Ablaufs bei den vier Probennahmen
Referenzwerte: Durchschnittlicher Trockenwetterabfluss und technisch mögliches Maximum

Die lokale Situation ist besonders in der ersten Probennahme zwischen den Standorten verschieden. Die zweite und vierte Probennahme zeigt hingegen ein einheitliches Bild mit Trockenwetterdurchfluss. Der Niederschlag löst in der dritten Probennahme überall einen Anstieg der Wassermenge aus. Im Durchschnitt liegt sie etwa doppelt so hoch wie bei Trockenwetter.

4.3 Auswertung der Messergebnisse nach Substanzen

4.3.1 Einordnung des nachgewiesenen Stoffspektrums

Es wurden aus den Wirkstoffen und Metaboliten von Pestiziden insgesamt 55 Substanzen nachgewiesen. Das ergibt einen Anteil von 27 % der Stoffliste. Somit liegt der Großteil der untersuchten Stoffe durchgehend unterhalb der BG. Die häufigsten gefundenen Substanzen dieser Untersuchung sind in Abbildung 12 gezeigt. Die Anzahl der Messergebnisse > BG ist für die 30 höchsten Werte in absteigender Reihenfolge dargestellt. Da insgesamt 90 Proben genommen wurden, entspricht dies dem theoretisch möglichen Maximum.

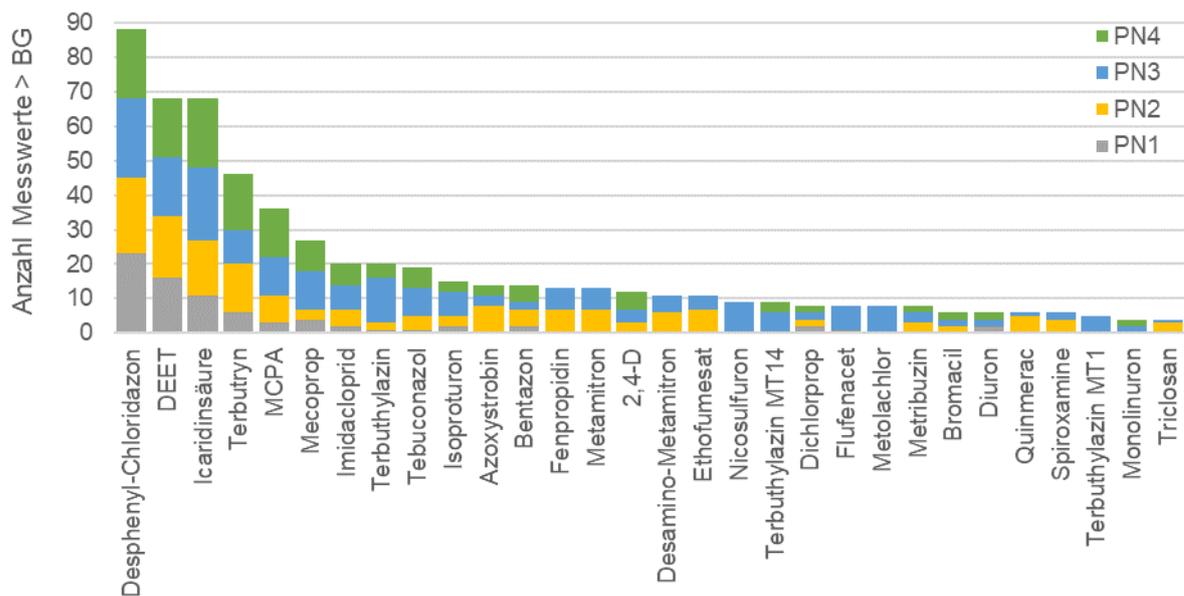


Abbildung 12: Befunde von Pestiziden und ihren Metaboliten in dieser Untersuchung
Top 30 aus allen vier Probennahmen

Die 30 häufigsten Befunde der Jahre 2016 bis 2021 im hessenweiten Messnetz befinden sich zum Vergleich in Abbildung 13. Sie beziehen sich nur auf den Zeitraum im Jahr, in dem auch die Probennahmen dieser Untersuchung stattfanden (April bis Juni). Damit sind übertragbare Rahmenbedingungen für den Zyklus der Anwendungen annehmbar.

Das Stoffspektrum stimmt in den ersten 5 Plätzen überein. Insgesamt sind 23 der 30 Substanzen in beiden Auswertungen enthalten. Die Wirkstoffe Propiconazol und Epoxiconazol haben in der Zwischenzeit ihre Zulassung als Pflanzenschutzmittel verloren. Demnach entspricht die Abweichung in diesen Fällen den Erwartungen aus der veränderten Situation. Insgesamt ist die Belastungssituation durch die hohe Übereinstimmung vergleichbar zum landesweiten Zustand. Die ausgewählten Messstellen zeigen sich in der stofflichen Zusammensetzung als beispielhafte Regionen der allgemeinen Lage. Es ergibt sich ebenso aus beiden Darstellungen, dass Nachweise im April (entspricht PN1) seltener auftreten als in den beiden Folgemonaten.

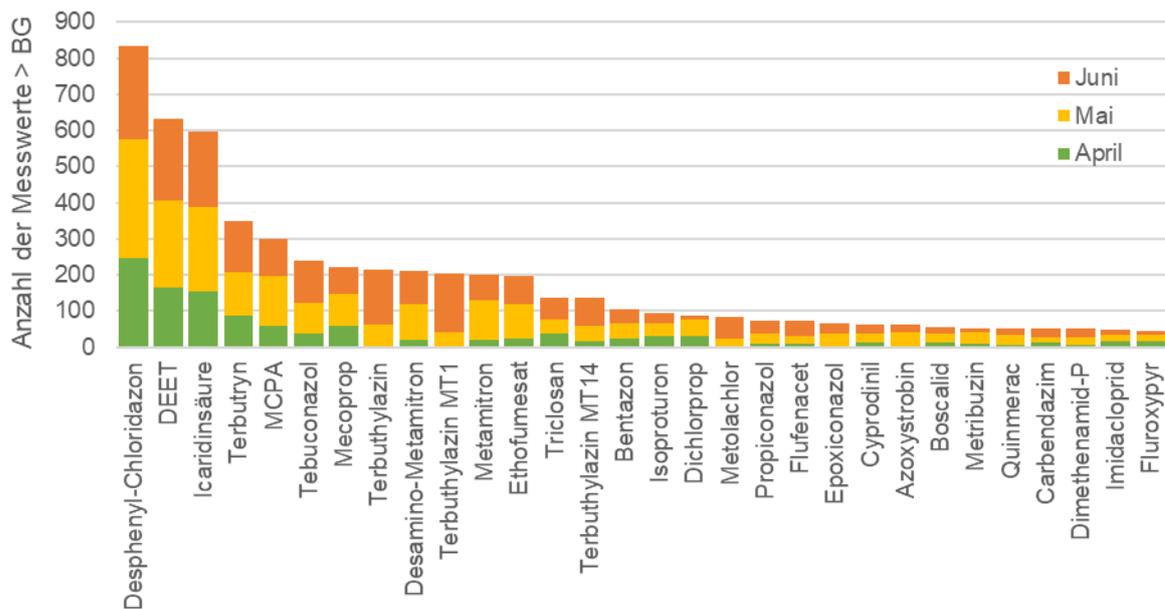


Abbildung 13: Befunde von Pestiziden und ihren Metaboliten in Hessen
Top 30 der Monate April, Mai und Juni (2016 bis 2021)

Neben der Anzahl der Befunde können weitere Kriterien einzelne Substanzen hervorheben. Dazu gehört zum Beispiel eine große ökotoxikologische Bedeutung, besonders hohe Einzelkonzentrationen oder Nachweise von nicht mehr zugelassenen Wirkstoffen. Nach diesen Kriterien wurden einige Beispiele ausgewählt, die im Folgenden beschrieben werden. Die Angaben zu Zulassung und Anwendung setzen sich aus verschiedenen Datenbanken zusammen und beziehen sich auf den Stand zum Beginn der Probenahmen im April 2022 (BAUA, 2022; BVL, 2022a; BVL, 2022c; ECHA, 2022; EUROPÄISCHE KOMMISSION, 2022; LEWIS ET AL., 2016; PFLANZENSCHUTZDIENST RP GIEßEN, 2022).

4.3.2 Desphenyl-Chloridazon

Desphenyl-Chloridazon ist ein Metabolit des Herbizids Chloridazon. In der EU sind keine Produkte mehr mit diesem Wirkstoff zugelassen und die letzten Aufbrauchfristen endeten im Juni 2020. Dennoch wird der Metabolit regelmäßig in ganz Hessen nachgewiesen. Er ist mobil, hat ein hohes Versickerungspotenzial und wird als persistent eingestuft (BUTTIGLIERI ET AL., 2009). Durch diese Eigenschaften kann er in das Grundwasser eindringen und lange Zeit im Wasserkreislauf verbleiben. In allen Untersuchungsgebieten wurde Desphenyl-Chloridazon in den letzten zehn Jahren auch im Grundwasser nachgewiesen. Es wies dort im Gebiet der Gersprenz Konzentrationen bis zu 3,5 µg/L, an der oberen Modau bis zu 0,5 µg/L und am Halbmaasgraben bis zu 2 µg/L auf (vgl. HLNUG, 2022c). Aus Baden-Württemberg gibt es Messungen, in denen die Werte zudem im Trinkwasser bei bis zu 1 µg/L lagen (LENZ, 2019). Substanzen aus dem Grundwasser können aber nicht nur über Leitungswasser in Kläranlagen gelangen. Ein Anteil des Zulaufs besteht aus sogenanntem Fremdwasser. Dieses tritt durch undichte Stellen im Kanalnetz ein und mischt sich mit dem Schmutzwasser (BMUV, 2017).

Wenn diese Eintritte mit besonders belastetem Grundwasser erfolgen, kann das die Gesamtkonzentration ebenfalls erhöhen.

Desphenyl-Chloridazon wird als nicht relevanter Metabolit geführt. Das bedeutet, dass eine biologische Wirksamkeit und (öko-)toxikologische Aktivität ausgeschlossen wird. Der gesundheitliche Orientierungswert liegt bei 3 µg/L (UMWELTBUNDESAMT, 2021). Der Metabolit wurde an allen Standorten nachgewiesen. Dies ist somit aber nicht auf aktuelle Einträge, sondern auf die allgemeine Präsenz im Oberflächen- und Grundwasser zurückzuführen.

4.3.3 Bentazon

Bentazon wird in jeder Messkampagne mindestens einmal detektiert. Die Nachweise sind besonders auffällig, da der Wirkstoff in Deutschland nicht mehr zugelassen ist. Die Aufbrauchfrist endete im Jahr 2019. In anderen EU-Länder besteht die Zulassung weiterhin, sodass die Produkte dort erhältlich sind. Des Weiteren bestand beim Verbot keine Beseitigungspflicht. Restbeständen dürfen also gelagert, aber nicht mehr angewendet werden (BVL, 2022c). Grundsätzlich wäre ein Ursprung im Grundwasser vergleichbar zu Desphenyl-Chloridazon denkbar. Die Substanz wurde in den letzten Jahren im Untersuchungsgebiet allerdings nur bei Reinheim im Grundwasser nachgewiesen (vgl. HLNUG, 2022c). Das macht diese Möglichkeit an anderen Standorten unwahrscheinlich. Es verbleibt der Eintrag aufgrund einer Anwendung oder einer Entsorgung im Kanalsystem. Beide Varianten sind nach aktuellen Vorgaben verboten.

4.3.4 Diuron und Carbendazim

Diuron gehört zu den Herbiziden. Es darf aktuell unter den Übergangsregelungen in Bioziden der Produktarten 7 (Beschichtungsschutzmittel) und 10 (Schutzmittel für Baumaterialien) eingesetzt werden. Grundsätzlich sind Einträge von Diuron hauptsächlich auf Auswaschungen aus Fassaden zurückzuführen (WICKE ET AL., 2021). Biozide der Produktart 7 können aber zudem Bestandteil in Dachfarben sein und müssen dabei nicht immer deklariert werden. Die Wirkstoffe gelangen vom Dach direkt über den Regenablauf in die Kanalisation (MENGE, 2005). In dieser Untersuchung trat Diuron auch in Verbindung mit Mischwasser auf. Im Jahr 2019 gab es unter den untersuchten Gebieten nur an der Gersprenz einen Messwert > BG, der ebenso bei Regenwetter aufgenommen wurde. Diuron hat eine ZHK-UQN von 1,8 µg/L und eine JD-UQN von 0,2 µg/L (OGEWV, 2016). Der Maximalwert im Gewässer liegt in den Messungen dieser Untersuchung bei 0,19 µg/L.

Carbendazim zeigt ein vergleichbares Eintragsverhalten wie Diuron. Es ist als Fungizid in denselben Biozidprodukten enthalten. Der Wirkstoff wird ebenso durch Niederschlag gelöst und kann in Regenwasserkanälen detektiert werden (WICKE ET AL., 2021). In dieser Untersuchung tritt es nur an der Modau in der dritten und vierten Messkampagne auf.

Carbendazim hat eine ZHK-UQN von 0,7 µg/L und eine JD-UQN 0,2 µg/L (OGEWV, 2016). Es wird in dieser Untersuchung nur direkt im Kläranlagenablauf mit maximal 0,21 µg/L bestimmt.

4.3.5 Icaridinsäure und DEET

Icaridin und DEET sind beide als Biozide der Produktart 19 (Repellentien und Lockmittel) zugelassen. Icaridinsäure ist dabei der relevante Metabolit von Icaridin, dessen Toxizität in derselben Größenordnung eingeschätzt wird (ECHA, 2019). Die Hauptanwendung ist in Sprays zur Abwehr von Stechmücken und anderen Insekten ohne letale Wirkung. Sie werden direkt auf die Haut aufgetragen und gelangen so sehr leicht durch Duschen oder Händewaschen ins Abwasser (FINK ET AL., 2017). Repellentien wirken meistens auf den Orientierungssinn von Insekten. Sie enthalten Duftstoffe und verhindern damit die Lokalisierung des Anwenders. Durch dieses Prinzip gelten sie als risikoärmere Alternative zu Insektiziden. Dennoch haben auch solche Wirkstoffe Auswirkungen auf die Umwelt (UMWELTBUNDESAMT, 2019a). Mindestens eine der beiden Substanzen wird in allen untersuchten Kläranlagenabläufen nachgewiesen. Sie sind ebenso hessenweit in den letzten Jahren anhaltend präsent. Der Ursprung ist hier klar auf den häuslichen Bereich zurückzuführen.

4.3.6 Isoproturon

Isoproturon ist ein Herbizid. Es wurde früher als Pflanzenschutzmittel im Ackerbau verwendet und ist dafür seit 2017 nicht mehr zugelassen. Als Biozid wird es aktuell als Altwirkstoff mit Übergangsregelung in den Produktarten 7 (Beschichtungsschutzmittel) und 10 (Schutzmittel für Baumaterialien) eingesetzt. Isoproturon hat eine ZHK-UQN von 1 µg/L und eine JD-UQN von 0,3 µg/L (OGEWV, 2016). Der gemessene Maximalwert im Gewässer liegt in dieser Untersuchung bei 0,95 µg/L.

In ganz Hessen zeigt sich das Anwendungsverbot im Pflanzenschutz in der Anzahl der Messwerte > BG. Im Jahr 2016 waren dies noch 127 Werte, die dann 2017 auf 48 gefallen sind. Zuletzt waren es 2021 noch 15 Einzelbefunde. Nach der Kläranlage Mühlthal/ Nieder-Ramstadt wurde in allen Kampagnen dieser Untersuchung Isoproturon detektiert. Diese wiederholten Nachweise an der Modau sind demnach besonders auffällig. In den Daten aus 2019 gab es hier ebenfalls Werte > BG. Im Einzugsgebiet der Kläranlage wird ein Additiv für Beschichtungsschutzmittel produziert. Die Abwässer des Herstellungsprozesses könnten somit die Einträge verursachen. An Kläranlagen im Gebiet der Gersprenz ist der Wirkstoff vor allem in der dritten Messkampagne bei Regen präsent. Dies kann dann mit Auswaschungen von behandelten Baumaterialien zusammenhängen (WICKE ET AL., 2021).

4.3.7 Terbutryn

Terbutryn ist als Herbizid wirksam. Es ist aktuell im Rahmen der Übergangsregelungen für Biozide im Einsatz. Eine Wirkstoffentscheidung nach dem aktuellen EU-Verfahren wurde bisher nicht getroffen. Es befindet sich in Anwendungen der Produktarten 7 (Beschichtungsschutzmittel), 9 (Schutzmittel für Fasern, Leder, Gummi und polymerisierte Materialien) und 10 (Schutzmittel für Baumaterialien). Darüber hinaus wurde es bis 2002 im Pflanzenschutz genutzt. Bei Niederschlägen wird Terbutryn häufig aus Fassadenanstrichen gelöst (WICKE ET AL., 2021). Aber auch bei Trockenwetter kann die Substanz in allen Untersuchungsgebieten nachgewiesen werden. Dies ist dann vorwiegend auf Produktart 9 zurückzuführen. Beispiele hierfür sind medizinische Textilien, Duschvorhänge, Outdoor-Kleidung oder Teppiche (UMWELTBUNDESAMT, 2019b). Beim Waschen solcher Materialien gelangt Terbutryn ins Abwasser. Zudem können auch über Pinsel und andere Utensilien Reste der Produktarten 7 und 10 bei Trockenwetter ins Kanalsystem eingetragen werden. Im Gesamtgebiet Hessens wird Terbutryn ebenso regelmäßig detektiert. Die wetterunabhängig konstanten Befunde stimmen mit den Erkenntnissen mehrerer Studien überein (BOLLMANN ET AL., 2014; SINGER ET AL., 2010). Terbutryn hat eine ZHK-UQN von 0,34 µg/L und eine JD-UQN von 0,065 µg/L (OGEWV, 2016). Der Maximalwert im Gewässer lag in dieser Untersuchung bei 0,2 µg/L.

4.3.8 Azoxystrobin

Azoxystrobin ist ein Fungizid mit vielfältigen Einsatzgebieten. Es wird landwirtschaftlich im Ackerbau, aber auch an Obstbäumen und Weinreben angewendet. Daneben ist es für den Privatgebrauch und auf öffentlichen Flächen zugelassen, wo es insbesondere an Rosen eingesetzt wird. Eine Biozid-Zulassung besteht ebenfalls für die Produktarten 7 (Beschichtungsschutzmittel), 9 (Schutzmittel für Fasern, Leder, Gummi und polymerisierte Materialien) und 10 (Schutzmittel für Baumaterialien). In dieser Untersuchung wird Azoxystrobin in mehreren Messreihen und Regionen detektiert. Hessenweit ist der Wirkstoff ebenso regelmäßig präsent.

4.3.9 Imidacloprid

Imidacloprid ist ein Insektizid aus der Gruppe der Neonicotinoide. Es wurde im Acker- und im Gemüsebau eingesetzt und hat 2020 die Zulassung als Pflanzenschutzmittel verloren. Die Aufbrauchfrist endet allerdings erst im Juni 2022. Darüber hinaus ist Imidacloprid als Biozid der Produktart 18 (Insektizide) zugelassen. Es wird hauptsächlich als Köder in Privathaushalten und zur Stallhygiene vertrieben. Imidacloprid hat eine ZHK-UQN von 0,1 µg/L (OGEWV, 2016) und einen RAC-Wert von 0,009 µg/L (UMWELTBUNDESAMT, 2020). Es wird in mehreren Messreihen und Regionen detektiert. Da die BG bei 0,02 µg/L liegt, entspricht ein bestimmtes Signal gleichzeitig immer einer RAC-Überschreitung.

4.3.10 MCPA, Mecoprop und 2,4-D

MCPA, Mecoprop und 2,4-D haben ähnliche Anwendungsbereiche. Sie werden in der Landwirtschaft vorwiegend im Anbau von Weizen genutzt. Darüber hinaus sind sie für den Einsatz in Haus- und Kleingärten sowie auf allgemein zugänglichen Flächen zugelassen. Häufig kommen sie gemeinsam als Wirkstoffmischung in Produkten vor. Viele dieser Produkte werden für Rasen verwendet (TAUCHNITZ ET AL., 2020). Neben dem Einsatz auf Grünflächen befinden sich Mecoprop und MCPA zudem als technisches Hilfsmittel in Dachpappe. Sie dienen dabei dem Schutz vor Durchwurzelung. Diese Quelle kommt bei Niederschlagsereignissen als zusätzlicher Pfad in Frage (WICKE ET AL., 2021). Beide Substanzen wurden in jeder Untersuchungsregion nachgewiesen. Hessenweit gehören sie zu den 10 Pestiziden, die am häufigsten gefunden werden und sind damit präsenter als 2,4-D. Alle drei Wirkstoffe sind Bestandteil der OGeV. Die UQN-Werte werden im Gewässer nicht überschritten. Insgesamt kann bei der Komplexität und Vielfalt der Einsatzfelder kein klarer Ursprung ermittelt werden. Die Rahmenbedingungen an den einzelnen Standorten können aber weitere Anhaltspunkte liefern, die zum Teil in Kapitel 4.4 diskutiert werden.

4.3.11 Fluroxypyr und Clopyralid

Fluroxypyr und Clopyralid werden häufig gemeinsam als Wirkstoffgemisch eingesetzt. Beide gehören zu den Herbiziden. In dieser Kombination sind sowohl Produkte für die Landwirtschaft als auch für nichtberufliche Anwender auf dem Markt. Sie sind im Ackerbau, auf öffentlichen Grünflächen und in privaten Haus- und Kleingärten im Einsatz. An der Gersprenz werden beide Wirkstoffe in der zweiten Probennahme gemeinsam detektiert. Clopyralid wurde zuvor in Hessen noch nie oberhalb der BG gemessen. Fluroxypyr liegt dort hingegen auf Platz 30 der häufigsten Substanzen von April bis Juni. Eine Ursache hierfür kann in der Zusammensetzung der Produkte liegen. Clopyralid ist in der Regel niedriger dosiert und hat zudem eine viermal höhere BG (0,08 µg/L). Damit verdünnt es sich schneller in den nicht nachweisbaren Bereich.

4.3.12 Tebuconazol

Tebuconazol ist ein Fungizid mit breitem Anwendungsspektrum. Es kommt als Pflanzenschutzmittel im Ackerbau, Obstbau und Gemüsebau zum Einsatz. Daneben ist es auch für Haus- und Kleingärten sowie auf öffentlichen Flächen zugelassen. Des Weiteren kann der Wirkstoff in Bioziden der Produktarten 7 (Beschichtungsschutzmittel), 8 (Holzschutzmittel) und 10 (Schutzmittel für Baumaterialien) vorkommen. Somit gibt es verschiedene Quellen, die zu einem Signal führen können. Tebuconazol ist in dieser Untersuchung und auch in ganz Hessen stark vertreten. Es gehört zu den 10 häufigsten Substanzen. Im Jahr 2019 war es am Halbmaasgraben, an der Gersprenz und am Ohlebach bestimmbar. Die Vielzahl der Produkte und Eintragspfade kann für die hohe Präsenz verantwortlich sein.

4.3.13 Metamitron

Metamitron wird in der zweiten und dritten Messkampagne in den Regionen Gersprenz und Halbmaasgraben bestimmt. Mit einer Konzentration von 7,0 µg/L im Kläranlagenablauf weist es in Reinheim/ Spachbrücken den Maximalwert der gesamten Untersuchung auf. Der Wirkstoff ist aktuell zugelassen und wird am häufigsten als Herbizid an Zuckerrüben angewendet. Diese werden in allen Untersuchungsgebieten angebaut. Er ist aktuell nicht in der OGeWV geregelt. Im Jahr 2019 wurde Metamitron im Anwendungszeitraum von Pflanzenschutzmitteln an der Gersprenz und an der Modau bestimmt. Insgesamt lag in diesem Jahr an 20 von 27 Messstellen in Hessen mindestens ein Befund vor.

4.3.14 Metribuzin

Metribuzin ist ein Herbizid und wird besonders im Ackerbau, aber auch für Spargel eingesetzt. Die Anwendung erfolgt nur einmal im Jahr, womit der Eintrag zeitlich sehr punktuell stattfindet. Im Laufe des Jahres 2022 muss der Wirkstoff durch die EU neu bewertet werden. Metribuzin hat einen RAC-Wert von 0,584 µg/L (UMWELTBUNDESAMT, 2020). Dieser wird in der zweiten Kampagne in Groß-Umstadt mit einem Messwert von 0,66 µg/L überschritten. Die JD-UQN liegt bei 0,2 µg/L, eine ZHK-UQN ist nicht festgelegt (OGEWV, 2016).

Metribuzin wurde 2019 in keinem der Untersuchungsgebiete nachgewiesen. Hessenweit ist der Wirkstoff unregelmäßig präsent. Er wurde im selben Jahr an 7 von 27 Messstellen oberhalb der BG gemessen. Davon waren fünf einmalige Befunde. Einen Jahresmedian > BG gab es zuletzt 2014 am Mühlbach (Groß-Gerau). Die lediglich vereinzelt Funde sind durch die einmalige Anwendung zu begründen. Sie fällt zeitlich nur selten mit einer Probennahme zusammen und auch dann ist ein Einzelsignal im Gesamtbild des Jahres nicht mehr erkennbar.

4.3.15 Terbutylazin und Nicosulfuron

Terbutylazin und Nicosulfuron werden beide als Herbizide im Maisanbau eingesetzt. Mindestens eine der Substanzen ist in der dritten Messkampagne in allen Regionen messbar. Nicosulfuron überschreitet dabei den RAC- und den ZHK-UQN-Wert der OGeWV von 0,09 µg/L an sechs Messstellen. Das entspricht 40 % der Gewässerproben. Der Maximalwert liegt bei 0,2 µg/L. Für Terbutylazin gibt es hier keine Überschreitungen der Grenzwerte.

Beide Substanzen werden jährlich nur einmal angewendet. Dennoch sind sie bisher unterschiedlich stark in Hessen vertreten gewesen. Für Nicosulfuron liegen seit 2016 nur sieben Einzelwerte > BG vor. Terbutylazin ist hingegen regelmäßig präsent. Die Befunde befinden sich jeweils hauptsächlich im Mai und Juni. Damit sind sie wie auch in dieser Untersuchung in der zweiten Hälfte des Anwendungszeitraums vertreten. Der Absatz von Terbutylazin war in Deutschland in den letzten Jahren knapp 40-mal höher als der von Nicosulfuron (BVL, 2020). Dies kann die Ursache für das unterschiedliche Vorkommen sein.

4.3.16 Seltene Nachweise

Einige Substanzen werden nur vereinzelt nachgewiesen. Sie sind zum Teil dennoch in die nachfolgenden Auswertungen eingeschlossen, um Eintragspfade besser sichtbar zu machen. Sofern die Stoffe über eine aktuelle Zulassung verfügen, werden sie aber nicht näher diskutiert. Die unregelmäßigen Befunde können durch die Anbaustruktur im Einzugsgebiet oder Konzentrationen nahe der BG begründet sein. Dazu gehören: Boscalid, Dichlorprop, Dimethenamid-P, Ethofumesat, Fenpropidin, Flufenacet, Metazachlor, Metolachlor, Monolinuron, Propiconazol, Quinmerac und Spiroxamine.

Eine weitere Gruppe besteht aus seltenen Messwerten von Wirkstoffen, die nicht mehr zugelassen sind. Ihre Befunde sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Desphenyl-Chloridazon ist dabei nicht aufgeführt. Das Zulassungsende ist bei Stoffen wie HCH-gamma oder Dicofol durch ein besonders hohes Umweltrisiko begründet. Somit haben diese Messwerte eine eigene Relevanz.

Tabelle 6: Anzahl der Messwerte > BG von nicht mehr zugelassenen Substanzen (ohne Desphenyl-Chloridazon) Aufteilung nach Probennahme und Art der Messstelle

| | PN1 | | PN2 | | PN3 | | PN4 | |
|-----------------|-----|----------|-----|----------|-----|----------|-----|----------|
| | KA | Gewässer | KA | Gewässer | KA | Gewässer | KA | Gewässer |
| Bentazon | 1 | 1 | 2 | 3 | 1 | 1 | 2 | 3 |
| Bromacil | - | - | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Chlorpyrifos | - | - | 1 | - | - | - | - | - |
| Desethylatrazin | - | - | - | 1 | - | - | 1 | 1 |
| 2,4,5-T | - | - | - | - | 1 | 1 | - | - |
| Dicofol | - | - | - | - | 1 | - | 1 | - |
| HCH-gamma | - | - | - | - | - | - | 1 | 1 |

Der Eintrag findet vorwiegend durch die Kläranlagenabläufe statt. Somit können zum Beispiel unzulässige Entsorgungen für das Signal verantwortlich sein. Bei dem Metabolit Desethylatrazin kommt zusätzlich das Grundwasser als Quelle in Frage. In den untersuchten Regionen wird es dort noch nachgewiesen (vgl. HLNUG, 2022c). Der exakte Ursprung lässt sich in solchen Fällen allerdings schwer ermitteln.

Durch die Seltenheit und geringe Konzentrationen sind einige der aufgeführten Werte im Gesamtbild weniger entscheidend. Sie sind im Folgenden daher teilweise nicht einzeln dargestellt, sondern der Kategorie „Sonstige“ zugeordnet.

4.4 Auswertung der Messergebnisse nach Regionen

4.4.1 Gersprenz

Oberhalb aller Kläranlagen an der Gersprenz können in der ersten Probennahme nur zwei Substanzen der gesamten Stoffliste nachgewiesen werden. Dabei handelt es sich um N,N'-Diphenylguanidin und Desphenyl-Chloridazon. N,N'-Diphenylguanidin ist ein Zusatzstoff in der Gummiherstellung und kann daher zum Beispiel durch Reifenabrieb über Straßen in Gewässer gelangen (JOHANNESSEN ET AL., 2022). Bei der näheren Auswertung werden hier aber nur Pestizide dargestellt und diskutiert. Zusammenfassende Übersichtsgrafiken mit allen Stoffgruppen befinden sich in Anhang C. Abbildung 14 zeigt die Konzentrationssummen der Pestizide an jeder Messstelle. Diese setzen sich aus den Einzelsubstanzen zusammen. Jeweils drei Stellen gehören zu einem Standort. Sie bilden die Situation oberhalb (OH), im Kläranlagenablauf (KA) und unterhalb (UH) ab. Die Darstellung ist in Fließrichtung angeordnet. Davon ausgenommen ist die Anlage Groß-Umstadt, die nicht direkt in die Gersprenz einleitet. Die Messwerte von Desphenyl-Chloridazon haben ihre höchsten Konzentrationen in Kläranlagenabläufen. Der Maximalwert im Grundwasser liegt in dieser Region an einer Stelle, an der ein Teil des Trinkwassers für die Ortschaften gefördert wird. Im Oberlauf der Gersprenz sind die Konzentrationen des zugehörigen Grundwasserkörpers hingegen geringer (vgl. HLNUG, 2022c). Der Ort der Gewinnungsanlagen bestimmt die Zusammensetzung des Leitungswassers, während in der Gersprenz selbst das gesamte Einzugsgebiet relevant ist. Damit sind die erhöhten Werte im Abwasser möglicherweise begründbar. An welchen Stellen des Kanalnetzes zusätzlich Fremdwasser eintritt, kann nicht nachvollzogen werden.

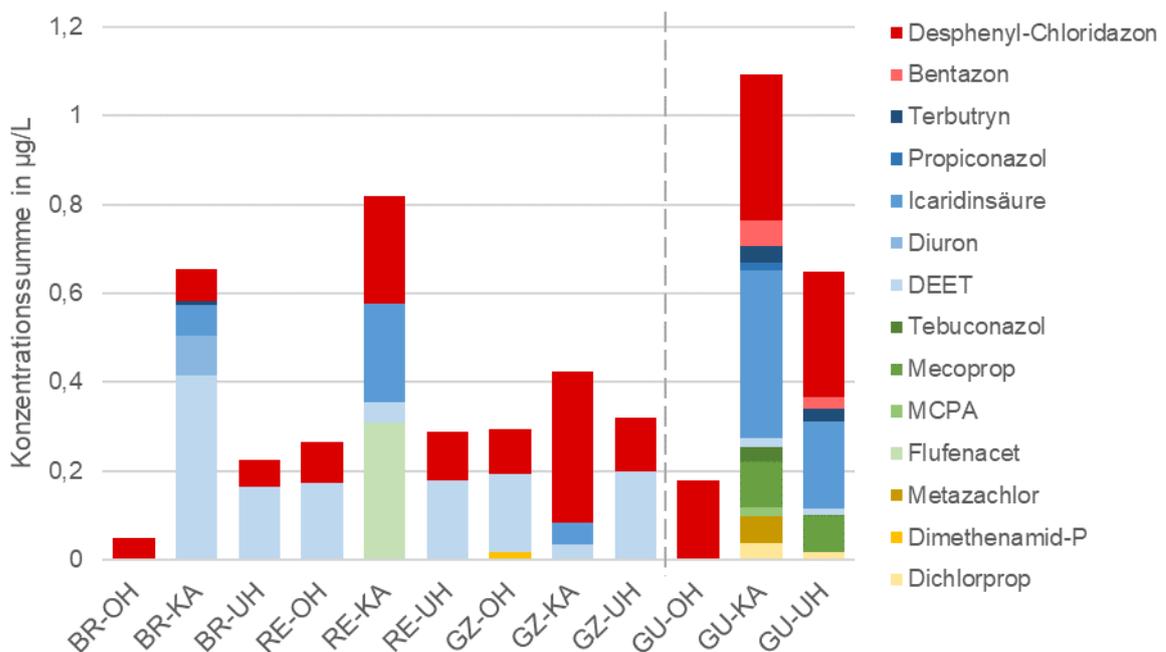


Abbildung 14: Messergebnisse der ersten Probennahme im Einzugsgebiet der Gersprenz
 Farben nach erlaubtem Einsatzfeld – gelb: PSM Landwirtschaft, blau: Biozid, grün: mehrere Bereiche, rot: keine
 BR: Brensbach, RE: Reinheim/ Spachbrücken, GZ: Groß-Zimmern, GU: Groß-Umstadt

Die geringe Vorbelastung ist vor der Anlage Groß-Umstadt am Ohlebach identisch. Die meisten Spurenstoffe zeigen sich an beiden Gewässern erst nach der ersten Kläranlage. Insgesamt werden in der Region 14 Pestizidwirkstoffe detektiert. Davon befinden sich 4 ausschließlich im Ablauf von Kläranlagen in nachweisbaren Konzentrationen. Neben Desphenyl-Chloridazon ist auch DEET nach der ersten Kläranlage überall präsent. Es gehört wie insgesamt fünf der nachgewiesenen Stoffe zum urbanen Einsatz (blau). Drei Substanzen sind dem landwirtschaftlichen Sektor (gelb) zuzuordnen und vier werden in beiden Bereichen (grün) angewendet. Darunter fällt auch die Zulassung in Haus und Kleingarten. Im Gewässer sind einige Substanzen an den Messstellen unterhalb nicht mehr präsent. Ein Grund hierfür ist der Verdünnungseffekt nach der Einleitung. Die Kläranlage Groß-Umstadt zeigt dort weniger Unterschiede zur Probe des Ablaufs. Im Vergleich zur Gersprenz ist die Wassermenge und damit die Verdünnung deutlich geringer. Darüber hinaus ist zu beachten, dass Stichproben und 24 h-Mischproben nur eingeschränkt miteinander verglichen werden können. Auffällig ist in diesem Kontext der Standort Reinheim/ Spachbrücken. Der Messwert von Flufenacet liegt im Ablauf bei 0,31 µg/L. Im Gewässer gab es hingegen kein nachweisbares Signal. Bei dieser Größenordnung kann der Unterschied nicht nur durch Verdünnung verursacht sein. Bei einem vergleichbaren Effekt wie für Desphenyl-Chloridazon wäre im Gewässer mit etwa 0,04 µg/L zu rechnen. Es ist möglich, dass der Eintrag aus der Kläranlage erst nach der Probennahme der Schöpfprobe stattfand. Des Weiteren ist der Befund von Diuron an der Kläranlage Brensbach zu beachten. Hier ist der Schmelzwasseranteil besonders hoch, welches auch von Gebäudeflächen stammt (siehe Kapitel 4.2). Somit ist Mischwasser in der Kläranlage als Quelle denkbar. Darin kann Diuron aufgrund seiner Verwendung in Baumaterialien vorkommen (WICKE ET AL., 2021). Unabhängig von der konkreten Ursache der Einträge können die meisten dem Kläranlagenablauf zugeordnet werden. Nur Dimethenamid-P war im Gegensatz dazu ausschließlich an einer einzelnen Messstelle am Gewässer oberhalb der Anlage Groß-Zimmern bestimmbar. Es ist demnach auf der Fließstrecke zwischen Reinheim und Groß-Zimmern diffus eingetragen worden. Insgesamt ist der Ablauf der Kläranlagen als Punktquelle in der ersten Messkampagne deutlich der relevante Eintragspfad. Pflanzenschutzmittel, die klar der Landwirtschaft zuzuordnen sind, spielen im Gesamtbild eher eine untergeordnete Rolle.

Bei der zweiten Probennahme haben sich die Konzentrationssummen im Bereich der Pestizide besonders erhöht (Abbildung 15). Sie liegen im Vergleich zur ersten Messreihe bis zu fünfmal höher. Ein Grund dafür kann der spätere Termin sein, zu dem sich der Anwendungszeitraum von Pflanzenschutzmitteln auf weitere Produkte und Kulturen ausweitet. Zum anderen ist der Durchfluss der Gersprenz und in den Anlagen im Vergleich zur ersten Messung abgesunken. Die Verdünnung im Gewässer ist somit deutlich geringer. In diesem Zustand führen bereits kleinere Einträge zu messbaren Konzentrationen. Für Desphenyl-Chloridazon lag der Faktor der Erhöhung aufgrund abnehmender Verdünnung bei 3,5. Hier wird eine eher konstante

Eintragungssituation angenommen. Damit ist die Gesamtsumme überproportional gestiegen und nicht nur auf geringere Verdünnungseffekte zurückzuführen.

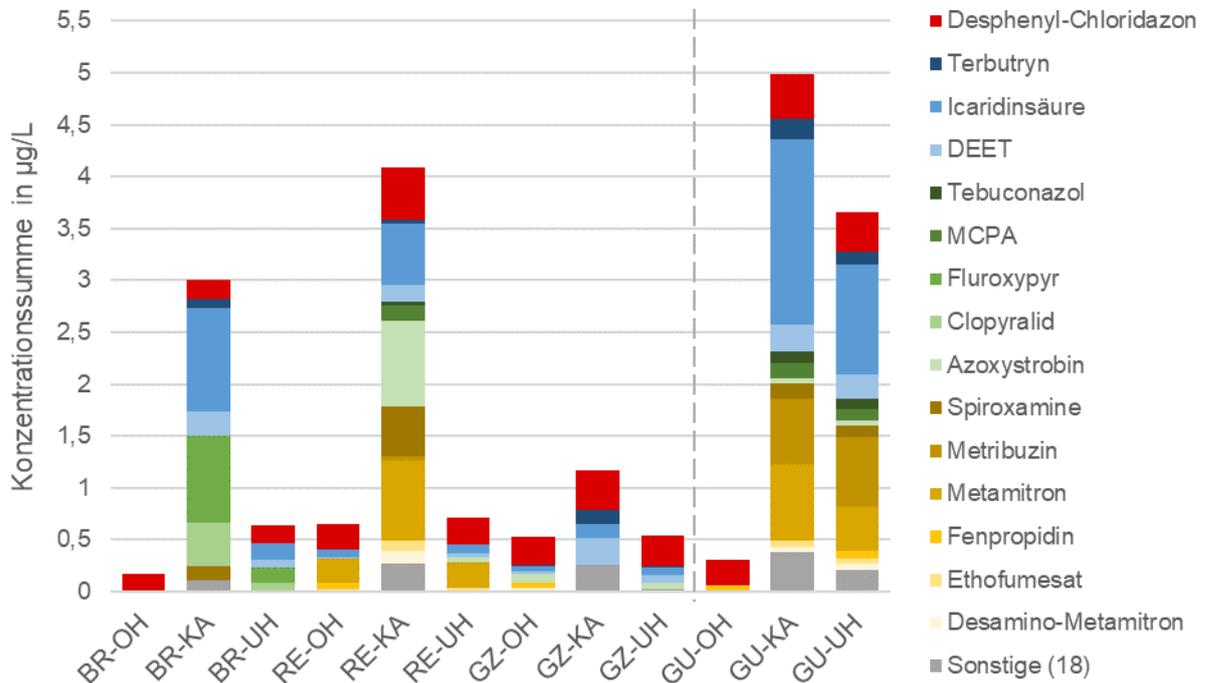


Abbildung 15: Messergebnisse der zweiten Probenahme im Einzugsgebiet der Gersprenz
 Farben nach erlaubtem Einsatzfeld – gelb: PSM Landwirtschaft, blau: Biozid, grün: mehrere Bereiche, rot: keine
 BR: Brensbach, RE: Reinheim/ Spachbrücken, GZ: Groß-Zimmern, GU: Groß-Umstadt

Insgesamt liegen 33 Wirkstoffe und Metaboliten oberhalb der BG. Davon sind 14 der Landwirtschaft, 6 dem städtischen Einsatz und 12 beiden Bereichen zuzuordnen. Es sind 18 Substanzen aufgrund des geringen Anteils nicht dargestellt (Sonstige). Oberhalb der ersten Kläranlage am Hauptlauf der Gersprenz gibt es erneut keine Vorbelastung mit Pestiziden außer dem Signal von Desphenyl-Chloridazon. Am Ohlebach ist hingegen bereits vor der Einleitstelle Fenpropidin mit 0,06 µg/L messbar. Dies ist auf diffuse Einträge zurückzuführen. Ähnliche Muster zeigen sich auch zwischen den Standorten. Oberhalb der Kläranlagen Reinheim/ Spachbrücken und Groß Zimmern erscheinen Substanzen, die im vorherigen Verlauf noch nicht nachgewiesen wurden. Davon sind alle nur im landwirtschaftlichen Gebrauch zugelassen. Am größten ist hier der Anstieg von Metamitron. Diffuse Einträge auf der Fließstrecke von Brensbach nach Reinheim führen zu einer Konzentration von 0,24 µg/L. Da es sich bei den Proben um Trockenwetterproben handelt, kommt nur der Weg über die Luft durch Abdrift oder direkte Einträge in Frage. Darüber hinaus sind auch weiterhin relevante Punktquellen sichtbar. Im Ablauf der Kläranlagen liegen die Konzentrationen deutlich höher als im Gewässer und tragen damit zum Gesamtsignal bei. Trotzdem bleibt die Konzentrationssumme am Hauptlauf der Gersprenz nach der ersten Kläranlage etwa konstant. Die neuen Einträge der Einleitstellen werden durch Transport, Transfer und Transformation ausgeglichen (vgl. GRAVILESCU, 2005). Ein wichtiger Faktor ist hierbei die Verdünnung. Besonders deutlich zeigt sich dies erneut in Groß-Umstadt durch den geringen Durchfluss im Ohlebach. Die

Konzentrationssumme hat an dieser Stelle im Gewässer, aber auch im Ablauf ihren Maximalwert. In Groß-Zimmern findet sich hingegen das Minimum. Zudem sind hier hauptsächlich Biozide relevant. An der Anlage sind vergleichsweise wenig landwirtschaftliche Betriebe angeschlossen (siehe Kapitel 4.1), was diese Unterschiede begründet. Allgemein bleibt für Substanzen, die (unter anderem) in urbanen Anwendungen eingesetzt werden, die Kläranlage auch in der zweiten Messkampagne der entscheidende Eintragspfad. Landwirtschaftliche Wirkstoffe sind zur dominanteren Gruppe bei den Pestiziden geworden und werden auf beiden Pfaden eingetragen, wobei Punktquellen tendenziell überwiegen.

Die dritte Probennahme zeigt die Situation bei Niederschlag (Abbildung 16). Trotz des Regenwassers hat sich der Durchfluss in der Gersprenz geringfügig reduziert. Die Verdünnung in der Kläranlage ist zwar gestiegen, nach der Einleitung ist sie im Gewässer aber geringer als in den ersten Kampagnen. Die Messwerte von Desphenyl-Chloridazon liegen durchschnittlich im selben Wertebereich wie in der zweiten Kampagne. Insgesamt sind 31 Wirkstoffe und Metaboliten nachweisbar. Davon werden 16 ausschließlich in der Landwirtschaft angewendet. Die übrigen verteilen sich gleichmäßig auf Biozide und Substanzen mit mehreren Anwendungsfeldern.

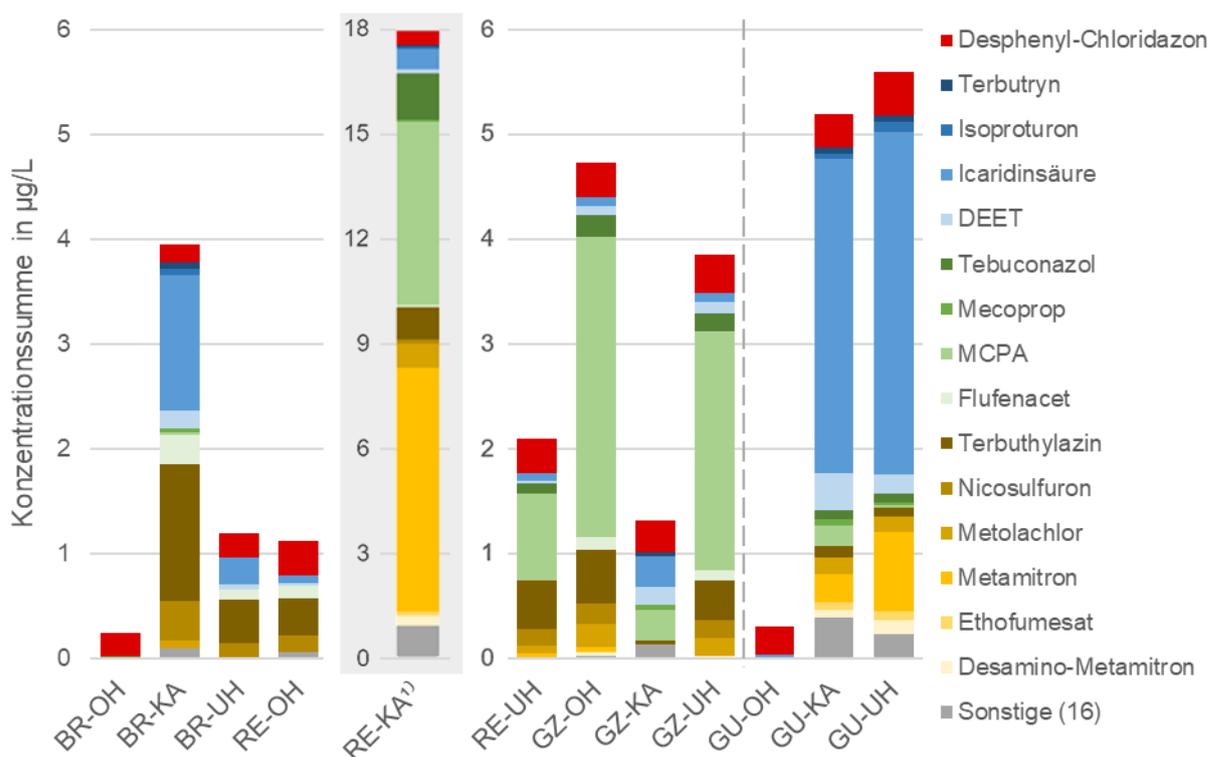


Abbildung 16: Messergebnisse der dritten Probennahme im Einzugsgebiet der Gersprenz
 Farben nach erlaubtem Einsatzfeld – gelb: PSM Landwirtschaft, blau: Biozid, grün: mehrere Bereiche, rot: keine
 BR: Brensbach, RE: Reinheim/ Spachbrücken, GZ: Groß-Zimmern, GU: Groß-Umstadt
 ¹) Aufgrund sehr hoher Messwerte gilt die zweite Achse von 0 bis 18 µg/L

Die Messstellen oberhalb der Kläranlagen an der Gersprenz und am Ohlebach sind erneut gering belastet. An der Gersprenz wird dort nur Tebuconazol mit 0,02 µg/L gemessen, was demnach diffus eingetragen wurde. Weitere diffuse Einträge zeigen sich auf der Strecke von

Reinheim nach Groß-Zimmern. Hier steigen einzelne Konzentrationen und Flufenacet kommt als neue Substanz hinzu. Besonders auffällig sind dabei die hohen Werte von MCPA. Sie liegen bis zu zehnmal höher als in der zweiten Messkampagne. Diese Erhöhung kann zumindest teilweise durch Bitumenbahnen auf Dächern verursacht sein (WICKE ET AL., 2021). Da hier ebenso diffuse Anteile beobachtet werden können, ist eine Kombination der verschiedenen Anwendungen und damit auch Quellen wahrscheinlich. Ansonsten lassen sich die meisten Stoffe hauptsächlich auf die Einleitstellen zurückführen. Dazu gehört auch Nicosulfuron. Die Überschreitung der ZHK-UQN ist ab der Kläranlage Brensbach anhaltend vorhanden und wird demnach ebenso durch den punktuellen Eintrag verursacht. Die Kläranlage Reinheim/ Spachbrücken zeigt in dieser Kampagne die maximale Konzentrationssumme. Dies wird besonders durch den sehr hohen Einzelwert von Metamitron (7,0 µg/L) beeinflusst. Er wurde im Nachgang vom Labor explizit bestätigt. Es ist denkbar, dass sich lokal eine größere Menge des Wirkstoffs auf einer befestigten Fläche befand. Solche Ablagerungen können zum Beispiel durch Leckagen entstehen und werden dann vom Regen in den Kanal transportiert (ALTMAYER ET AL., 2003). Der Messwert unterhalb der Kläranlage liegt bei 0,05 µg/L. Dieser Unterschied ist durch den zeitlichen Versatz der Proben zu begründen. In den anderen Abläufen liegen die Werte in einem ähnlichen Bereich wie bei der zweiten Kampagne. Den stärksten unmittelbaren Effekt auf das Gewässer hat dennoch die Kläranlage Groß-Umstadt. Hier übersteigt die Summe an der Messstelle unterhalb den Ablaufwert. Durch den geringen Abstand zur Einleitstelle sind diffuse Einträge als Auslöser unwahrscheinlich. Die Abweichung ist somit ebenso auf den Unterschied zwischen Mischprobe und Stichprobe zurückzuführen. Die Kläranlage Groß-Zimmern ist weiterhin am wenigsten durch Pestizide belastet. Dort liegt die Konzentrationssumme im Ablauf zum ersten Mal unter den Werten der Gewässerproben. Damit hat diese Einleitung entgegengesetzt zu den anderen einen verdünnenden Effekt in Bezug auf die ermittelten Substanzen. Die allgemeinen Tendenzen aus der Situation bei Trockenwetter bleiben dennoch erhalten. Der diffuse Eintragspfad wird nicht dominierend. Als verstärkender Faktor wäre der Oberflächenabfluss von Feldern denkbar gewesen. Dieser tritt jedoch erst bei Niederschlagsmengen von etwa 10 mm pro Tag ein, die hier mit maximal 8 mm nicht erreicht sind (LIESS ET AL., 2022).

Die Gersprenz führt bei der vierten Probennahme etwa halb so viel Wasser wie bei der vorherigen. Die Ablaufwerte der Kläranlagen liegen ebenfalls auf niedrigem Niveau. Die Konzentrationen der Substanzen werden daher wenig verdünnt. Sie sind in Abbildung 17 dargestellt. Insgesamt werden 19 Substanzen > BG gemessen. Somit sinkt die Anzahl der Befunde im Vergleich zur zweiten und dritten Messreihe. Bei den rein landwirtschaftlichen Wirkstoffen zeigt sich dies am stärksten. Das Ende des Anwendungszeitraums wird auf diese Weise sichtbar. Die Konzentrationssumme ist besonders in Bezug auf die Gewässerbelastung am Hauptlauf deutlich gesunken. In Groß-Umstadt liegt erneut das Maximum. Diesmal ist dies allerdings hauptsächlich durch den Wert von Icaridinsäure verursacht. Messwerte dieser Höhe

traten bereits in der Vergangenheit während des Sommers auf (siehe Anhang D). Die landwirtschaftliche Belastung hat auch dort stark nachgelassen. Allerdings wird die ZHK-UQN von HCH an diesem Standort durch einen Punkteintrag überschritten. Die Konzentration im Ablauf der Kläranlage Groß-Zimmern liegt wie in der dritten Messreihe unterhalb der Gewässerkonzentrationen. Somit trägt diese Einleitung nicht zur Erhöhung des Gesamtsignals an der Gersprenz bei.

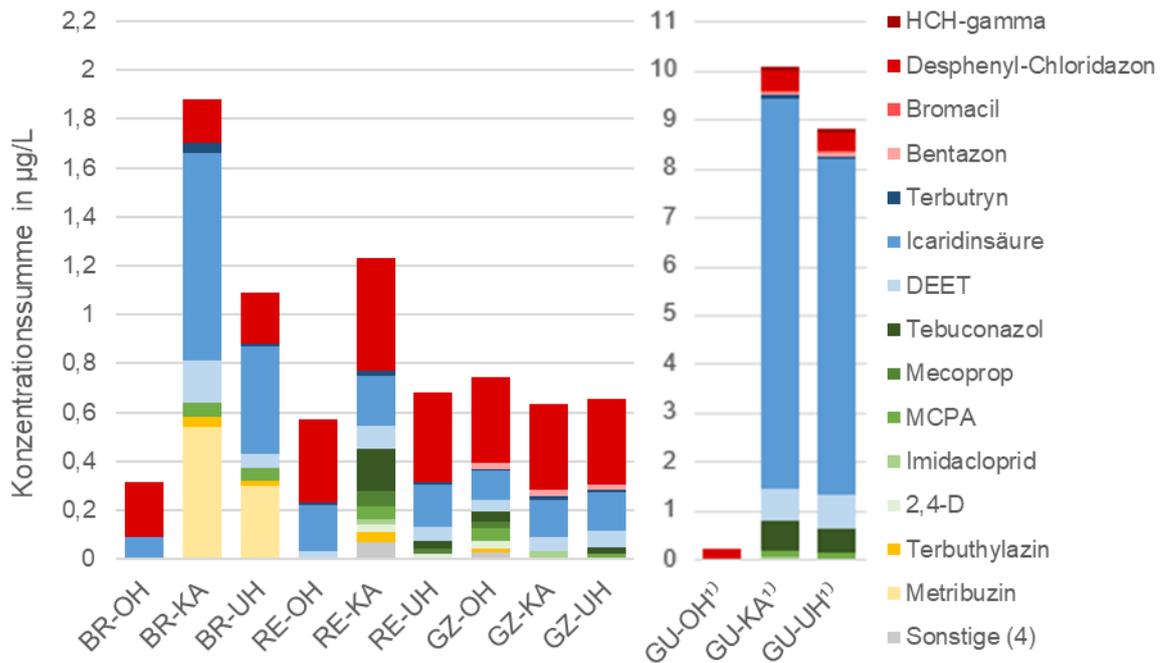


Abbildung 17: Messergebnisse der vierten Probenahme im Einzugsgebiet der Gersprenz
 Farben nach erlaubtem Einsatzfeld – gelb: PSM Landwirtschaft, blau: Biozid, grün: mehrere Bereiche, rot: keine
 BR: Brensbach, RE: Reinheim/ Spachbrücken, GZ: Groß-Zimmern, GU: Groß-Umstadt
 ¹) Aufgrund sehr hoher Messwerte gilt die zweite Achse von 0 bis 11 µg/L

Die meisten Wirkstoffe können direkt einem Ablauf am Standort zugeordnet werden. Terbutylazin erscheint hingegen als Messwert oberhalb der Kläranlage Groß-Zimmern. Dies deutet zunächst auf diffuse Einträge hin. An der vorherigen Messstelle (RE-UH) liegt allerdings ein nachweisbares Signal < BG vor, das daher nicht abgebildet ist. Somit kann der Wert im Rahmen des Messfehlers auch auf die Einleitung in Reinheim/ Spachbrücken zurückzuführen sein. Für Bentazon gilt ein ähnlicher Sachverhalt. Hier gibt es an allen Kläranlagen ein nachgewiesenes Anzeichen für den Wirkstoff, welches aber in den ersten beiden Fällen < BG ist. Des Weiteren ist bereits vor der Kläranlage Brensbach ein Wert von Icaridinsäure bestimmbar, der somit nicht aus dem Ablauf stammt. Er kann von direktem Kontakt durch badende Menschen oder aus privaten Kleinkläranlagen im Oberlauf stammen. Insgesamt bleiben aber Punktquellen entscheidender. Die bisher beschriebenen Tendenzen werden durch diese letzte Kampagne bestätigt.

Am Ohlebach kann die Kläranlage über alle Messreihen hinweg als relevantester Eintragungspfad für Pestizide identifiziert werden. In der Region der Gersprenz traten nur in diesem OWK

(DEHE_24766.1) im Jahr 2019 UQN-Überschreitungen für Triclosan und Imidacloprid auf. Da die repräsentative Messstelle fast 10 km flussabwärts liegt, können hier weitere Einträge erfolgen, die nicht aus der Einleitung resultieren. Die Landnutzung ist auch in diesem Abschnitt landwirtschaftlich geprägt. Dennoch bleibt der hohe Abwasseranteil ein wichtiger Pfad für Schadstoffe. Der Wirkstoff Triclosan ist in dieser Untersuchung nicht mehr relevant. Imidacloprid ist hingegen noch vorhanden. Die Messwerte von 2019 liegen nur im Juni, Juli und September über der BG (siehe Anhang D). Damit ist ein landwirtschaftlicher Ursprung wahrscheinlich. Dieser müsste ab 2023 entfallen, wenn die Aufbrauchfrist endet. An der Gersprenz selbst sind diffuse und punktuelle Einträge relevant. Welcher Pfad dominiert ist abhängig von den Randbedingungen, dem Standort und der Substanz. Tendenziell stehen die Punktquellen häufiger im Vordergrund.

4.4.2 Obere Modau

Die Ergebnisse der Messstellen sind für die Modau ebenfalls in Fließrichtung dargestellt (Abbildung 18). Jeder Standort bildet dabei die zusammengesetzte Konzentrationssumme ab.

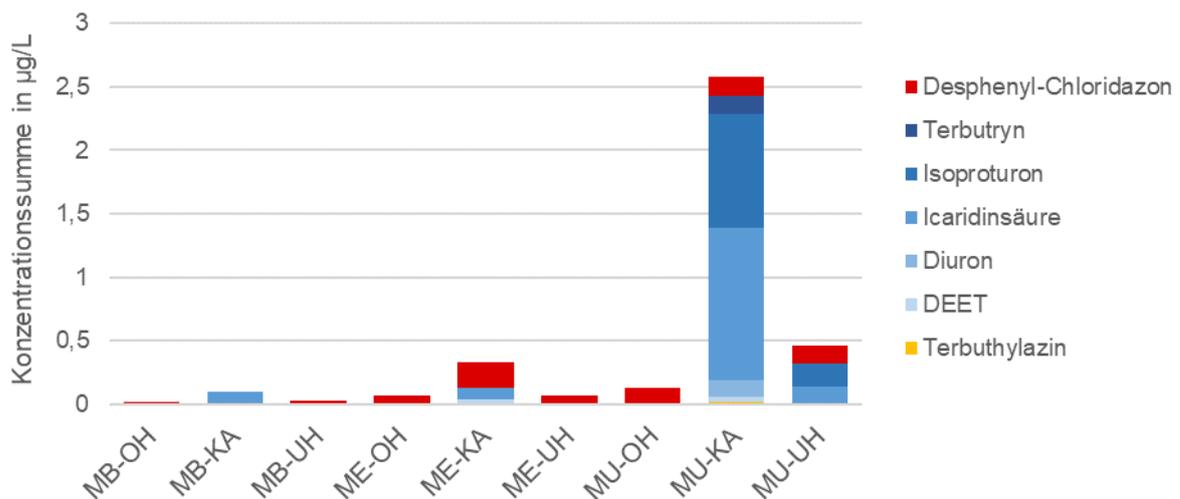


Abbildung 18: Messergebnisse der ersten Probennahme im Einzugsgebiet der Modau
Farben nach erlaubtem Einsatzfeld – gelb: PSM Landwirtschaft, blau: Biozid, rot: keine
MB: Modautal/ Brandau, ME: Modautal/ Ernsthofen, MU: Mühlthal/ Nieder-Ramstadt

Die oberste Messstelle der Modau ist in der ersten Kampagne für die betrachteten Pestizide nur durch Desphenyl-Chloridazon vorbelastet. Im Ablauf der beiden vorderen Kläranlagen befindet sich zudem Icaridinsäure und DEET. Unterhalb der Einleitung sind durch die Verdünnung beide Substanzen nicht mehr nachweisbar. Der Einfluss auf das Gewässer ist in diesem Fall somit durch die geringe Abwassermenge zu vernachlässigen. Die größere Kläranlage in Mühlthal/ Nieder-Ramstadt zeigt einen stärkeren Effekt. Neben Desphenyl-Chloridazon werden sechs Pestizide detektiert von denen zwei auch unterhalb am Gewässer auftreten. Besonders auffällig ist hier Isoproturon. Es ist mit 0,9 µg/L der zweithöchste Wert im Kläranlagenablauf. Es wird vermutet, dass der Stoffeintrag auf einen Indirekteinleiter zurückzuführen ist (siehe Kapitel 4.3.6). Die geringste bestimmbare Konzentration hat

Terbutylazin mit 0,02 µg/L. Dies ist der einzige Wirkstoff, der dem Agrarsektor zugeordnet werden kann. Biozide sind im Vergleich deutlich dominanter. Alle nachgewiesenen Substanzen werden hier nur durch Punktquellen eingetragen.

Bei der zweiten Probennahme liegen die Konzentrationssummen bis zu dreimal höher als bei der ersten. Sie sind in Abbildung 19 dargestellt. Die Erhöhung trifft im selben Maß für die Werte von Desphenyl-Chloridazon zu. Die Zunahme ist demnach hauptsächlich auf die gesunkene Verdünnung zurückzuführen. Der Einfluss der ersten beiden Kläranlagen ist erneut gering. Am Gewässer kann in diesem Abschnitt nur DEET mit Konzentrationen von 0,02 µg/L und 0,04 µg/L bestimmt werden. Die Modau ist damit bis zur Kläranlage Mühlthal/ Nieder-Ramstadt kaum mit Pestiziden belastet.

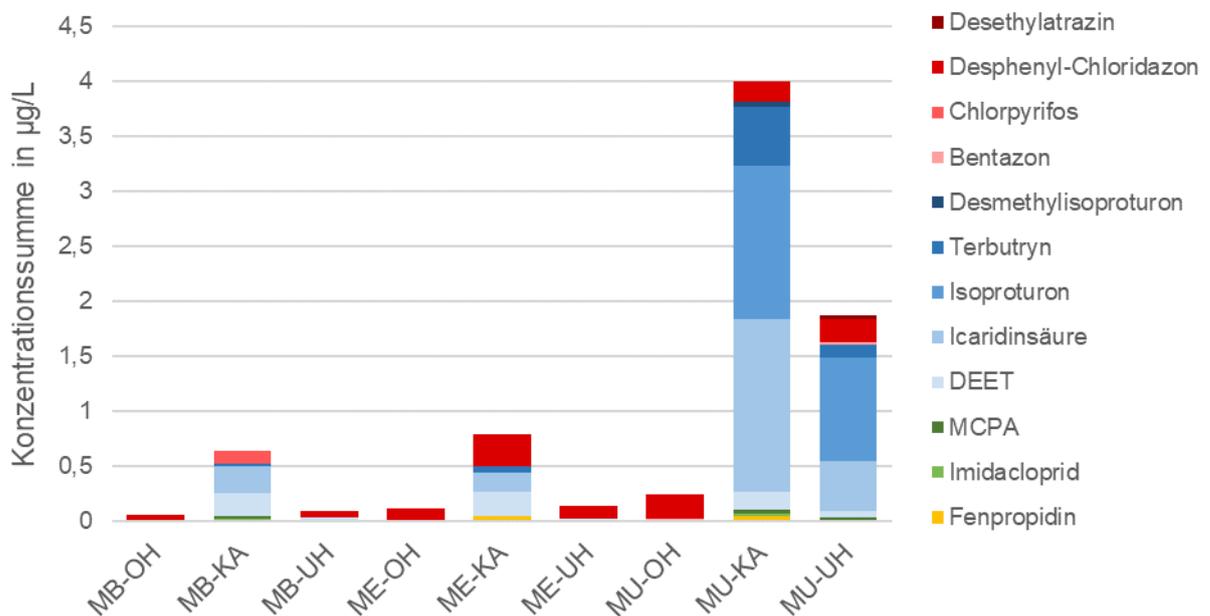


Abbildung 19: Messergebnisse der zweiten Probennahme im Einzugsgebiet der Modau
Farben nach erlaubtem Einsatzfeld – gelb: PSM Landwirtschaft, blau: Biozid, grün: mehrere Bereiche, rot: keine
MB: Modautal/ Brandau, ME: Modautal/ Ernhofen, MU: Mühlthal/ Nieder-Ramstadt

Insgesamt wurden in der Region 12 Substanzen nachgewiesen. Fenpropidin ist darunter die einzige, die nur landwirtschaftlich eingesetzt wird. Der Messwert von Isoproturon im Ablauf übersteigt mit 1,4 µg/L den der ersten Messkampagne. Diese Änderung liegt nicht im Bereich des Verdünnungseffekts. Es sind somit Schwankungen im Produktionsbetrieb des Herstellers anzunehmen, sofern dies die alleinige Quelle ist. Des Weiteren sind neben Desphenyl-Chloridazon noch drei weitere Stoffe aus der nicht mehr zugelassenen Kategorie vorhanden. Davon sind Chlorpyrifos und Bentazon dem Eintrag über Kläranlagen zuzuordnen. Diese Nachweise sind auf eine nicht erlaubte Anwendung oder unsachgemäße Entsorgung zurückzuführen. Geringe Konzentration von Desethylatrazin wie unterhalb der Anlage Mühlthal/ Nieder-Ramstadt könnten hingegen auch aus der Interaktion mit belastetem Grundwasser stammen (vgl. HLNUG, 2022c). Eindeutige diffuse Einträge aus einer aktuellen Anwendung

können auch in dieser Kampagne nicht aufgezeigt werden. Im Gesamtbild bleiben die Wirkstoffe von Biozidprodukten am präsentesten.

Die Situation an der Modau verändert sich durch die Niederschläge in der dritten Probenahme (Abbildung 20). Die Wassermenge und damit die Verdünnung steigt im Gewässer leicht an. Für die Konzentrationen von Desphenyl-Chloridazon zeigt sich im Mittel keine Veränderung zur zweiten Kampagne. Es werden 18 Wirkstoffe und Metaboliten nachgewiesen. Insgesamt erweitert sich also das Stoffspektrum. Die Anzahl der landwirtschaftlichen Substanzen steigt am stärksten. Des Weiteren sind auch Biozide vermehrt vertreten, die aus Baumaterialien ausgewaschen werden. Dazu zählen Diuron, Carbendazim und Isoproturon (WICKE ET AL., 2021).

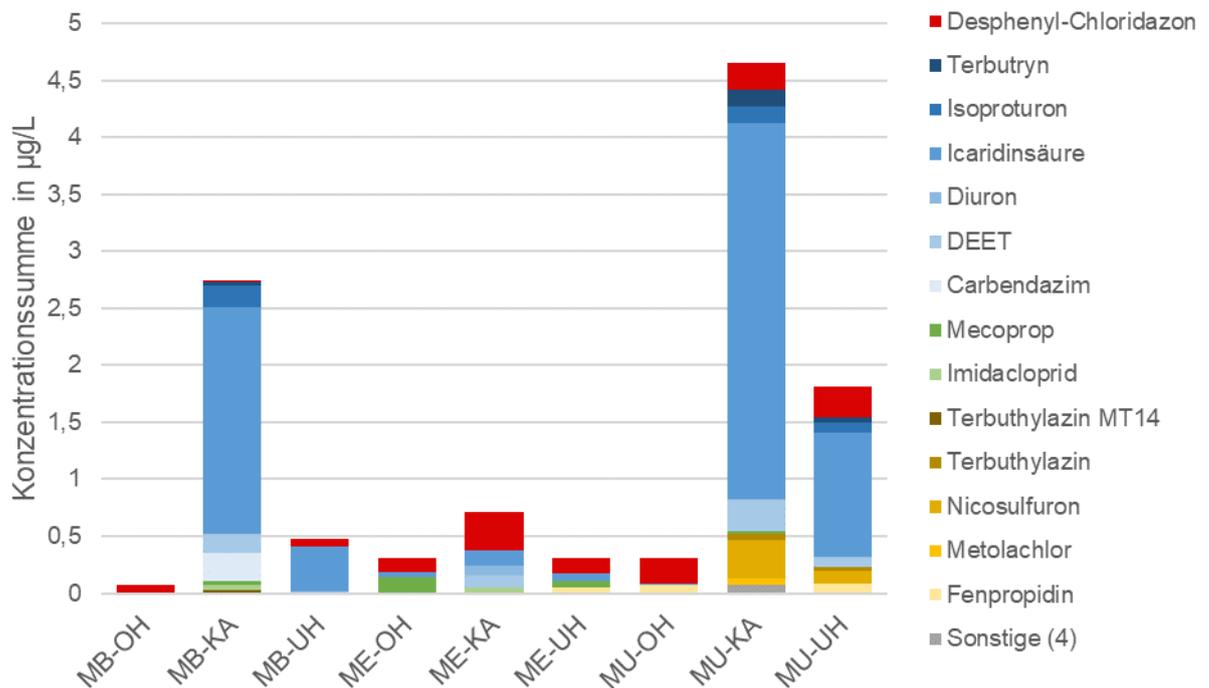


Abbildung 20: Messergebnisse der dritten Probenahme im Einzugsgebiet der Modau
 Farben nach erlaubtem Einsatzfeld – gelb: PSM Landwirtschaft, blau: Biozid, grün: mehrere Bereiche, rot: keine
 MB: Modautal/ Brandau, ME: Modautal/ Ernsthofen, MU: Mühlal/ Nieder-Ramstadt

Die ersten beiden Kläranlagen haben auch in diesem Fall einen geringen Einfluss. Obwohl die Anzahl der Stoffe und ihre Konzentrationen im Ablauf ansteigen, ist eine Belastung des Gewässers erst im späteren Verlauf sichtbar. Dabei spielen erstmalig auch diffuse Einträge eine Rolle. Oberhalb der Kläranlage Modautal/ Ernsthofen beginnen diese mit Mecoprop (0,14 µg/L). Unterhalb kommt auch Fenpropidin diffus hinzu (0,05 µg/L) und bleibt bis zum Ende des untersuchten Bereichs bestehen. Die Kläranlage Mühlal/ Nieder-Ramstadt enthält zum ersten Mal mehrere Pflanzenschutzmittel aus der Landwirtschaft. Die betreffenden Substanzen (Terbutylazin und Nicosulfuron) sind auch in anderen Regionen in der dritten Messung neu vertreten. In der Vergangenheit kamen die Maisherbizide ebenso häufig erst später im Anwendungszeitraum auf (siehe Kapitel 4.3.1). Demnach ist hier der Zeitpunkt entscheidend. Daraus folgt, dass die Kläranlage besonders durch Betriebe beeinflusst wird,

bei denen in diesem Jahr der Anbau von Mais im Fokus steht. Insgesamt ist in dieser Kampagne die Verteilung der Anwendungsbereiche ausgewogener. Aus allen Kategorien sind Wirkstoffe vorhanden. Der punktuelle Pfad ist trotz einzelner diffuser Einträge weiterhin am relevantesten.

Die Kläranlage Modautal/ Brandau ist in der vierten Messkampagne nicht mehr vertreten, wie bereits in Kapitel 4.2 erläutert wurde. Abbildung 21 zeigt daher nur die übrigen beiden Standorte. Die Wassermenge in der Modau und in den Anlagen erreicht hier ihr Minimum. Somit ist die Verdünnung der Wirkstoffe gering. Insgesamt werden 11 Substanzen bestimmt, von denen nur eine eindeutig der Landwirtschaft zuzuordnen ist. Die Region zeigt mit dieser Zusammensetzung wieder einen vergleichbaren Zustand wie in den ersten zwei Probenahmen, die von Bioziden dominiert waren. Der zwischenzeitliche Anstieg der landwirtschaftlichen Pflanzenschutzmittel durch Terbutylazin und Nicosulfuron hält nicht an. Beide werden nur einmal jährlich angewendet, was ihr punktuelleres Auftreten erklärt.

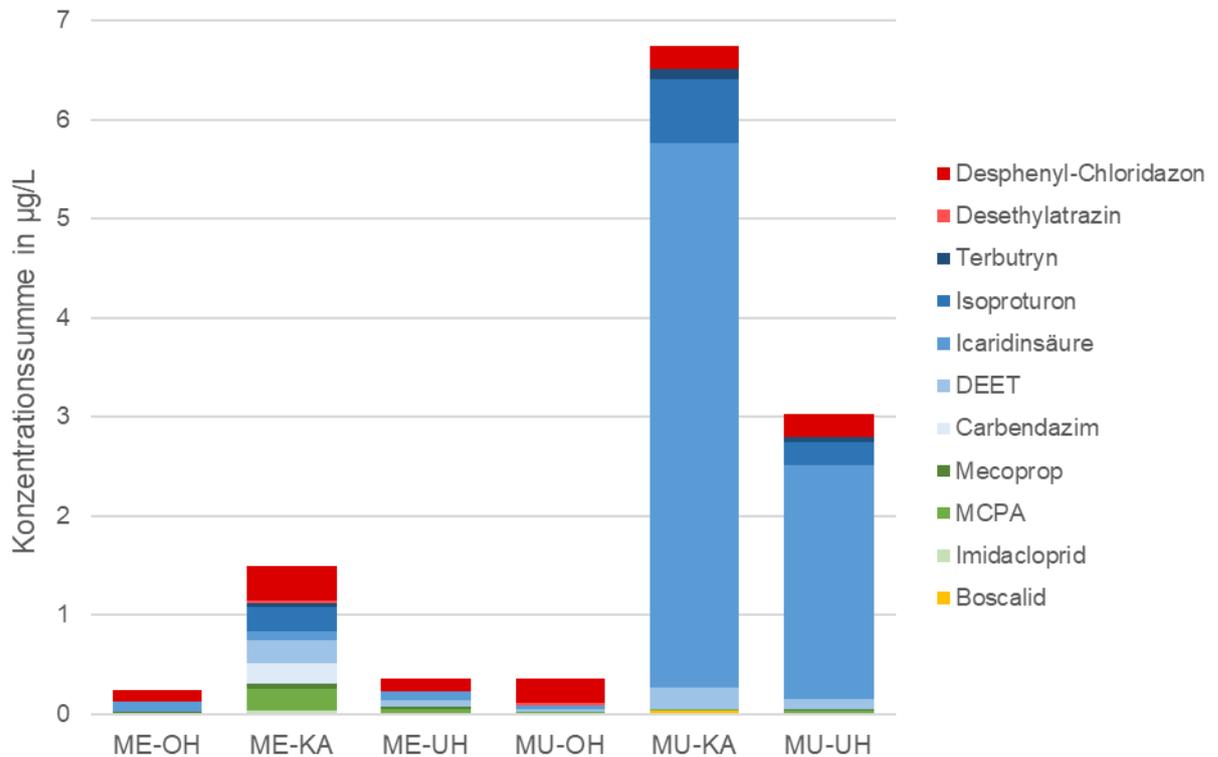


Abbildung 21: Messergebnisse der vierten Probenahme im Einzugsgebiet der Modau
 Farben nach erlaubtem Einsatzfeld – gelb: PSM Landwirtschaft, blau: Biozid, grün: mehrere Bereiche, rot: keine
 ME: Modautal/ Ernsthofen, MU: Mühlthal/ Nieder-Ramstadt

Die vierte Messkampagne zeigt einige Auffälligkeiten. Carbendazim und Isoproturon sind an der Kläranlage Modautal/ Ernsthofen präsent, was bisher nur in der dritten Kampagne der Fall war. Im Gegensatz zu dieser trat hier am Vortag nur sehr geringer Niederschlag (< 1 mm) auf. Es sind drei Szenarien denkbar. Das Regenwasser könnte über Dächer ins Kanalnetz gelangt sein und die Stoffe aus Dachfarben lösen und transportieren. Bei diesem Pfad sind bereits solche geringen Mengen ausreichend (MENGE, 2005). Des Weiteren sind Sanierungsarbeiten

und die damit verbundene Reinigung von Materialien eine mögliche Quelle. Zuletzt könnten auch unsachgemäße Restentleerungen von Farbdosen in Privathaushalten die Substanzen eintragen. Die erste Möglichkeit wird in Kapitel 4.5.1 näher diskutiert. Unabhängig vom Ursprung lässt sich der Pfad klar zuordnen. Es finden für alle Pestizide erkennbare Einträge über Kläranlagen statt. Die erste Messstelle zeigt eine geringe Vorbelastung, die aus der nicht betrachteten Anlage Modautal/ Brandau oder aus diffusen Quellen stammen kann. Das Gesamtbild der bisherigen Kampagnen findet sich auch in den letzten Daten wieder.

Von den UQN-Überschreitungen aus dem Jahr 2019 werden in dieser Untersuchung Terbutryn und Carbendazim nachgewiesen. Cybutryn ist nicht im Stoffspektrum vertreten. Da es sich um einen hohen Einzelwert handelte (siehe Anhang D), könnte er damals durch eine unzulässige Entsorgung oder einmalige Anwendung verursacht worden sein. Die Überschreitung von Carbendazim wurde 2019 drei Tage nach einem Niederschlagsereignis gemessen. Ob dabei Mischwasser noch eine Rolle gespielt hat, lässt sich nicht mehr feststellen. Die regelmäßigen Nachweise von Terbutryn sind weiterhin konstant präsent und klar dem Kläranlagenablauf zuzuordnen. Der entscheidende Eintragspfad für Pestizide läuft in diesem Gebiet allgemein über Punktquellen. Dabei sind die Anlagen der Größenklasse 2 deutlich weniger relevant als die der Größenklasse 4. Die Einleitung in Mühlthal/ Nieder-Ramstadt hat somit an der oberen Modau den größten Einfluss. Hier werden vorwiegend Biozide eingetragen. Im Verhältnis zur Ausbaugröße ist die Anlage an wenige landwirtschaftliche Betriebe angeschlossen (siehe Kapitel 4.1). Das gezeigte Stoffspektrum stimmt daher mit dem städtischeren Einzugsgebiet überein. Diffuse Quellen zeigen sich in dieser Untersuchungsreihe sehr vereinzelt und nur bei Niederschlag. Sie sind somit für Trockenwetter im betrachteten Gebiet der oberen Modau als wenig relevant zu beurteilen. Der Abschnitt bis zur repräsentativen Messstelle des Wasserkörpers (ca. 6 km) kann allerdings nicht bewertet werden.

4.4.3 Halbmaasgraben

Die hydraulische Situation am Halbmaasgraben deutet bereits auf einen sehr hohen Abwasseranteil hin. Die Messergebnisse der ersten Messreihe zeigen in Abbildung 22 ein vollständig identisches Stoffspektrum zum Kläranlagenablauf und eine geringe Verdünnung. Dies unterstützt erneut die Annahme, dass der Graben weitgehend durch die Einleitstelle gespeist wird.

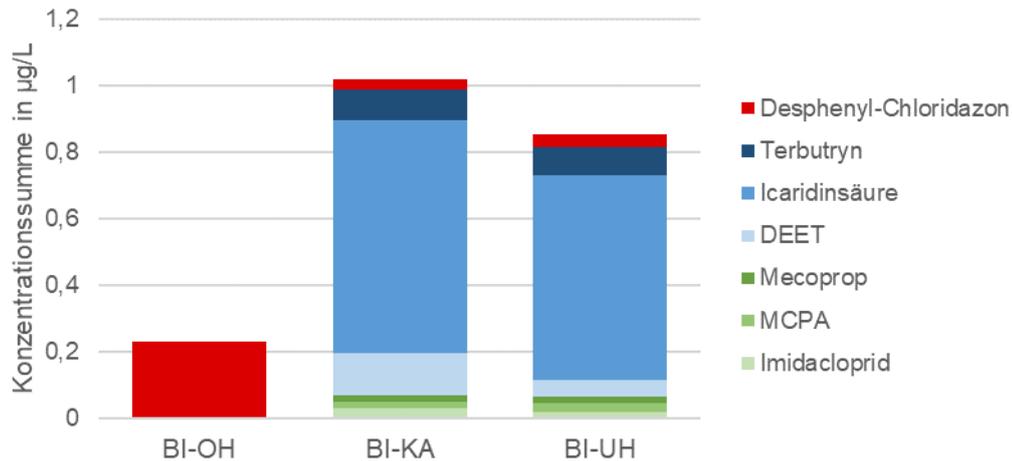


Abbildung 22: Messergebnisse der ersten Probennahme am Halbmaasgraben
Farben nach erlaubtem Einsatzfeld – blau: Biozid, grün: mehrere Bereiche, rot: keine

Vor der Kläranlage ist nur Desphenyl-Chloridazon nachweisbar. Danach sind insgesamt sechs Pestizide präsent. Davon werden drei nur im urbanen Bereich und drei zusätzlich auch in der Landwirtschaft angewendet. Icaridinsäure ist mit $0,62 \mu\text{g/L}$ der deutliche Maximalwert. In dieser Messreihe zeigen sich keine diffusen Einträge. In Bezug auf die Anwendung sind Biozide am dominantesten.

In der zweiten Messreihe wurde aufgrund der lokalen Gegebenheiten auf eine Probe oberhalb verzichtet. Die Befunde erhöhen sich auf 17 Pestizide und Metaboliten (Abbildung 23). Diese verteilen sich gleichmäßig auf die verschiedenen Einsatzgebiete. Die Konzentrationssumme hat sich etwa vervierfacht. Der Wert für Desphenyl-Chloridazon liegt hingegen nur doppelt so hoch. Damit ist die gestiegene Belastung nicht nur durch die Trockenheit zu begründen. Sie ist aus einem Zuwachs bei Icaridinsäure und zusätzliche Einträge neuer Substanzen erklärbar. Zwei davon sind nicht einzeln aufgeführt (Sonstige). Die Substanz Fenpropidin ist als einzige unterhalb der Kläranlage, aber nicht im Ablauf bestimmt worden. Sie liegt mit $0,06 \mu\text{g/L}$ knapp oberhalb der BG. Hier kommen zwei Szenarien in Betracht. Es kann ein diffuser Eintrag auf der Fließstecke vom Ablauf bis zur Messstelle erfolgt sein. Alternativ ist der Stoff in der 24 h-Mischprobe der Kläranlage verdünnter und somit nicht mehr nachweisbar. In der zweiten Kampagne bleibt der punktuelle Eintrag insgesamt entscheidend. Der Einfluss von landwirtschaftlichen Wirkstoffen nimmt zu.

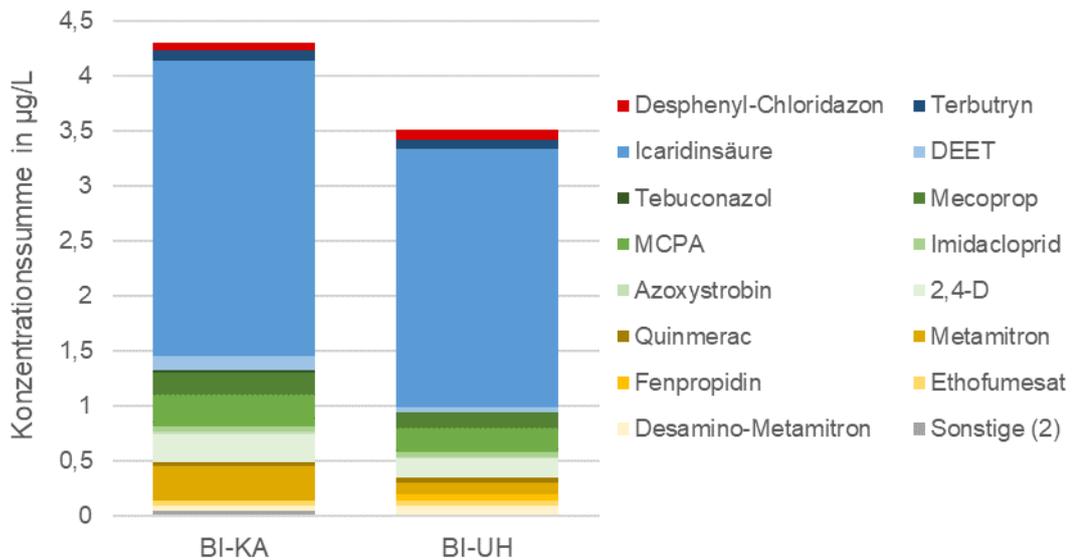


Abbildung 23: Messergebnisse der zweiten Probennahme am Halbmaasgraben
 Farben nach erlaubtem Einsatzfeld – gelb: PSM Landwirtschaft, blau: Biozid, grün: mehrere Bereiche, rot: keine

Die dritte Probennahme zeigt eine leichte Veränderung in der Anzahl der Stoffe. Sie steigt auf insgesamt 21 Substanzen, von denen 8 eindeutig der Landwirtschaft zugeordnet werden können. Der andere Teil setzt sich aus 6 Bioziden, 5 Substanzen mit mehreren Einsatzfeldern und 2 ohne aktuelle Zulassung zusammen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 24 dargestellt.

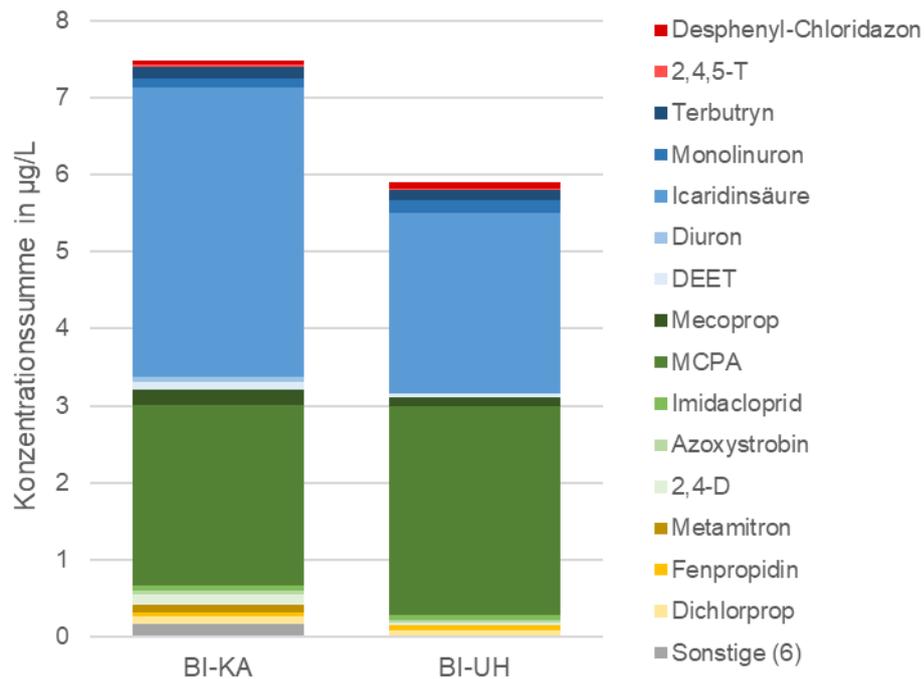


Abbildung 24: Messergebnisse der dritten Probennahme am Halbmaasgraben
 Farben nach erlaubtem Einsatzfeld – gelb: PSM Landwirtschaft, blau: Biozid, grün: mehrere Bereiche, rot: keine

Die Verdünnung ist durch das Regenwasser erhöht. Der Messwert von Desphenyl-Chloridazon sinkt daher im Vergleich zur zweiten Probennahme. Die Konzentrationssumme steigt im Ablauf auf über 7 µg/L an. Sie ist durch Icaridinsäure und MCPA dominiert. Während Icaridinsäure bereits in der vorherigen Kampagne in dieser Größenordnung lag, hat sich der Wert von MCPA etwa verzehnfacht. Somit sorgt das Niederschlagsereignis für einen starken

Anstieg dieses Wirkstoffs im Kanalsystem und einen hohen punktuellen Eintrag. Als Quelle kommen Bitumenbahnen oder Rückstände auf befestigten Flächen in Frage (ALTMAYER ET AL., 2003; WICKE ET AL., 2021). Des Weiteren ist Diuron neu vertreten, welches häufig bei Niederschlag aus Baumaterialien freigesetzt wird (WICKE ET AL., 2021). Alle Wirkstoffe, die unterhalb der Kläranlage gemessen werden, sind ebenso im Ablauf vertreten. Demnach ist dies nach wie vor der relevante Eintragspfad. Auf den 800 m Fließstrecke bis zur unteren Messstelle findet auch bei Niederschlag kein nachweisbarer diffuser Eintrag statt.

Die Gesamtbelastung sinkt in der vierten Messreihe deutlich (Abbildung 25). Insgesamt werden 14 Substanzen oberhalb der BG nachgewiesen. Die landwirtschaftlichen Wirkstoffe gehen am stärksten zurück, was das Ende des Anwendungszeitraums markiert. Bei den anderen Einsatzfeldern bleibt das Spektrum der zugelassenen Stoffe identisch zur dritten Probennahme.

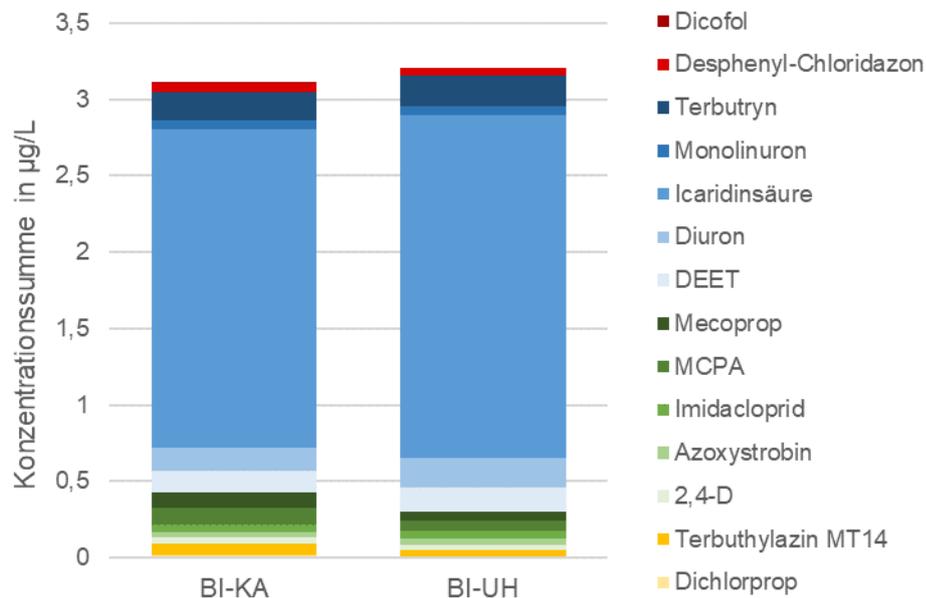


Abbildung 25: Messergebnisse der vierten Probennahme am Halbmaasgraben
 Farben nach erlaubtem Einsatzfeld – gelb: PSM Landwirtschaft, blau: Biozid, grün: mehrere Bereiche, rot: keine

Die Konzentrationen liegen in der Summe ebenfalls wieder niedriger. Dies ist vor allem auf den Wert von MCPA zurückzuführen, der durch das Regenereignis stark angestiegen war. Er entspricht nun wieder dem Niveau bei Trockenwetter. Im Gegensatz dazu ist Diuron weiterhin vertreten. Der Wirkstoff kann in Dachfarben und damit auf Ziegeln vorhanden sein, wo bereits Mengen von 0,3 mm abfließen (MENGE, 2005). MCPA in Bitumenbahnen befindet sich hingegen vorwiegend auf Flachdächern (WICKE ET AL., 2021). Das Abflussverhalten unterscheidet sich demnach. Bei Bitumenbahnen auf Flächen mit geringer Neigung sind Beregnungsmengen von 1 mm nicht abflusswirksam (BURKHARDT ET AL., 2009). Zudem ist bei MCPA unklar, ob die Erhöhung von Anwendungen als Biozid oder im Pflanzenschutz verursacht wurde. Somit könnte sich die geringe Regenmenge am Vortag der Probennahme nur auf den speziellen Fall von Diuron ausgewirkt haben. Alternativ sind Emissionen durch

Sanierungsarbeiten oder Entsorgungen im häuslichen Bereich denkbar. Insgesamt sind beide Messstellen in ihrem Ergebnis fast identisch. Der bisher bestehende Eindruck des Gebiets bestätigt sich somit erneut.

Am Halbmaasgraben sind die Stoffeinträge sehr deutlich auf den Kläranlagenablauf zurückzuführen. Aus dem sonstigen Einzugsgebiet findet bis zu dieser Stelle kein Zufluss von Wasser statt, das Schadstoffe aus den oberen Bereichen transportieren könnte. Die gemessenen Konzentrationen im Ablauf gehören in dieser Untersuchung zudem zu den höchsten. Durch den hohen Abwasseranteil findet bei Trockenwetter nahezu keine Verdünnung im Graben statt. Die Messstelle dieser Untersuchung ist ab der zweiten Kampagne identisch mit der repräsentativen Messstelle des OWK. Damit sind auch die UQN-Überschreitungen aus dem Jahr 2019 mit hoher Sicherheit auf diese Punktquelle zurückzuführen (siehe Anhang D). Triclosan ist hier als einziger der Wirkstoffe nicht relevant. Terbutryn liegt hingegen in allen Messreihen über der BG. Hierfür ist nicht der hohe Anteil der Landwirtschaft ausschlaggebend. Die breite Präsenz über das ganze Jahr 2019 und die urbanen Einsatzfelder zeigen dies. Mecoprop und Imidacloprid waren ebenso über den Anwendungszeitraum von Pflanzenschutzmitteln hinaus bestimmbar. Somit können auch in diesem Fall nicht nur Produkte der Landwirtschaft ursächlich sein. Im Einzugsgebiet der Kläranlage Biblis befindet sich ein Golfplatz. Auf solchen Anlagen wird Mecoprop häufig zur Unkrautbekämpfung auf dem Rasen eingesetzt (TAUCHNITZ ET AL., 2020). Einträge aus Baumaterialien können ebenso auftreten (WICKE ET AL., 2021). Für Imidacloprid wird sich die Situation verdeutlichen, wenn die aktuelle Aufbrauchfrist endet und der Wirkstoff ab nächstem Jahr nur noch als Biozid eingesetzt werden darf. In der Umgebung des Halbmaasgrabens werden Belastungen von Fließgewässern verstärkt ins Grundwasser weitergegeben (siehe Kapitel 3.2). Somit ist denkbar, dass punktuelle Einträge aus Kläranlagen ebenfalls zur erhöhten Pestizidbelastung im Grundwasser des hessischen Rieds beitragen.

4.5 Diskussion der Eintragspfade

4.5.1 Eintrag über die Kläranlagen

Der Eintrag von Bioziden konnte nahezu ausschließlich auf Kläranlagenabläufe zurückgeführt werden. Die Substanzen haben ihren Ursprung bei Trockenwetter somit in häuslichem und industriellem Abwasser. Darunter fallen auch prioritäre Stoffe wie Terbutryn oder Isoproturon, die bereits Bestandteil der OGeV sind. Diese Erkenntnisse stimmen mit mehreren Studien überein, die Punktquellen als Haupteintragungspfad für Biozide identifizieren (SINGER ET AL., 2010; BOLLMANN ET AL., 2014; MUNZ ET AL., 2017). Bei Niederschlägen erweiterte sich das Stoffspektrum auf Wirkstoffe in Baumaterialien. Sie waren ebenso in den Abläufen der Kläranlagen vertreten. Dieser weitere Beitrag zu punktuellen Einträgen wurde ebenfalls bereits in anderen Untersuchungen gezeigt (PAIJENS ET AL., 2020; WICKE ET AL., 2021). Zudem können auch sehr geringe Regenmengen zu relevanten Konzentrationen im Gewässer führen. Dies hängt mit der Auswaschkinetik der Stoffe zusammen. Sie werden vorwiegend zu Beginn gelöst und reduzieren sich über die Dauer des Regens. Eine längere Zeitspanne führt somit eher zur weiteren Verdünnung, sodass gerade kurze Regenereignisse kritisch sein können (MENGE, 2005). Dieser Effekt könnte die nachgewiesenen Biozide in der vierten Messkampagne erklären. Insbesondere von Dächern fließen auch kleine Wassermengen dem Mischsystem zu. Es ist zu erwarten, dass sich solche Situationen in ganz Hessen zeigen. Somit gelangen ökotoxische Wirkstoffe ganzjährig auf diesem Pfad in die Umwelt. Direkt nach Bau- oder Sanierungsarbeiten sind die Auswirkungen am größten. In einem Neubaugebiet Berlins zeigten sich über 1,5 Jahre kumulierte Diuron-Emissionen von 4 mg/m² bezogen auf die behandelte Fassadenfläche. Die Konzentration des Regenkanals lag im Median bei 0,5 µg/L (WICKE ET AL., 2021). Im regulären Monitoring werden Niederschläge nicht gezielt beprobt und daher nur durch Zufall erfasst. Es ist somit zu erwarten, dass die tatsächliche Biozidbelastung hessischer Gewässer höher ist, als bisher angenommen wird.

In Bezug auf Pflanzenschutzmittel sind die Ergebnisse separat zu bewerten. Die Hypothese, dass Kläranlagen keinen relevanten Eintragungspfad mehr darstellen, kann widerlegt werden. Vergangene Untersuchungen kamen hierbei zu verschiedenen Aussagen (siehe Kapitel 2.3.2). Die Randbedingungen variierten dabei stark. In dieser Arbeit zeigten sich ebenfalls Unterschiede zwischen Standorten, Zeitpunkten und Substanzen. Damit beeinflusst die Region, die allgemeine Methodik in Bezug auf Probenahme und Analytik und das betrachtete Stoffspektrum die Ergebnisse maßgeblich. Eine Übertragbarkeit ist demnach besonders schwierig. Dies beschreibt auch Blarr (2008) mit einer deutschlandweiten Studie. Als wesentliche Einflussfaktoren für punktuelle Einträge aus landwirtschaftlicher Herkunft werden hier die Sorgfalt beim Arbeiten mit Applikationsgeräten und der Versiegelungsgrad des Waschplatzes identifiziert. Beides ist kaum messbar oder vorhersagbar. Das klare Ergebnis bleibt aber, dass Kläranlagen für Maßnahmen zur Emissionsminderung von Pestiziden nicht

grundsätzlich unberücksichtigt bleiben dürfen. Bei lokalen Belastungen können sie den entscheidenden Pfad darstellen. Die betroffenen Standorte zu identifizieren ist weiterhin herausfordernd. In dieser Untersuchung ist die Situation auch innerhalb eines Wasserkörpers sehr unterschiedlich. Damit ist die Auswertung von Landnutzungsdaten auf dieser Ebene unzureichend, um Gefährdungen zu identifizieren. Andere Studien zeigten eine Abhängigkeit zwischen der prozentualen Ackerfläche und Pflanzenschutzmitteln im Gewässer. Diese beziehen sich allerdings jeweils ausschließlich auf diffuse Einträge. Bei Wittmer et al. (2010) und Liess et al. (2022) wurden landwirtschaftlich geprägte Gewässer ohne Kläranlagen untersucht. Munz et al. (2017) bezieht hingegen auch Kläranlagen ein. Ein signifikanter Zusammenhang zwischen Landnutzung und Konzentrationen konnte dort jedoch nur für Messstellen oberhalb von Einleitstellen festgestellt werden. Wird die Eintragsituation an einem Gewässer von Punktquellen dominiert, müssen demnach andere Kriterien zur Charakterisierung eingebunden werden. Sie können bei starker Ausprägung die anderen Pfade überlagern. Eine Möglichkeit hierfür ist die Korrelation der eingetragenen Fracht durch die Kläranlage zu den angeschlossenen landwirtschaftlichen Betrieben (Abbildung 26). Eine höhere Anzahl steigert dabei die Wahrscheinlichkeit, dass es auf Höfen zu bewussten oder unbewussten Einträgen kommt. Es wird hier nur die Anwendung und damit die Situation bei Trockenwetter betrachtet. Vertikal übereinanderliegende Punkte gehören zu einer Kläranlage und entsprechend zu einer Anzahl an Betrieben im zugehörigen Einzugsgebiet. Dieser Anzahl sind die Frachten von verschiedenen Wirkstoffgruppen im Ablauf zugeordnet. Sie sind anknüpfend an die bisherige Kategorisierung eingeteilt und beziehen sich auf die Zulassung, die ausschließlich für die Landwirtschaft (gelb) oder zusätzlich für den städtischen Einsatz (grün) bestehen kann. Des Weiteren sind aktuell nicht mehr erlaubte Pflanzenschutzmittel als eigener Anteil vorhanden (rot). Die Summe aller Substanzen ergibt die Gesamtfracht (grau).

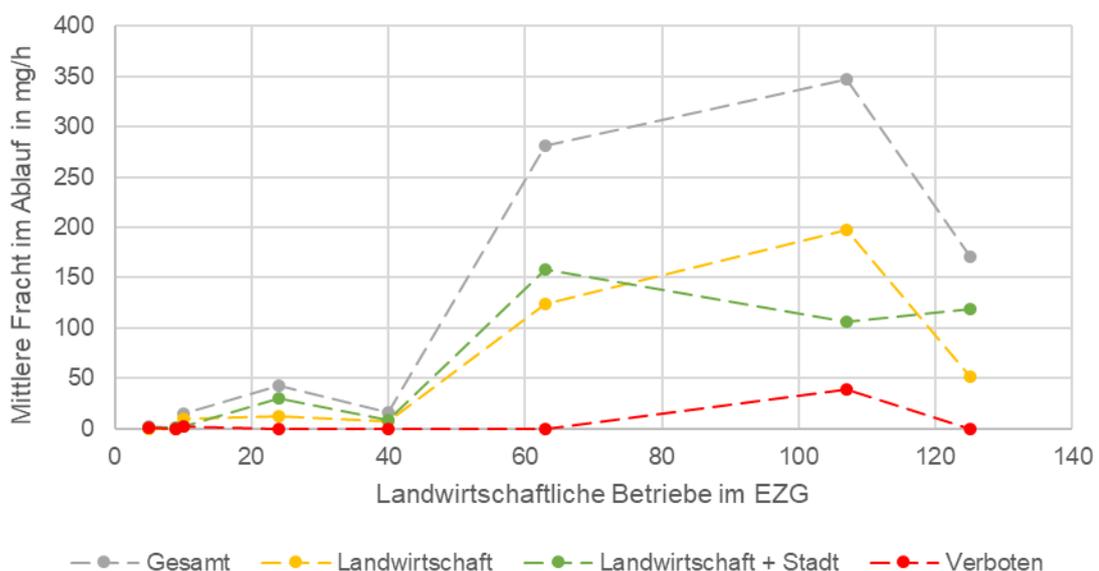


Abbildung 26: Fracht der PSM im Kläranlagenablauf in Abhängigkeit zu landwirtschaftlichen Betrieben
 Farben der Legende nach Einsatzbereichen, in denen eine Zulassung besteht
 Daten aus PN 1, 2 und 4: ausgenommen Biozide und Desphenyl-Chloridazon

Es zeigt sich, dass die eingetragene Fracht in der Tendenz mit der Anzahl an landwirtschaftlichen Betrieben zusammenhängt. Bis zu 40 Betriebe führen hier zu Gesamtwerten von maximal 42 mg/h. Ab einer Anzahl von 60 liegen die Mengen insgesamt höher. Ein weiter steigender Trend kann nicht beobachtet werden. Bei der letzten Kläranlage mit 125 Betrieben kommt es wieder zu einem Rückgang. Solche Abweichungen können mit dem individuellen Verhalten im Pflanzenschutz begründet werden (BLARR, 2008). Des Weiteren ist auffällig, dass auch die Pestizide mit mehreren Zulassungen einen ähnlichen Verlauf zeigen. Dies deutet darauf hin, dass ein erheblicher Anteil der Wirkstoffe bei Trockenwetter dennoch aus Anwendungen der Landwirtschaft stammen könnte. Diese Erkenntnisse bieten einen ersten Anhaltspunkt, um potenzielle Belastungen durch Kläranlagen zu identifizieren. Sie müssten in einem nächsten Schritt durch weitere Proben in ganz Hessen validiert werden. Für eine allgemeine Übertragung ist die Stichprobengröße von acht Kläranlagen zu gering. Darüber hinaus wäre für eine präventive Gefährdungsbeurteilung auch der Abwasseranteil entscheidend. Er bestimmt die resultierende Konzentration aus der Fracht im Gewässer und damit das Risikopotenzial für Organismen. Eine Kombination beider Aspekte kann zukünftig ein nutzbares Kriterium bilden.

Die dargestellte Situation verdeutlicht eine unzureichende Vermeidung von punktuellen Einträgen bei Trockenwetter. Es bleiben zwei Möglichkeiten, die dies verursachen. Entweder sind die bisher getroffenen Maßnahmen in ihrer Art oder ihrem Umfang mangelhaft oder sie werden nicht ausreichend konsequent umgesetzt. Diese Frage soll im Folgenden kurz diskutiert werden. Es können beim Eintrag über Hofabläufe schon geringe Mengen der Spritzflüssigkeit ausreichen, um einen Effekt zu erzeugen. Dies zeigt ein Beispiel der Anwendung eines Pflanzenschutzmittels mit Mecoprop in einer üblichen Konzentration von 5 g/L. Hier genügen bereits 20 mL, um in 5.000 m³ die BG von 0,02 µg/L zu erreichen. Dieses Volumen entspricht etwa der Tageswassermenge bei Trockenwetter in den größeren Kläranlagen dieser Untersuchung. Geringe Pestizidmengen in dieser Größenordnung können durch verschiedene Arbeitsschritte verursacht werden. Es ist nicht nur die Reinigung der Geräte denkbar. Ebenso müssen die Außenreinigung des Traktors, das Befüllen des Applikationsgeräts oder Instandhaltungsarbeiten berücksichtigt werden. Hier können unbeabsichtigte Einträge auch ohne fahrlässiges Handeln entstehen, die etwa 1 bis 2 g PSM pro Feldspritze und Wirtschaftsjahr begründen können (BLARR, 2008). Dieses Beispiel berücksichtigt nicht die Abbauleistung in den Kläranlagen, die jedoch bei den meisten Substanzen gering ist. Für Mecoprop liegt sie zum Beispiel bei etwa 25 % (MARGOT ET AL., 2015). Der reale Zusammenhang zwischen Eintragsmenge und Ablaufkonzentration ist dennoch stoffspezifisch. In Groß-Umstadt wurden insgesamt die meisten landwirtschaftlichen Pestizide gemessen. An den Messtagen der Kampagnen 1, 2 und 4 gab es hier in Summe eine eingetragene Fracht von 14,25 g. Im Einzugsgebiet befinden sich 107 Betriebe. In den Untersuchungen von Blarr (2008) lag die Anzahl von Feldspritzen pro Betrieb bei 0,45 bis 1,29.

Bei einer vergleichbaren Situation ergäbe das für Groß-Umstadt maximale Einträge von 276 g PSM pro Wirtschaftsjahr aus den genannten Quellen. Diese Menge wäre nach den ermittelten Größen (14,25 g/ 3 d) nach 58 Tagen erreicht. Nimmt man auch Pestizide hinzu, die neben der Landwirtschaft weitere Zulassungen haben, so reduziert sich dies auf 38 Tage. Das ergibt sich aus dem gemessenen Eintrag von 21,9 g an den drei Messtagen. Bereits die Anwendungszeit im Frühjahr (April bis Juni) ist mit etwa 90 Tagen deutlich länger. Im ganzen Wirtschaftsjahr werden an diesem Standort somit vermutlich Frachten von weit mehr als 276 g eingetragen. Dieser Ansatz kann nur als Abschätzung betrachtet werden. Er gibt jedoch Hinweise darauf, dass die Messwerte auch aus aktiven Reinigungsarbeiten auf den Höfen resultieren. Andere Arbeitsschritte sollten die Höhe der gemessenen Frachten nicht allein verursachen.

Das untersuchte Niederschlagsereignis führte bei Pflanzenschutzmitteln aus der Landwirtschaft nicht zu einer allgemeinen Erhöhung der Konzentrationen im Kläranlagenablauf. Einzelne Substanzen erreichten hingegen sehr hohe Werte. Gründe hierfür können entstandene Ablagerungen auf Wegen oder Höfen sein, die mit dem Regen ins Kanalnetz gespült wurden (ALTMAYER ET AL., 2003). Dabei handelt es sich in den erfassten Daten um wenige Fälle, die aus dem Gesamtbild hervortreten.

4.5.2 Diffuse Einträge

In dieser Untersuchung konnten ebenso diffuse Einträge nachgewiesen werden. Sie waren nur für Wirkstoffe relevant, die (unter anderem) landwirtschaftlich eingesetzt werden. Für Biozide spielt dieser Pfad keine Rolle.

In der Literatur werden deutlich höhere diffuse Einträge von Pflanzenschutzmitteln bei Niederschlagsereignissen beschrieben. Hierbei handelt es sich um Starkregen von mindestens 10 mm pro Tag. Erst in diesem Bereich wird ein relevanter Oberflächenabfluss erwartet (LIESS ET AL., 2022). Ein Ereignis dieser Intensität war im Untersuchungszeitraum nicht vertreten und ist daher kein Bestandteil der Arbeit. Die dritte Messkampagne bei Regen < 10 mm zeigte nur vereinzelt neue diffuse Einträge. Ein allgemeiner Anstieg konnte nicht beobachtet werden. Dies bestätigt für die betrachteten Einzugsgebiete, dass moderate Niederschlagsmengen nicht zu hohen Abflüssen von den Feldern führen und somit an dieser Stelle kein dominierender Pfad entsteht.

4.6 Toxic Units

Die bisherigen Auswertungen zeigen, dass Stoffeinträge über Kläranlagen stattfinden. Wie bedeutend diese Einträge sind, wird im Folgenden bewertet. Die berechneten TU-Werte sind in Abbildung 27 ab einem Ergebnis von -6 dargestellt. Daraus werden neue Zusammenhänge deutlich.

Für die ökotoxikologische Relevanz ist nicht die höchste Konzentration ausschlaggebend. Zu den kritischsten Substanzen dieser Untersuchung zählen solche, die in der Größenordnung der BG gemessen wurden. Imidacloprid liegt mit einem Maximalwert von $0,06 \mu\text{g/L}$ auf dem ersten Platz bei den TU. Zudem gewinnen Substanzen an Bedeutung, die auf Basis der reinen Messwerte nicht auffällig erschienen. Dazu gehören besonders Pirimicarb (Fungizid), Prosulfocarb (Herbizid) und Fenpropidin (Fungizid). Trotz niedriger Einzelwerte gehören sie in diesem Kontext zu den 10 wichtigsten Wirkstoffen. Alle sind aktuell im Pflanzenschutz für berufliche Anwender zugelassen. Dies zeigt, dass die Analytik für Spurenstoffe im unteren Messbereich entscheidend ist und die Weiterentwicklung der analytischen Technologien nach wie vor Bedeutung hat. Des Weiteren ist somit nicht primär die Senkung von Pestizidmengen entscheidend. Das Potenzial zur Schädigung von Nicht-Zielorganismen sollte hingegen der vorrangige Ansatzpunkt sein. Mögliche Maßnahmen werden in Kapitel 4.7 näher betrachtet.

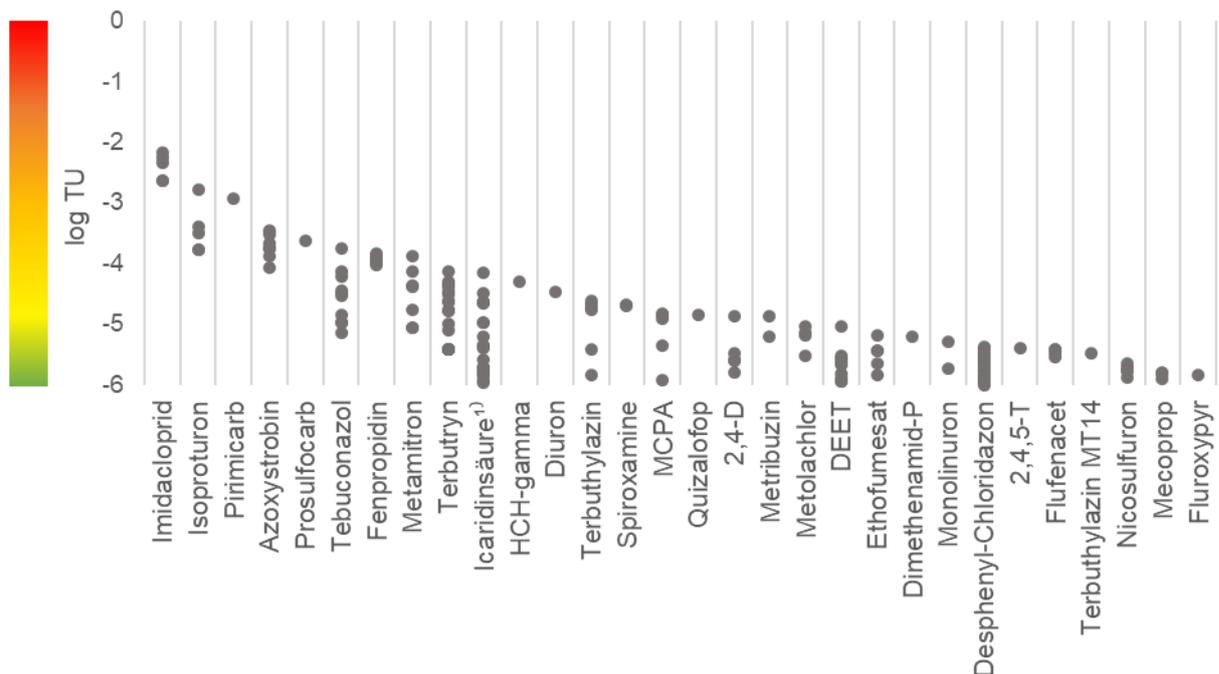


Abbildung 27: Toxic Units der Messergebnisse nach Substanzen auf Basis von LC_{50} für *Daphnia magna*
¹⁾ aus LC_{50} für Icaridin, vergleichbare Toxizität wird angenommen (ECHA, 2019)

Es muss beachtet werden, dass hier für eine einheitliche Betrachtung *Daphnia magna* als Modellorganismus ausgewählt wurde. Dies ist nicht für alle Substanzen die sensitivste Spezies. Insbesondere für Herbizide kann die Bewertung auf Basis anderer Organismen zu höheren Toxizitätswerten führen. Die Ergebnisse von Nicosulfuron liegen für *Daphnia magna*

beispielsweise im moderaten Bereich. Für Photoautotrophe ist der LC_{50} hingegen mit $2 \mu\text{g/L}$ angegeben (LEWIS ET AL., 2016). Das entspricht einem $\log TU$ von -1 beim Konzentrationsmaximum dieser Untersuchung. Darüber hinaus kann die chronische Toxizität ebenso von der akuten abweichen (ROHR ET AL., 2016). Da hier nur Einzelwerte gemessen wurden, ist eine chronische Betrachtung kein Teil der Auswertung. Die Einordnung einer Substanz auf Basis der dargestellten Ergebnisse gilt somit nur unter den gegebenen Rahmenbedingungen der Methodik. Für eine übergeordnete Folgerung der stoffbezogenen Ökotoxizität ist sie nicht hinreichend.

Insgesamt werden in einigen Fällen Konzentrationen erreicht, bei denen negative Effekte in der Umwelt zu erwarten sind. Demnach sind die ermittelten Einträge dieser Untersuchung relevant für die Ökosysteme der Gewässer. Dies wird über die Ergebnisse des TU_{SUM} noch verdeutlicht. Die Berechnung liefert für jede Probe einen einzelnen Kennwert. Der Vergleich zwischen den Messstellen oberhalb und unterhalb der Einleitstellen ist in Abbildung 28 dargestellt.

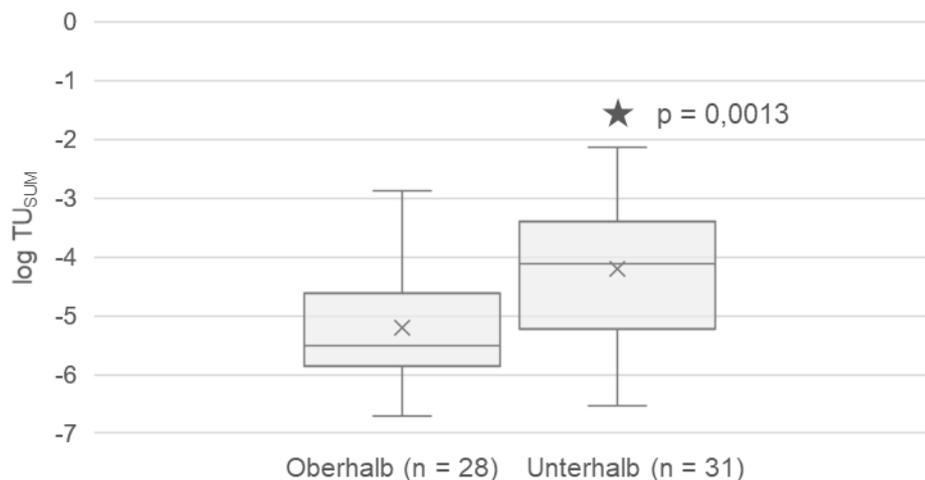


Abbildung 28: Summe der Toxic Units an Messstellen oberhalb und unterhalb der Kläranlageneinleitungen
Kastengrafik mit Quartilen, Mittelwert (x) und Median (—); ★ = signifikant mit $p < 0,05$

Es zeigt sich, dass die Toxizität durch Pestizide im Gewässer signifikant von den Punktquellen erhöht wird. Somit geht der toxikologische Druck zu einem entscheidenden Anteil von diesen Einträgen aus. Dies deckt sich mit anderen Ergebnissen aus Hessen von Bunzel et al. (2013). In der Studie wurden Populationen von aquatischen Makroinvertebraten untersucht. Ein Rückgang sensibler Arten in Bezug auf Pestizide konnte in der Nähe von Kläranlagen festgestellt werden. Dieser Zusammenhang bestand bis zu einer Distanz von 3 km unterhalb zur nächsten Einleitstelle. Die Eliminierung von punktuellen Einträgen ist demnach ein wichtiger Faktor, um die Beeinträchtigung von Ökosystemen zu verringern.

4.7 Mögliche Maßnahmen

Die Verringerung von Schadstoffemissionen kann an verschiedenen Stellen ansetzen. Die Maßnahmen sind kategorisierbar in quellorientiert, anwendungsbezogen und nachgeschaltet. Neben der Effektivität sind auch andere Kriterien wie das Verursacher- und Vorsorgeprinzip oder bereits eingeleitete Maßnahmen zu berücksichtigen (HILLENBRAND ET AL., 2019).

4.7.1 Quellorientiert

Quellorientierte Maßnahmen setzen noch vor oder beim Inverkehrbringen von Wirkstoffen an. Sie haben den Vorteil, dass die Umweltbelastung so flächendeckend gesenkt werden kann. Zudem berücksichtigen sie das Verursacherprinzip (HILLENBRAND ET AL., 2019).

Eine zentrale Möglichkeit im Pflanzenschutz ist die Beschränkung der Zulassung auf berufliche Anwender oder ein generelles Wirkstoffverbot. Die Beendigung von Zulassungen hat in der Vergangenheit bereits erfolgreich zur Senkung von Umweltkonzentrationen beigetragen (LAWA, 2016). Es muss beachtet werden, dass für verbotene Substanzen in der Folge Alternativen neu auf den Markt gebracht werden können. Diese haben das Verfahren dann wiederum gerade erst durchlaufen. Der Kenntnisstand über reale Umweltkonzentrationen und ökologische Folgen ist zu diesem Zeitpunkt am geringsten. Erst während des Einsatzes werden weitere Daten aus dem Monitoring erhoben. Durch die Trägheit der regulatorischen Prozesse werden diese neuen Daten aber erst stark verzögert berücksichtigt (LIESS ET AL., 2022). Damit besteht das Risiko mit Neuzulassungen wieder ähnliche Probleme wie mit dem vorherigen Wirkstoff hervorzurufen. Dies kann nur vermieden werden, wenn die Verfahren insgesamt flexibler gestaltet werden. Der aktuelle Stand der Forschung sollte sich stets in den entsprechenden Regularien widerspiegeln. Eine Variante wäre hier eine Nachzulassungsphase, in der die realen Praxisbedingungen evaluiert werden. Erst im Anschluss daran, wäre die finale Zulassungsentscheidung zu treffen (SCHÄFFER ET AL., 2018). Insgesamt werden aktuell indirekte Effekte auf Ökosysteme und Mischtoxizitäten zu wenig berücksichtigt. Beides ist mit standardisierten Tests nur schwer zu erfassen. Diese Lücke kann durch höhere Sicherheitsfaktoren reduziert werden (SCHÄFER ET AL., 2019).

Bei Biozidprodukten kommen grundsätzlich ähnliche Maßnahmen in Frage. Die Risikobewertung im Zulassungsprozess ist vergleichbar zu Pflanzenschutzmitteln und ebenso nicht ausreichend protektiv (ROHR ET AL., 2016). Es könnten auch hier Nachzulassungsphasen eingeführt oder allgemeine Beschränkungen beschlossen werden. Besonders entscheidend ist aber zunächst die Prüfung der Wirkstoffe, die noch durch Übergangsregelungen im Einsatz sind. Der Rückstand ist auch nach 20 Jahren groß. Dadurch sind Substanzen im Umlauf, deren negative Effekte auf die Umwelt in der Zwischenzeit bekannt sind (PAIJENS ET AL., 2020). Ein Beispiel hierfür ist Diuron, das in Deutschland im Pflanzenschutz schon seit 2007 nicht mehr eingesetzt werden darf (BVL, 2022c). Zudem ist die Datengrundlage der Produkte auf dem

Markt auch bei zugelassenen Stoffen sehr lückenhaft. Die neue Biozidmeldeverordnung leistet hier einen ersten Schritt. Zur vollständigen Erfassung wäre es nötig, dass alle Produkte gemeldet werden müssen, die relevante Wirkstoffe enthalten. Also auch jene, die aktuell nicht zu den Bioziden, sondern zu technischen Hilfsmitteln oder behandelten Waren zählen.

4.7.2 Anwendungsbezogen

Anwendungsbezogene Maßnahmen beziehen sich auf den Zeitpunkt der Produktnutzung. Damit wird hier ebenso das Verursacherprinzip berücksichtigt (HILLENBRAND ET AL., 2019). Ein wesentlicher Bestandteil der anwendungsbezogenen Maßnahmen ist die gute fachliche Praxis im Pflanzenschutz. Sie fasst Grundsätze für den Umgang mit Pflanzenschutzmitteln zusammen, welche die folgenden Teilbereiche umfassen (BMELV, 2010).

- Auswahl der Abwehr- und Bekämpfungsmaßnahmen
- Sachgerechte Anwendung von Pflanzenschutzmitteln
- Dokumentation der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln
- Bestimmungsgemäßer und sachgerechter Einsatz von Pflanzenschutzgeräten
- Schutz bestimmter angrenzender Flächen
- Lagern, das Entsorgen und der sonstige Umgang mit Pflanzenschutzmitteln
- Erfolgskontrolle von Pflanzenschutzmaßnahmen

Für den Eintrag über Kläranlagen ist besonders der Umgang mit Geräten, die bei der Nutzung von Pflanzenschutzmitteln zum Einsatz kommen und die Lagerung der Produkte hervorzuheben. Die dargelegten Ergebnisse sind ein Indiz dafür, dass die bestehenden Konzepte nicht ausreichend konsequent umgesetzt werden. Alle Arbeitsschritte im Zusammenhang mit der Anwendung können Emissionen verursachen (BLARR, 2008). Um diese auf das mögliche Minimum zu reduzieren, sind die Aus- und Weiterbildungen der Landwirte entscheidend. Ansatzpunkte sind die Lerninhalte des Sachkundenachweises für den Erwerb und die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln und von regelmäßigen Zusatzschulungen. Dabei sollten zentrale Aspekte der ökologischen Zusammenhänge und eines umweltverträglichen Einsatzes vertieft werden (SCHÄFFER ET AL., 2018). In der landwirtschaftlichen Beratung ist die Regelmäßigkeit besonders entscheidend. Dies zeigt eine Evaluation von Fischer et al. (1998). Mit einem Schulungskonzept konnten eingetragene Frachten von Isoproturon aus Kläranlagen um 80 % reduziert werden. Der Wirkstoff war damals noch im Pflanzenschutz zugelassen. Zwei Jahre nach der Maßnahme zeigten sich bereits wieder deutliche Anstiege der Ablaufwerte. Ein festgelegter Zyklus der spezifischen Inhalte für den Gewässerschutz könnte die Wirksamkeit der bereits etablierten Ansätze somit steigern. Direkte Kontrollen auf den Höfen sind durch den hohen Aufwand kaum denkbar. Eine regelmäßige Untersuchung von Kläranlagenabläufen könnte als gebündelte Überwachung

einer Region dennoch den Vermeidungsdruck erhöhen. Die Umsetzung der Vorgaben schließt den Eintrag kleinerer Mengen allerdings nicht vollständig aus (BLARR, 2008). Um alle Arbeitsschritte auf den Höfen einzubeziehen, müssten weitere Schritte unternommen werden. Dafür kommt zum Beispiel die Einrichtung von Waschplätzen in Frage, die das Wasser vor Ort sammeln und mittels Adsorption oder biologischer Verfahren reinigen (ALTMAYER ET AL., 2003).

Diffuse Einträge können hingegen mit weiteren Maßnahmen vermieden werden. Im Rahmen der guten fachlichen Praxis gehört hierzu die eingesetzte Aufwandmenge. Sie ist stets auf das notwendige Maß zu beschränken. Darüber hinaus sind Standortfaktoren und Wetterlage bei der Applikation zu berücksichtigen (BMELV, 2010). Die Reduktion allgemeiner Absatzmengen ist hingegen nicht allein als zentraler Ansatz zu verfolgen. Sie eignet sich nur als Maß, wenn eine unveränderliche Produktpalette betrachtet wird. Ansonsten bliebe das Umweltrisiko durch einzelne Stoffe als wichtiger Aspekt in der Bewertung ausgeschlossen. Wenn in Folge der Reduktion ersatzweise Pestizide mit erhöhter Wirksamkeit eingesetzt werden, kann das toxikologische Potenzial bei kleineren Mengen unverändert hoch bleiben (SCHÄFFER ET AL., 2018). Dieser Zusammenhang zeigt sich auch in den TU-Werten, die selbst bei geringen Konzentrationen im kritischen Bereich liegen können (siehe Kapitel 4.6). Eine weitere anwendungsbezogene Maßnahme ist die Nutzung breiterer Gewässerrandstreifen. Bei einem flächenhaften Oberflächenabfluss durch Niederschläge erzeugen die Randstreifen eine Filterfunktion. An einigen Standorten kommt es aber verstärkt zu linearen Abflusswegen. Das Regenwasser konzentriert sich dabei in Gräben oder Kanälen und fließt so weniger durch die eigentliche Filterzone, was ihre Effektivität mindert. Bei dieser Maßnahme bestimmen somit die lokalen Bedingungen ihre Wirksamkeit (HÖSL & STRAUSS, 2011). Die Streifen erzeugen dennoch immer einen gegebenen Abstand zum Gewässer, was den Eintrag über die Luft reduziert. Moderne Spritzgeräte können ebenso zur Minimierung der Abdrift beitragen (BMELV, 2010). Es ist wichtig zu beachten, dass meistens nur ein Eintragspfad verfolgt wird. Punktquellen über Kläranlagen werden weder durch geringere Aufwandmengen noch durch Gewässerrandstreifen effektiv gemindert.

Der Eintrag von Bioziden ist mit anwendungsbezogenen Maßnahmen schwieriger zu senken. Der Einsatz in Privathaushalten kann nicht mit kontrollierbaren Auflagen verbunden werden. Als alternativer Ansatz ist die Einbeziehung der Hersteller und des Baugewerbes möglich. Die Verbesserung von Produktrezepturen bietet ein Reduktionspotenzial um den Faktor 2 bis 5 bei gleichbleibender Qualität. Zudem kann eine einheitliche Deklaration von Emissionen bei der Auswahl von geeigneten Bauprodukten unterstützen (WICKE ET AL., 2021). Die Beschichtung von Dächern oder Fassaden mit einem weiteren Schutzfilm ohne Biozide kann Auswaschungen ebenso verhindern (PAIJENS ET AL., 2020).

4.7.3 Nachgeschaltet

Zu den nachgeschalteten Maßnahmen zählt im Wesentlichen der Ausbau von Kläranlagen durch eine vierte Reinigungsstufe. Dies hat den Vorteil, dass eine gebündelte Wirkung erzielt werden kann. Es werden alle Direkt- und Indirekteinleiter eines Standorts einbezogen und es entstehen Synergieeffekte mit anderen Stoffgruppen. Das Verursacherprinzip greift bei dieser Maßnahme nicht (HILLENBRAND ET AL., 2019). Die Wirksamkeit für Pestizide ist in Versuchsanlagen für verschiedenen Substanzen sehr unterschiedlich ausgefallen. Emissionsminderungen könnten demnach bei bis zu 80 % liegen. Gleichzeitig schwanken sie aber in hohem Maße (SCHMITT ET AL., 2016; RÖBLER & LAUNAY, 2019). Grundsätzlich ist der Ausbau bei großen Kläranlagen am sinnvollsten. Dort findet für die meisten Schadstoffe der Hauptteil des mengenmäßigen Eintrags statt. Somit wird das Potenzial der erweiterten Reinigung am besten ausgeschöpft (SCHMITT ET AL., 2016). Alternativ oder ergänzend wären besonders gefährdete Gebiete zu priorisieren.

Insgesamt bezieht sich diese Maßnahme ausschließlich auf Punktquellen. Dabei muss beachtet werden, dass Misch- und Regenwasserentlastungen nicht eingeschlossen sind. Wirkstoffe, die insbesondere durch Niederschlagswasser ins Kanalsystem gelangen, würden demnach nur bedingt durch eine vierte Reinigungsstufe reduziert werden. Lediglich der Anteil, der die Kläranlage erreicht, durchläuft auch die erweiterte Behandlung (SCHMITT ET AL., 2016). Dies gilt besonders für Biozide aus Fassaden und Dächern. Bei Neubauprojekten kann eine dezentrale Sammlung und Vorreinigung des Regenwassers auf dem Grundstück die Emissionen deutlich verringern. Solche Schritte erfordern bereits am Anfang eine Einbindung in den Planungsprozess und gezielte Investitionen (WICKE ET AL., 2021).

5 Ausblick

Die dargelegten Ergebnisse zeigen, dass Punktquellen als relevanter Eintragspfad für Pestizide weiter untersucht werden müssen. Dabei steht insbesondere die Frage im Vordergrund, ob die Erkenntnisse auf die Gesamtsituation in Hessen übertragbar sind. Eine ausgeweitete Messkampagne an einer größeren Anzahl von Kläranlagenabläufen wäre demnach ein wichtiger Schritt. Hierbei kann bei Bedarf eine Vorauswahl anhand der ermittelten Kriterien erfolgen. Die landwirtschaftliche Fläche ist eher untergeordnet einzubeziehen. Die Anzahl der Betriebe im Einzugsgebiet der Kläranlage hat sich für Punktquellen als entscheidender herausgestellt. Darüber hinaus ist die Verdünnung nach der Einleitung ein bestimmender Faktor für das Risiko im Gewässer. Der Abwasseranteil im Gewässer muss demnach ebenso berücksichtigt werden. Mit den weiter erhobenen Daten könnte geprüft werden, ob sich diese Annahmen auch außerhalb der untersuchten Einzugsgebiete so bestätigen. Zudem wäre die Identifizierung von Belastungsschwerpunkten möglich. Einzelne Wirkstoffe zeigten höhere Konzentrationen bei Niederschlag. Diese Situation sollte sich daher als Bestandteil eines Messkonzepts wiederfinden.

Ein weiterer Aspekt ist die unklare Quelle von Wirkstoffen, die in vielen Bereichen zugelassen sind. Diese Frage kann mit anderen Herangehensweisen untersucht werden. Es eignen sich zum Beispiel Standorte, in denen möglichst wenig Landwirtschaft betrieben wird. Stattdessen wäre ein hoher Anteil an behandelten Grünflächen (zum Beispiel Golfplätze) oder viele Kleingartensiedlungen ausschlaggebend. Damit würde ihr Einfluss individuell sichtbar werden. Der Anteil von Biozidprodukten zeigt sich hauptsächlich in den Wintermonaten, da in dieser Zeit keine Anwendung im Pflanzenschutz erfolgt. Hier könnten demnach ebenso gezielte Messungen stattfinden. Dabei wären nach den bisherigen Erkenntnissen vor allem Regenereignisse unterschiedlicher Intensitäten von Interesse. Mit den Ergebnissen könnte das Ausmaß ausgewaschener Wirkstoffe aus Baumaterialien erfasst werden. Solche Untersuchungen würden der weiteren Aufklärung von Ursachen und Eintragspfaden dienen. Dies ist die Basis für zielgerichtete Maßnahmen.

Parallel zu weiteren Studien ist trotzdem bereits die Umsetzung kurzfristig realisierbarer und kostengünstiger Ansätze empfohlen. Hierzu gehört zum Beispiel die Evaluation der landwirtschaftlichen Beratung. Sie sollte möglichst flächendeckend und vor allem regelmäßig die Vermeidung von Einträgen in das Kanalsystem beinhalten, um die Präsenz des Themas in den Betrieben zu erhöhen.

6 Zusammenfassung

In Hessen werden bestimmte Fließgewässer regelmäßig auf Pestizide untersucht. Dabei treten lokal auch Überschreitungen von verschiedenen Grenzwerten auf. Hohe Belastungen durch Pestizide können Ökosysteme in ihrer Struktur und Funktionalität beeinträchtigen. Daher ist die Identifizierung der Eintragspfade entscheidend, um wirksame Maßnahmen umsetzen zu können und diesen Beeinträchtigungen entgegenzuwirken. Die möglichen Pfade sind in diffuse Quellen und Punktquellen einzuteilen. Punktquellen stellen dabei im Wesentlichen die Abläufe von Kläranlagen dar. Ihre Relevanz wurde in Hessen vor etwa 25 Jahren bestätigt. Damals erwiesen sie sich als Haupteintragspfad. Grund dafür war die Reinigung von Spritzgeräten auf dem Hof. Diese soll inzwischen direkt auf den Ackerflächen erfolgen, sodass keine Wirkstoffe ins Kanalsystem gelangen. Ziel dieser Arbeit war es zu prüfen, ob Kläranlagen heute noch von Bedeutung für Pestizideinträge sind. Insgesamt konnte gezeigt werden, dass die Einleitungen nach wie vor einen relevanten Pfad darstellen.

Die Untersuchungen fanden im Einzugsgebiet der Gersprenz, der Modau und am Halbmaasgraben statt. Die Messkampagnen lagen im Anwendungszeitraum von Pflanzenschutzmitteln (April bis Juni). Insgesamt wurden acht Kläranlagen ausgewählt. Dort wurden Mischproben von 2 h bis 24 h im Ablauf genommen. Ergänzen fanden Probennahmen am Gewässer oberhalb und unterhalb der Einleitstelle statt. Insgesamt belief sich der Umfang auf 90 Proben, die auf 250 Substanzen untersucht wurden. Darunter waren neben 204 Pestizidwirkstoffen und ihren Metaboliten auch andere Spurenstoffe. Eine Messkampagne wurde bei Niederschlag durchgeführt. Die Auswertung beinhaltete eine Einteilung der Pestizide nach ihrem Anwendungsbereich. Dabei kommen Pflanzenschutzmittel in der Landwirtschaft, im städtischen Umfeld oder Biozide in Betracht. Die Ergebnisse wurden mit Hilfe der Standortfaktoren beurteilt. Zudem fand eine ökotoxikologische Einordnung der Konzentrationen durch TU-Werte für *Daphnia magna* statt.

Insgesamt lagen 55 Substanzen aus dem Bereich der Pestizide mindestens einmal oberhalb der BG. Die häufigsten Befunde stimmten zum Großteil mit dem Gesamtbild in Hessen überein. In der Region der Gersprenz zeigten sich deutliche Unterschiede zwischen den Kläranlagen. Sie trugen verschieden stark zum Gesamtsignal bei. Besonders die Anlage Groß-Zimmern war weniger belastet als die anderen. Der Einfluss der Anlage Groß-Umstadt zeigte sich hingegen am stärksten. Neben einer hohen Fracht war hier vor allem die geringe Verdünnung im Ohlebach ausschlaggebend. An der Modau waren die beiden Kläranlagen der Größenklasse 2 von geringer Bedeutung. Die Anlage Mühlthal/ Nieder-Ramstadt führte hingegen zu relevanten Konzentrationen. In dieser Region waren insgesamt Biozide stärker vertreten als Pflanzenschutzmittel. Am Halbmaasgraben zeigte sich der Einfluss eines sehr hohen Abwasseranteils. Das Stoffspektrum stimmte immer weitgehend mit dem Ablauf überein. In allen Regionen wurden Pestizideinträge aus Punktquellen nachgewiesen. Sie

müssen demnach in der Planung von Maßnahmen weiterhin berücksichtigt werden. Diffuse Einträge zeigten sich ebenso in einzelnen Fällen für Pflanzenschutzmittel. Sie waren hauptsächlich an der Gersprenz vorhanden. Im Gesamtbild spielten sie in dieser Untersuchung aber eine untergeordnete Rolle. Die Niederschläge führten besonders zu einer Erhöhung von Bioziden. Ihre durchgängige Bedeutung wird in den Ergebnissen sichtbar.

Die unterschiedliche Belastung der Kläranlagen mit Pflanzenschutzmitteln ließ sich auf die Anzahl der landwirtschaftlichen Betriebe im Einzugsgebiet zurückführen. Es zeigte sich ein Zusammenhang mit der durchschnittlich eingetragenen Fracht. Die resultierende Konzentration im Gewässer ist davon unabhängig. Sie ergibt sich im Wesentlichen aus dem Abwasseranteil. Biozide waren bei dieser Betrachtung ausgenommen.

Die bestimmten Konzentrationen lagen in einem Bereich, der ökotoxikologisch relevant ist. Imidacloprid zeigte die höchsten Werte für den log TU, obwohl der Stoff nur knapp oberhalb der BG gemessen wurde. Der Maximalwert war hier -2,1. Dies bestätigt, dass die Bewertung der Wirksamkeit entscheidender ist als reine Mengenangaben. Der TU_{SUM} lag an den Messstellen unterhalb der Kläranlagen signifikant höher als oberhalb. Somit tragen die Einleitungen maßgeblich zur Belastung von Ökosystemen durch Pestizide bei. Dies unterstreicht erneut ihre Bedeutung in der Thematik.

Es kommen verschiedene Maßnahmen in Frage, um der Situation entgegenzuwirken. Diese können vorgeschaltet, anwendungsbezogen oder nachgeschaltet ansetzen. Vorgeschaltete Maßnahmen betreffen den Zulassungsprozess und liegen damit vor allem in der Verantwortung der EU. Anwendungsbezogene Maßnahmen können auf anderen Ebenen stattfinden. Als bereits bestehendes Element ist dabei die landwirtschaftliche Beratung hervorzuheben, die verstärkt den Umgang mit Spritzgeräten fokussieren sollte. Dabei ist ein regelmäßiger Zyklus von besonderer Bedeutung. Nachgeschaltete Maßnahmen können langfristig ebenso zur allgemeinen Emissionsminderung von Pflanzenschutzmitteln und Bioziden beitragen.

Die Ergebnisse der Arbeit zeigen das Potenzial für weitere Untersuchungen auf. Dabei wäre die Ausweitung auf ganz Hessen ein möglicher Bestandteil, um Belastungsschwerpunkte aus Kläranlagen zu ermitteln. Unterschiedlich geprägte Standorte und Rahmenbedingungen sind dabei von besonderem Interesse. Durch den so erlangten Datensatz könnten zudem Wirkstoffe mit vielfältigen Einsatzfeldern besser zugeordnet werden. Insgesamt bleibt die Eliminierung punktueller Pestizideinträge für Hessen eine wichtige Aufgabe im Gewässerschutz.

Literatur

Abwasserverordnung (AbwV) in der Fassung der Bekanntmachung vom 17. Juni 2004 (BGBl. I S. 1108, 2625), die zuletzt durch Artikel 1 der Verordnung vom 20. Januar 2022 (BGBl. I S. 87) geändert worden ist.

Altmayer, B.; Twertek, M.; Paetzold, M. & Laronche, J. S. (2003): Einträge von Pflanzenschutzmitteln in Gewässer – Situation im Weinbau und Gegenmaßnahmen. In: *Gesunde Pflanzen* 55 (6), S. 161–168. DOI: 10.1046/j.1439-0345.2003.03042.x.

BAuA (2022): Zugelassene Biozidprodukte. Online verfügbar unter <https://www.baua.de/DE/Themen/Anwendungssichere-Chemikalien-und-Produkte/Chemikalienrecht/Biozide/Zugelassene-Biozidprodukte.html>, zuletzt geprüft am 22.04.2022.

Berenzen, N.; Kumke, T.; Schulz, H. K. & Schulz, R. (2005): Macroinvertebrate community structure in agricultural streams: impact of runoff-related pesticide contamination. In: *Ecotoxicology and environmental safety* 60 (1), S. 37–46. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2003.10.010.

Berthold, G.; Schlösser-Kluger, I. & Seel, P. (2016): Kläranlageneinleitungen in oberirdische Gewässer und dadurch bedingte Spurenstoffeinträge in das Grundwasser im Hessischen Ried. Projektbericht des HLNUG für die Arbeitsgruppe beim RP Darmstadt.

Blarr, A. (2008): Erkennung, Quantifizierung und Verminderung punktueller Pflanzenschutzmittel-Einträge in Oberflächengewässer. Dissertation. Justus-Liebig-Universität Gießen.

BMEL (2017): Nationaler Aktionsplan zur Anwendung von Pflanzenschutzmitteln. Online verfügbar unter https://www.bmel.de/SharedDocs/Downloads/DE/Broschueren/NAP-NationalerAktionsplanPflanzenschutz2017.pdf?__blob=publicationFile&v=3, zuletzt geprüft am 22.04.2022.

BMELV (2010): Gute fachliche Praxis im Pflanzenschutz. Grundsätze für die Durchführung. Bonn.

BMUV (2017): Abwasser. Online verfügbar unter <https://www.bmu.de/themen/wasser-ressourcen-abfall/binnengewasser/abwasser>, zuletzt geprüft am 28.06.2022.

Bollmann, U. E.; Tang, C.; Eriksson, E.; Jönsson, K.; Vollertsen, J. & Bester, K. (2014): Biocides in urban wastewater treatment plant influent at dry and wet weather: concentrations, mass flows and possible sources. In: *Water research* 60, S. 64–74. DOI: 10.1016/j.watres.2014.04.014.

Brühl, C. A. & Zaller, J. G. (2019): Biodiversity Decline as a Consequence of an Inappropriate Environmental Risk Assessment of Pesticides. In: *Frontiers in Environmental Sciences* 7. DOI: 10.3389/fenvs.2019.00177.

Bunzel, K.; Kattwinkel, M. & Liess, M. (2013): Effects of organic pollutants from wastewater treatment plants on aquatic invertebrate communities. In: *Water research* 47 (2), S. 597–606. DOI: 10.1016/j.watres.2012.10.031.

Burkhardt, M.; Zuleeg, S.; Eugster, J.; Boller, M.; Hean, S.; Haag, R.; Schmid, P. & Kohler, M. (2009): Mecoprop in Bitumenbahnen: Auswaschung von Mecoprop aus Bitumenbahnen und Vorkommen im Regenkanal. Forschungsbericht. Dübendorf.

Buttiglieri, G.; Peschka, M.; Frömel, T.; Müller, J.; Malpei, F.; Seel, P. & Knepper, T. P. (2009): Environmental occurrence and degradation of the herbicide n-chloridazon. In: *Water research* 43 (11), S. 2865–2873. DOI: 10.1016/j.watres.2009.03.035.

BVL (2020): Absatzmengen von Wirkstoffen in Pflanzenschutzmitteln von 1987 bis 2020. Online verfügbar unter https://www.bvl.bund.de/SharedDocs/Downloads/04_Pflanzenschutzmittel/01_meldungen_par_64/meld_par_64_Wirkstoffabsatz_seit_1987.xlsx, zuletzt geprüft am 23.05.2022.

BVL (2022a): Verzeichnis zugelassener Pflanzenschutzmittel. Online verfügbar unter <https://apps2.bvl.bund.de/psm/jsp/index.jsp>, zuletzt geprüft am 22.04.2022.

BVL (2022b): Zulassung von Pflanzenschutzmitteln. Online verfügbar unter https://www.bvl.bund.de/SharedDocs/Flyer/nach_Themen/19_Flyer_Zulassung-Pflanzenschutzmittel.pdf?__blob=publicationFile&v=14, zuletzt aktualisiert am 22.04.2022.

BVL (2022c): Beendete Zulassungen von Pflanzenschutzmitteln für den Zeitraum 1992 bis Dezember 2021. Stand: Januar 2022. Online verfügbar unter https://www.bvl.bund.de/SharedDocs/Downloads/04_Pflanzenschutzmittel/Beendete_PSM.html?nn=11031326, zuletzt geprüft am 19.07.2022.

de Souza, R. M.; Seibert, D.; Quesada, H. B.; de Jesus Bassetti, F.; Fagundes-Klen, M. R. & Bergamasco, R. (2020): Occurrence, impacts and general aspects of pesticides in surface water: A review. In: *Process Safety and Environmental Protection* 135, S. 22–37. DOI: 10.1016/j.psep.2019.12.035.

Delegierte Verordnung (EU) 2019/157 der Kommission vom 6. November 2018 über das Arbeitsprogramm zur systematischen Prüfung aller in Biozidprodukten enthaltenen alten Wirkstoffe gemäß der Verordnung (EU) Nr. 528/2012 des Europäischen Parlaments und des Rates.

ECHA (2019): Evaluation of active substances. Assesment Report Icaridin. Product-type 19. Online verfügbar unter <https://echa.europa.eu/documents/10162/58d77648-e39e-6498-e743-d64df39cdc24>, zuletzt geprüft am 13.07.2022.

ECHA (2022): Information on biocides. Online verfügbar unter <https://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals/biocidal-active-substances>, zuletzt geprüft am 13.07.2022.

EFSA (2022): Pestizide. Online verfügbar unter <https://www.efsa.europa.eu/de/topics/topic/pesticides>, zuletzt geprüft am 22.04.2022.

EFSA PPR Panel (2013): Guidance on tiered risk assessment for plant protection products for aquatic organisms in edge-of-field surface waters.

Europäische Kommission (2022): EU Pesticides Database. Online verfügbar unter https://food.ec.europa.eu/plants/pesticides/eu-pesticides-database_en, zuletzt geprüft am 13.07.2022.

Fink, P.; Moelzner, J.; Berghahn, R. & von Elert, E. (2017): Do insect repellents induce drift behaviour in aquatic non-target organisms? In: *Water research* 108, S. 32–38. DOI: 10.1016/j.watres.2016.10.083.

Fischer, P.; Hartmann, H.; Bach, M.; Burhenne, J.; Frede, H. G. & Spiteller, M. (1998): Reduktion des Gewässereintrags von Pflanzenschutzmitteln aus Punktquellen durch Beratung. In: *Gesunde Pflanzen* 50 (5), S. 148–152.

Glozier, N. E.; Struger, J.; Cessna, A. J.; Gledhill, M.; Rondeau, M.; Ernst, W. R.; Sekela, M. A.; Cagampan, S. J.; Sverko, E.; Murphy, C.; Murray, J. L. & Donald, D. B. (2012): Occurrence of glyphosate and acidic herbicides in select urban rivers and streams in Canada, 2007. In: *Environmental science and pollution research international* 19 (3), S. 821–834. DOI: 10.1007/s11356-011-0600-7.

Gravilescu, M. (2005): Fate of Pesticides in the Environment and its Bioremediation. In: *Engineering in Life Sciences* 5, S. 497–526. DOI: 10.1002/elsc.200520098.

Hessisches Statistisches Landesamt (2021): Hessische Gemeindestatistik. 42. Ausgabe. Online verfügbar unter <https://statistik.hessen.de/publikationen/thematische-veroeffentlichungen/gemeinden-hessen>, zuletzt geprüft am 06.05.2022.

Hillenbrand, T.; Niederste-Hollenberg, J. & Tettenborn, F. (2019): Verbesserung der Wasserqualität durch verringerte Einträge von Spurenstoffen. In: Walter Leal Filho (Hg.): Aktuelle Ansätze zur Umsetzung der UN-Nachhaltigkeitsziele. Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum, S. 291–312.

Hillenbrand, T.; Tettenborn, F.; Menger-Krug, E.; Marscheider-Weidemann, F.; Fuchs, S.; Toshovski, S.; Kittlaus, S.; Wermter, P.; Kersting, M. & Abegglen, C. (2014): Maßnahmen zur Verminderung des Eintrages von Mikroschadstoffen in die Gewässer. Hg. v. Umweltbundesamt. Dessau-Roßlau (UBA Texte 85/2014).

HLNUG (2022a): HAA Hessische Abwasseranlagen. Online verfügbar unter <https://haa.intern.hessen.de/mapapps/resources/apps/haa/index.html?lang=de>, zuletzt geprüft am 18.08.2022.

- HLNUG (2022b): WISKI-Web. Online verfügbar unter <https://www.hlnug.de/static/pegel/wiskiweb3/webpublic/#/overview/Niederschlag6>, zuletzt geprüft am 27.06.2022.
- HLNUG (2022c): Fachinformationssystem Grundwasser- und Trinkwasserschutz Hessen (GruSchu). Online verfügbar unter <https://gruschu.hessen.de/mapapps/resources/apps/gruschu/index.html?lang=de>, zuletzt geprüft am 13.07.2022.
- HMUKLV (2021): Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie in Hessen. Bewirtschaftungsplan 2021-2027. Wiesbaden.
- Hösl, R. & Strauss, P. (2011): Einfluss von linearen Abflusswegen auf die Effektivität von Gewässerrandstreifen. In: *Mitteilungen der Österreichischen Bodenkundlichen Gesellschaft* 78, S. 23–28.
- IKSR (2010): Auswertungsbericht Biozide und Korrosionsschutzmittel. Koblenz. Online verfügbar unter https://www.iksr.org/fileadmin/user_upload/DKDM/Dokumente/Fachberichte/DE/rp_De_0183.pdf, zuletzt geprüft am 03.08.2022.
- Ittel, I. & Sälzer, J. (2006): Pflanzenschutzmittelwirkstoffe in 6 rheinland-pfälzischen Kläranlagenabläufen 2003. Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht. Oppenheim.
- Johannessen, C.; Helm, P.; Lashuk, B.; Yargeau, V. & Metcalfe, C. D. (2022): The Tire Wear Compounds 6PPD-Quinone and 1,3-Diphenylguanidine in an Urban Watershed. In: *Archives of environmental contamination and toxicology* 82 (2), S. 171–179. DOI: 10.1007/s00244-021-00878-4.
- Kahle, M. & Nöh, I. (2009): Biozide in Gewässern: Eintragspfade und Informationen zur Belastungssituation und deren Auswirkungen. Hg. v. Umweltbundesamt. Dessau-Roßlau (UBA Texte 09/2009).
- Kämmerer, D.; Prein, A. & Senner, R. (2017): Hydrogeologie von Hessen - Odenwald und Sprendlinger Horst. Hg. v. Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie. Wiesbaden (Grundwasser in Hessen, Heft 2).
- Kern, D. (2007): Entwicklung einer Methode zur Bestimmung von Arzneimittelwirkstoffen in Oberflächenwasser mittels LC-MS/MS. Dissertation. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale).
- Kleihauer, S.; Führ, M.; Hommen, U.; Hund-Rinke, K. & Heiß, C. (2012): Bestimmung von stoffbezogenen Umweltqualitätskriterien. Hg. v. Umweltbundesamt. Dessau-Roßlau (UBA Texte 38/2012).
- Knauer, K. (2016): Pesticides in surface waters: a comparison with regulatory acceptable concentrations (RACs) determined in the authorization process and consideration for regulation. In: *Environmental sciences Europe* 28 (13). DOI: 10.1186/s12302-016-0083-8.

- LAWA (2016): Mikroschadstoffe in Gewässern. Beschlossen auf der 151. LAWA-VV am 17./18. März in Stuttgart.
- Le, T. D. H. (2020): Pesticides and salinisation, two stressors of freshwater ecosystems. Dissertation. University Koblenz-Landau, Landau.
- Lenz, P. (2019): Pflanzenschutzmittel in Trinkwasser. Ein Bericht aus unserem Laboralltag. Online verfügbar unter <https://www.ua-bw.de/pub/beitrag.asp?subid=1&ID=2935>, zuletzt geprüft am 01.06.2022.
- Lewis, K. A.; Tzilivakis, J.; Warner, D. J. & Green, A. (2016): An international database for pesticide risk assessments and management. In: *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal* 22 (4), S. 1050–1064. DOI: 10.1080/10807039.2015.1133242.
- Liess, M. & von der Ohe, P. C. (2005): Analyzing effects of pesticides on invertebrate communities in streams. In: *Environmental toxicology and chemistry* 24 (4), S. 954–965. DOI: 10.1897/03-652.1.
- Liess, M.; 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.; Tümping, W. von; Gunold, R.; Ulrich, N.; Paschke, A.; Schürmann, 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).
- Mader, H.; Steidl, T. & Wimmer, R. (1996): Abflussregime österreichischer Fließgewässer. Beitrag zu einer bundesweiten Fließgewässertypologie. Umweltbundesamt Österreich. Wien.
- Margot, J.; Rossi, L.; Barry, D. A. & Holliger, C. (2015): A review of the fate of micropollutants in wastewater treatment plants. In: *WIREs Water* 2 (5), S. 457–487. DOI: 10.1002/wat2.1090.
- Menge, D. (2005): Gewässerbelastung durch den Eintrag von Bioziden aus Dachfarben - eine Risikoabschätzung. Hg. v. Landesumweltamt NRW. Essen.
- Munz, N. A.; Burdon, F. J.; Zwart, D. de; Junghans, M.; Melo, L.; Reyes, M.; Schönenberger, U.; Singer, H. P.; Spycher, B.; Hollender, J. & Stamm, C. (2017): Pesticides drive risk of micropollutants in wastewater-impacted streams during low flow conditions. In: *Water research* 110, S. 366–377. DOI: 10.1016/j.watres.2016.11.001.
- 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.

OECD (2017): Diffuse Pollution, Degraded Waters Policy Highlights. Emerging Policy Solutions. Online verfügbar unter <https://www.oecd.org/environment/resources/Diffuse-Pollution-Degraded-Waters-Policy-Highlights.pdf>, zuletzt geprüft am 24.04.2022.

Paijens, C.; Bressy, A.; Frère, B. & Moilleron, R. (2020): Biocide emissions from building materials during wet weather: identification of substances, mechanism of release and transfer to the aquatic environment. In: *Environmental science and pollution research international* 27 (4), S. 3768–3791. DOI: 10.1007/s11356-019-06608-7.

Pardé, M. (1933): Fleuves et rivières. *Collection Armand Colin. Section de Géographie (France)* 155.

Peters, K.; Bundschuh, M. & Schäfer, R. B. (2013): Review on the effects of toxicants on freshwater ecosystem functions. In: *Environmental pollution (Barking, Essex: 1987)* 180, S. 324–329. DOI: 10.1016/j.envpol.2013.05.025.

Pflanzenschutzdienst RP Gießen (2022): Pflanzenschutzinfothek. Online verfügbar unter <https://pflanzenschutzdienst.rp-giessen.de/pflanzenschutzinfothek/infothek/>, zuletzt geprüft am 23.05.2022.

Pflanzenschutzgesetz vom 6. Februar 2012 (BGBl. I S. 148, 1281), das zuletzt durch Artikel 3 des Gesetzes vom 18. August 2021 (BGBl. I S. 3908) geändert worden ist.

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

Richtlinie 2006/118/EG des Europäischen Parlaments und Rates vom 12. Dezember 2006 zum Schutz des Grundwassers vor Verschmutzung und Verschlechterung.

Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und Rates vom 16. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik.

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. In: *Critical reviews in toxicology* 46 (9), S. 756–784. DOI: 10.1080/10408444.2016.1190685.

Rößler, A. & Launay, M. (2019): Durchführung von Vergleichsmessungen zur Spurenstoffelimination beim Ausbau von Kläranlagen um eine 4. Reinigungsstufe. Abschlussbericht. Hg. v. Kompetenzzentrum Spurenstoffe-BW.

Sánchez-Bayo, F. & Wyckhuys, K. A. (2019): Worldwide decline of the entomofauna: A review of its drivers. In: *Biological Conservation* 232, S. 8–27. DOI: 10.1016/j.biocon.2019.01.020.

- Satiroff, J. A.; Messer, T. L.; Mittelstet, A. R. & Snow, D. D. (2021): Pesticide occurrence and persistence entering recreational lakes in watersheds of varying land uses. In: *Environmental pollution* 273. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.116399.
- Sattelberger, R. (2001): Einsatz von Pflanzenschutzmitteln und Biozid-Produkten im nicht-land- und forstwirtschaftlichen Bereich. Hg. v. Umweltbundesamt Österreich. Wien.
- Schäfer, R. B.; Liess, M.; Altenburger, R.; Filser, J.; Hollert, H.; Roß-Nickoll, M.; Schäfer, A. & Scheringer, M. (2019): Future pesticide risk assessment: narrowing the gap between intention and reality. In: *Environmental Sciences Europa* 31 (21). DOI: 10.1186/s12302-019-0203-3.
- Schäfer, R. B.; von der Ohe, P. C.; Rasmussen, J.; Kefford, B. J.; Beketov, M. A.; Schulz, R. & Liess, M. (2012): Thresholds for the effects of pesticides on invertebrate communities and leaf breakdown in stream ecosystems. In: *Environmental science & technology* 46 (9), S. 5134–5142. DOI: 10.1021/es2039882.
- Schäfer, A.; Filser, J.; Frische, T.; Gessner, M.; Köck, W.; Kratz, W.; Liess, M.; Nuppenau, E.-A.; Roß-Nickoll, M.; Schäfer, R. & Scheringer, M. (2018): Der stumme Frühling - Zur Notwendigkeit eines umweltverträglichen Pflanzenschutzes. Hg. v. Deutsche Akademie der Naturforscher Leopoldina. Halle (Saale).
- Schmitt, T. G.; Knerr, H.; Gretzschel, O.; Kolisch, G. & Taudien, Y. (2016): Relevanz, Möglichkeiten und Kosten einer Elimination von Mikroschadstoffen auf kommunalen Kläranlagen in Rheinland-Pfalz, aufgezeigt am Beispiel der Nahe - Mikro_N. Studie im Auftrag des Ministeriums für Umwelt, Landwirtschaft, Ernährung, Weinbau und Forsten (MULEWF) des Landes Rheinland-Pfalz, Deutschland.
- Schulz, R. (2004): Field Studies on Exposure, Effects, and Risk Mitigation of Aquatic Nonpoint-Source Insecticide Pollution: A Review. In: *Journal of Environment Quality* 33 (2), S. 419–447. DOI: 10.2134/jeq2004.0419.
- Seel, P.; Knepper, T. P.; Gabriel, S.; Weber, A. & Haberer, K. (1994): Einträge von Pflanzenschutzmitteln in ein Fließgewässer - Versuch einer Bilanzierung. In: *Vom Wasser* 83, S. 357–372.
- Seel, P.; Knepper, T. P.; Gabriel, S.; Weber, A. & Haberer, K. (1996): Kläranlagen als Haupteintragspfad für Pflanzenschutzmittel in ein Fließgewässer: Bilanzierung der Einträge. In: *Vom Wasser* 86, S. 247–262.
- Sieczka, A.; Bujakowski, F.; Falkowski, T. & Koda, E. (2018): Morphogenesis of a Floodplain as a Criterion for Assessing the Susceptibility to Water Pollution in an Agriculturally Rich Valley of a Lowland River. In: *Water* 10 (4). DOI: 10.3390/w10040399.

- Singer, H.; Jaus, S.; Hanke, I.; Lück, A.; Hollender, J. & Alder, A. C. (2010): Determination of biocides and pesticides by on-line solid phase extraction coupled with mass spectrometry and their behaviour in wastewater and surface water. In: *Environmental pollution* 158 (10), S. 3054–3064. DOI: 10.1016/j.envpol.2010.06.013.
- Sorg, D.; Klatt, A.; Plambeck, N. O. & Köder, L. (2021): Perspektiven für eine umweltverträgliche Nutztierhaltung in Deutschland. Hg. v. Umweltbundesamt. Dessau-Roßlau (UBA Texte 33/2021).
- Sprague, J. B. (1970): Measurement of pollutant toxicity to fish. II. Utilizing and applying bioassay results. In: *Water research* 4, S. 3–32. DOI: 10.1016/0043-1354(70)90018-7.
- Tauchnitz, N.; Kurzius, F.; Rupp, H.; Schmidt, G.; Hauser, B.; Schrödter, M. & Meissner, R. (2020): Assessment of pesticide inputs into surface waters by agricultural and urban sources - A case study in the Querne/Weida catchment, central Germany. In: *Environmental pollution (Barking, Essex: 1987)* 267. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.115186.
- Umweltbundesamt (2019a): Repellentien und Lockmittel. Online verfügbar unter <https://www.umweltbundesamt.de/repellentien-lockmittel>, zuletzt geprüft am 25.07.2022.
- Umweltbundesamt (2019b): Schutzmittel für Fasern, Leder und polymerisierte Materialien. Online verfügbar unter <https://www.umweltbundesamt.de/schutzmittel-fuer-fasern-leder-polymerisierte?parent=71061#materialspezifizierung>, zuletzt geprüft am 01.06.2022.
- Umweltbundesamt (2020): Regulatorisch akzeptable Konzentration für ausgewählte Pflanzenschutzmittelwirkstoffe (UBA-RAK-Liste). Stand: 26.06.2020. Online verfügbar unter <https://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur/download.do?id=528>, zuletzt geprüft am 19.07.2022.
- Umweltbundesamt (2021): Gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) für nicht relevante Metabolite (nrM) von Pflanzenschutzmitteln (PSM). Fortschreibungsstand November 2021. Dessau-Roßlau.
- US EPA (2022): ECOTOXicology Knowledgebase. Online verfügbar unter <http://www.epa.gov/ecotox/>, zuletzt geprüft am 05.07.2022.
- Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 des Europäischen Parlaments und Rates vom 21. Oktober 2009 über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln.
- Verordnung (EU) Nr. 528/2012 des Europäischen Parlaments und Rates vom 22. Mai 2012 über die Bereitstellung auf dem Markt und die Verwendung von Biozidprodukten.
- Verordnung (EU) Nr. 546/2011 der Kommission vom 10. Juni 2011 zur Durchführung der Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates hinsichtlich einheitlicher Grundsätze für die Bewertung und Zulassung von Pflanzenschutzmitteln.

Weisner, O.; Frische, T.; Liebmann, L.; Reemtsma, T.; Roß-Nickoll, M.; Schäfer, R. B.; Schäffer, A.; Scholz-Starke, B.; Vormeier, P.; Knillmann, S. & Liess, M. (2021): Risk from pesticide mixtures - The gap between risk assessment and reality. In: *The Science of the total environment* 796. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.149017.

Wicke, D.; Tatis-Muvdi, R.; Rouault, P.; Zerball-van Baar, P.; Dünnbier, U.; Rohr, M. & Burkhardt, M. (2021): Bauen und Sanieren als Schadstoffquelle in der urbanen Umwelt. Abschlussbericht. Hg. v. Umweltbundesamt. Dessau-Roßlau (UBA Texte 155/2021).

Wittmer, I. K.; Bader, H.-P.; Scheidegger, R.; Singer, H.; Lück, A.; Hanke, I.; Carlsson, C. & Stamm, C. (2010): Significance of urban and agricultural land use for biocide and pesticide dynamics in surface waters. In: *Water research* 44 (9), S. 2850–2862. DOI: 10.1016/j.watres.2010.01.030.

Wolf-Schumann, U. & Dumont, U. (2010): Einfluss der Klimaveränderung auf die Wasserkraftnutzung in Deutschland. In: *Wasserwirtschaft* 100 (9), S. 28–33. DOI: 10.1007/BF03241669.

Anhang

Anhang A: Beschreibung und Referenzwerte der Substanzen

Tabelle A1: Gesamtliste der analysierten Substanzen mit Angaben zur Zulassung (Abkürzung AF: Aufbrauchfrist)
Angaben aus Datenbanken mit dem Stand von April 2022 (BVL, 2022a; BVL 2022c; ECHA, 2022)

| Stoffname/Gruppe | CAS-Nummer | Gruppe | Wirkungsbereich | PSM Zulassung | PSM Haus und Kleingarten | PSM allg. Flächen | Biozid Zulassung | Biozid PA oder sonstige Anwendung |
|------------------------------------|-------------------------|-----------|-----------------------------|--------------------|--------------------------|-------------------|----------------------|-----------------------------------|
| 2,4,5-T | 93-76-5 | Pestizid | Herbizid | nein | - | - | nein | - |
| 2,4-D | 94-75-7 | Pestizid | Herbizid | ja | ja | ja | nein | - |
| 2,4-DB | 94-82-6 | Pestizid | Herbizid | nein | - | - | nein | - |
| 2-Aminobenzimidazol | 934-32-7 | Pharma | - | - | - | - | - | - |
| 2-Hydroxyatrazin | 2163-68-0 | Pestizid | Herbizid (Metabolit) | nein (Atrazin) | - | - | nein (Atrazin) | - |
| 4,4-DDT | 50-29-3 | Pestizid | Insektizid | nein | - | - | nein | - |
| 4,5-Methyl-Benzotriazol | 29878-31-7, 136-85-6 | Industrie | - | - | - | - | - | - |
| 4-Isopropylamin | 99-88-7 | Pestizid | Herbizid (Metabolit) | nein (Isoproturon) | - | - | Review (Isoproturon) | - |
| Acetamidiprid | 135410-20-7 | Pestizid | Akarizid, Insektizid | ja | ja | ja | ja | 18 |
| Acifluorfen | 74070-46-5 | Pestizid | Herbizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Alachlor | 15972-60-8 | Pestizid | Herbizid | nein | - | - | nein | - |
| alpha-Endosulfan | 959-98-8 | Pestizid | Insektizid | nein | - | - | nein | - |
| Ametryn | 834-12-8 | Pestizid | Herbizid | nein | - | - | nein | - |
| Aminopyralid | 150114-71-9 | Pestizid | Herbizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Amisulprid | 71675-85-9 | Pharma | - | - | - | - | - | - |
| Anthranilsäureisopropylamid (AIPA) | 30391-89-0 | Pestizid | Herbizid (Metabolit) | nein (Bentazon) | - | - | nein (Bentazon) | - |
| Atrazin | 1912-24-9 | Pestizid | Herbizid | nein | - | - | nein | - |
| Az.inphos-ethyl | 2642-71-9 | Pestizid | Insektizid | nein | - | - | nein | - |
| Az.inphos-methyl | 86-50-0 | Pestizid | Insektizid | nein | - | - | nein | - |
| Azoxystrobin | 131860-33-8 | Pestizid | Fungizid | ja | ja | ja | ja | 7, 9, 10 |
| Beflubutamid | 113614-08-7 | Pestizid | Herbizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Bentazon | 25057-89-0 | Pestizid | Herbizid | nein | - | - | nein | - |
| Benzotriazol | 95-14-7 | Industrie | - | - | - | - | - | - |
| beta-Cyfluthrin | 68359-37-5 | Pestizid | Insektizid | nein | - | - | ja | 18 |
| beta-Endosulfan | 33213-65-9 | Pestizid | Insektizid | nein | - | - | nein | - |
| Bicalutamid | 90357-06-5 | Pharma | - | - | - | - | - | - |
| Bifenox | 42576-02-3 | Pestizid | Herbizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Bixafen | 581809-46-3 | Pestizid | Fungizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Boscalid | 188425-85-6 | Pestizid | Fungizid Wachstumsregler | ja | nein | ja | nein | - |
| Bromacil | 314-40-9 | Pestizid | Herbizid | nein | - | - | nein | - |
| Bromoxynil | 1689-84-5 | Pestizid | Herbizid | nein | - | - | nein | - |
| Bupropion | 34911-55-2 | Pharma | - | - | - | - | - | - |
| Carbamazepin-10,11-epoxid | 36507-30-9 | Pharma | - | - | - | - | - | - |
| Carbendazim | 10605-21-7 | Pestizid | Fungizid | nein | - | - | ja | 7, 9, 10 |
| Carbetamid | 16118-49-3 | Pestizid | Herbizid | nein (AF 12/2022) | - | - | nein | - |
| Chlorantraniliprol | 500008-45-7 | Pestizid | Insektizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Chlordan A (trans) | 5103-74-2 | Pestizid | Insektizid | nein | - | - | nein | - |
| Chlordan B (cis) | 5103-71-9 | Pestizid | Insektizid | nein | - | - | nein | - |
| Chlorfenvinphos | 470-90-6 | Pestizid | Insektizid | nein | - | - | nein | - |

| Stoffname/Gruppe | CAS-Nummer | Gruppe | Wirkungsbereich | PSM Zulassung | PSM Haus und Kleingarten | PSM allg. Flächen | Biozid Zulassung | Biozid PA oder sonstige Anwendung |
|--|-------------|-------------------------|-----------------------------|--------------------|--------------------------|-------------------|----------------------|-----------------------------------|
| Chloridazon (Pyrazon/ n-Chloridazon) | 1698-60-8 | Pestizid | Herbizid Wachstumsregler | nein | - | - | nein | - |
| Chlorpropham | 101-21-3 | Pestizid | Herbizid | nein | - | - | nein | - |
| Chlorpyrifos | 2921-88-2 | Pestizid | Insektizid | nein | - | - | nein (seit 2008) | 18 |
| Chlothalonil | 1897-45-6 | Pestizid | Fungizid | nein | - | - | nein (seit 2011) | 6, 7, 9, 10 |
| Chlortoluron | 15545-48-9 | Pestizid | Herbizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Citalopram | 59729-33-8 | Pharma | - | - | - | - | - | - |
| Clethodim | 99129-21-2 | Pestizid | Herbizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Climbazol | 38083-17-9 | Pharma | - | - | - | - | - | - |
| Clocinalop | 114420-56-3 | Pestizid | Herbizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Clomazon | 81777-89-1 | Pestizid | Herbizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Clopyralid | 1702-17-6 | Pestizid | Herbizid | ja | ja | nein | nein | - |
| Clothianidin | 210880-92-5 | Pestizid | Insektizid | nein | - | ja | nein | 8, 18 |
| Coumaphos | 56-72-4 | Pestizid | Insektizid | nein | - | - | nein | - |
| Coumarin 1 (7-Diethylamino-4-methylcoumarin) | 91-44-1 | Industrie | - | - | - | - | - | - |
| Cybutryn | 28159-98-0 | Pestizid | Fungizid | nein | - | - | nein (seit 2016) | 21 |
| Cycloxydim | 101205-02-1 | Pestizid | Herbizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Cymoxanil | 57966-95-7 | Pestizid | Fungizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Cypermethrin | 52315-07-8 | Pestizid | Insektizid | ja | nein | nein | ja | 8, 18 |
| Cyproconazol | 113096-99-4 | Pestizid | Fungizid | nein (AF 11/2022) | - | - | nein (seit 2020) | 8 |
| Cyprodinil | 121552-61-2 | Pestizid | Fungizid | ja | nein | nein | nein | - |
| DEET | 134-62-3 | Pestizid Pharma | Repellent | nein | - | - | ja | 19 |
| Deltamethrin | 52918-63-5 | Pestizid, Tierarznei | Insektizid | ja | ja | nein | ja | 18 |
| Demethon-S-methylsulfon | 17040-19-6 | Industrie | - | - | - | - | - | - |
| Demeton-O | 298-03-3 | Pestizid | Insektizid, Akarizid | nein | - | - | nein | - |
| Demeton-S | 126-75-0 | Pestizid | Insektizid, Akarizid | nein | - | - | nein | - |
| Demeton-S + Demeton-O (Summe) | 8065-48-3 | Industrie | - | - | - | - | - | - |
| Demeton-S-methyl | 919-86-8 | Pestizid | Insektizid, Akarizid | nein | - | - | nein | - |
| Desamino-Metamitron | 36993-94-9 | Pestizid | Herbizid (Metabolit) | ja (Metamitron) | nein | nein | nein (Metamitron) | - |
| Desaminometribuzin | 35045-02-4 | Pestizid | Herbizid (Metabolit) | ja (Metribuzin) | nein | nein | nein (Metribuzin) | - |
| Desethyl-2-hydroxyterbutylazin (MT14) | 66753-06-8 | Pestizid | Herbizid (Metabolit) | ja (Terbutylazin) | nein | nein | nein (Terbutylazin) | - |
| Desethylatrazin | 6190-65-4 | Pestizid | Herbizid (Metabolit) | nein (Atrazin) | - | - | nein (Atrazin) | - |
| Desethylterbutylazin (MT1) | 30125-63-4 | Pestizid | Herbizid (Metabolit) | ja (Terbutylazin) | nein | nein | nein (Terbutylazin) | - |
| Desisopropylatrazin | 1007-28-9 | Pestizid | Herbizid (Metabolit) | nein (Atrazin) | - | - | nein (Atrazin) | - |
| Desmedipham | 13684-56-5 | Pestizid | Herbizid | nein | - | - | nein | - |
| Desmethylisoproturon (1-(4-isopropylphenyl)-3-methylurea) | 34123-57-4 | Pestizid | Herbizid (Metabolit) | nein (Isoproturon) | - | - | Review (Isoproturon) | - |
| Desmethylvenlafaxin | 93413-62-8 | Pharma | - | - | - | - | - | - |
| Desmetryn | 1014-69-3 | Pestizid | Herbizid | nein | - | - | nein | - |

| Stoffname/Gruppe | CAS-Nummer | Gruppe | Wirkungsbereich | PSM Zulassung | PSM Haus und Kleingarten | PSM allg. Flächen | Biozid Zulassung | Biozid PA oder sonstige Anwendung |
|------------------------|-------------|-----------|------------------------|--------------------|--------------------------|-------------------|--------------------|-----------------------------------|
| Desphenyl-Chloridazon | 6339-19-1 | Pestizid | Herbizid (Metabolit) | nein (Chloridazon) | - | - | nein (Chloridazon) | - |
| Diazinon | 333-41-5 | Pestizid | Insektizid, Akarizid | nein | - | - | nein | - |
| Dicamba | 1918-00-9 | Pestizid | Herbizid | ja | ja | ja | nein | - |
| Dichlobenil | 1194-65-6 | Pestizid | Herbizid | nein | - | - | nein | - |
| Dichlorprop (2,4-DP) | 120-36-5 | Pestizid | Herbizid | ja (Dichlorprop-P) | nein | nein | nein | - |
| Dichlorvos | 62-73-7 | Pestizid | Insektizid | nein | - | - | nein (seit 2007) | 18 |
| Diclofop | 40843-25-2 | Pestizid | Herbizid | nein | - | - | nein | - |
| Dicofol | 115-32-2 | Pestizid | Insektizid | nein | - | - | nein | - |
| Difenoconazol | 119446-68-3 | Pestizid | Fungizid | ja | ja | ja | nein | - |
| Diflufenican | 83164-33-4 | Pestizid | Wachstumsregler | ja | ja | ja | nein | - |
| Dikegulac | 18467-77-1 | Industrie | Wachstumsregler | nein | - | - | nein | - |
| Dimethachlor | 50563-36-5 | Pestizid | Herbizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Dimethenamid | 87674-68-8 | Pestizid | Herbizid | nein | - | - | nein | - |
| Dimethenamid-P | 163515-14-8 | Pestizid | Herbizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Dimethoat | 60-51-5 | Pestizid | Insektizid | nein | - | - | nein | - |
| Dimethomorph | 110488-70-5 | Pestizid | Fungizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Dimoxystrobin | 149961-52-4 | Pestizid | Fungizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Diphenylguanidin, N,N- | 102-06-7 | Industrie | - | - | - | - | - | - |
| Disulfoton | 298-04-4 | Pestizid | Insektizid | nein | - | - | nein | - |
| Dithianon | 3347-22-6 | Pestizid | Fungizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Diuron | 330-54-1 | Pestizid | Herbizid | nein | - | - | Review | 7, 10 |
| Endosulfansulfat | 1031-07-8 | Pestizid | Insektizid (Metabolit) | nein (Endosulfan) | - | - | nein (Endosulfan) | - |
| Epoxiconazol | 133855-98-8 | Pestizid | Fungizid | nein | - | - | nein | - |
| Esfenvalerat | 66230-04-4 | Pestizid | Insektizid | ja | nein | nein | nein (seit 2016) | 18 |
| Ethofumesat | 26225-79-6 | Pestizid | Herbizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Etofenprox | 80844-07-1 | Pestizid | Insektizid | ja | nein | nein | ja | 8, 18 |
| Etrifofos | 38260-54-7 | Pestizid | Insektizid | nein | - | - | nein | - |
| Fenhexamid | 126833-17-8 | Pestizid | Fungizid | nein (AF 06/2023) | - | - | nein | - |
| Fenitrothion | 122-14-5 | Pestizid | Insektizid, Akarizid | nein | - | - | nein | - |
| Fenoxaprop-P | 113158-40-0 | Pestizid | Herbizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Fenoxaprop-P-ethyl | 71283-80-2 | Pestizid | Herbizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Fenpropiidin | 67306-00-7 | Pestizid | Fungizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Fenpropimorph | 67306-03-0 | Pestizid | Fungizid | nein | - | - | nein (seit 2021) | 8 |
| Fenthion | 55-38-9 | Pestizid | Insektizid | nein | - | - | nein | - |
| Florasulam | 145701-23-1 | Pestizid | Herbizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Fluazifop | 83066-88-0 | Pestizid | Herbizid | ja (Fluazifop-P) | nein | nein | nein | - |
| Fluazinam | 79622-59-6 | Pestizid | Fungizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Fluchloralin | 33245-39-5 | Pestizid | Herbizid | nein | - | - | nein | - |
| Fluconazol | 86386-73-4 | Pharma | - | - | - | - | - | - |

| Stoffname/Gruppe | CAS-Nummer | Gruppe | Wirkungsbereich | PSM Zulassung | PSM Haus und Kleingarten | PSM allg. Flächen | Biozid Zulassung | Biozid PA oder sonstige Anwendung |
|---------------------------------------|--------------------|-----------|------------------------|--------------------|--------------------------|-------------------|--------------------|-----------------------------------|
| Flufenacet | 142459-59-3 | Pestizid | Herbizid | ja | nein (AF 10/2022) | nein | nein | - |
| Flumioxazin | 103361-09-7 | Pestizid | Herbizid | ja | nein | ja | nein | - |
| Fluoxastrobin | 361377-29-9 | Pestizid | Fungizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Fluoxetin | 54910-89-3 | Pharma | - | - | - | - | - | - |
| Fluroxypyr | 69377-81-7 | Pestizid | Fungizid | ja | ja | ja | nein | - |
| Flurtamone | 96525-23-4 | Pestizid | Herbizid | nein | - | - | nein | - |
| Furalaxyl | 57646-30-7 | Pestizid | Fungizid | nein | - | - | nein | - |
| Fumecycloz | 60568-05-0 | Pestizid | Fungizid | nein | - | - | nein | - |
| Furosemid | 54-31-9 | Pharma | - | - | - | - | - | - |
| Haloxyfop | 69806-34-4 | Pestizid | Herbizid | nein | - | - | nein | - |
| HCH: Summe | 608-73-1 | Pestizid | Insektizid | nein | - | - | nein | - |
| HCH-alpha | 319-84-6 | Pestizid | Insektizid | nein | - | - | nein | - |
| HCH-beta | 319-85-7 | Pestizid | Insektizid | nein | - | - | nein | - |
| HCH-delta | 319-86-8 | Pestizid | Insektizid | nein | - | - | nein | - |
| HCH-epsilon | 6108-10-7 | Pestizid | Insektizid | nein | - | - | nein | - |
| HCH-gamma | 58-89-9 | Pestizid | Insektizid | nein | - | - | nein | - |
| Heptachlor | 76-44-8 | Pestizid | Insektizid | nein | - | - | nein | - |
| Heptachlor + Heptachlorepoxyd (Summe) | 76-44-8, 1024-57-3 | Pestizid | Insektizid | nein | - | - | nein | - |
| Heptachlorepoxyd A | 28044-83-9 | Pestizid | Insektizid (Metabolit) | nein (Heptachlor) | - | - | nein (Heptachlor) | - |
| Heptachlorepoxyd B | 1024-57-3 | Pestizid | Insektizid (Metabolit) | nein (Heptachlor) | - | - | nein (Heptachlor) | - |
| Hexabromcyclododecan | 25637-99-4 | Industrie | - | - | - | - | - | - |
| Hexazinon | 51235-04-2 | Pestizid | Herbizid | nein | - | - | nein | - |
| Hydroxybupropion | 106083-71-0 | Pharma | - | - | - | - | - | - |
| Ibuprofen | 15687-27-1 | Pharma | - | - | - | - | - | - |
| Icaridinsäure | - | Pestizid | Repellent (Metabolit) | nein (Icaridin) | - | - | ja (Icaridin) | 19 |
| Imidacloprid | 105827-78-9 | Pestizid | Insektizid | nein (AF 06/2022) | - | - | ja | 18 |
| Iprodion | 36734-19-7 | Pestizid | Fungizid | nein | - | - | nein | - |
| Irbesartan | 138402-11-6 | Pharma | - | - | - | - | - | - |
| iso-Chloridazon | 162354-96-3 | Pestizid | Herbizid | nein (Chloridazon) | - | - | nein (Chloridazon) | - |
| Isoproturon | 34123-59-6 | Pestizid | Herbizid | nein | - | - | Review | 7, 10 |
| Isoxaflutol | 141112-29-0 | Pestizid | Herbizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Ivermectin | 70288-86-7 | Pharma | - | - | - | - | - | - |
| Ketoconazol | 65277-42-1 | Pharma | - | - | - | - | - | - |
| Kresoxim-methyl | 143390-89-0 | Pestizid | Herbizid | ja | nein | nein | nein | - |
| lambda-Cyhalothrin | 91465-08-6 | Pestizid | Herbizid | ja | ja | ja | ja | 18 |
| Lidocain | 137-58-6 | Pharma | - | - | - | - | - | - |
| Linuron | 330-55-2 | Pestizid | Herbizid | nein | - | - | nein | - |
| Losartan | 114798-26-4 | Pharma | - | - | - | - | - | - |
| Malathion | 121-75-5 | Pestizid | Insektizid | nein | - | - | nein (seit 2008) | 18 |

| Stoffname/Gruppe | CAS-Nummer | Gruppe | Wirkungsbereich | PSM Zulassung | PSM Haus und Kleingarten | PSM allg. Flächen | Biozid Zulassung | Biozid PA oder sonstige Anwendung |
|-------------------------------|-------------|-----------|-----------------------------|--------------------|--------------------------|-------------------|------------------|-----------------------------------|
| Mandipropamid | 374726-62-2 | Pestizid | Fungizid | ja | ja | nein | nein | - |
| MCPA | 94-74-6 | Pestizid | Herbizid | ja | ja | ja | nein | Bitumenbahnen |
| Mecoprop (MCP) | 93-65-2 | Pestizid | Herbizid | ja (Mecoprop-P) | ja | ja | nein | Bitumenbahnen |
| Mesotrion | 104206-82-8 | Pestizid | Herbizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Metaxyl | 57837-19-1 | Pestizid | Fungizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Metamitron | 41394-05-2 | Pestizid | Herbizid Wachstumsregler | ja | nein | nein | nein | - |
| Metazachlor | 67129-08-2 | Pestizid | Herbizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Metconazol | 125116-23-6 | Pestizid | Fungizid Wachstumsregler | ja | nein | nein | nein | - |
| Methabenzthiazuron | 18691-97-9 | Pestizid | Herbizid | nein | - | - | nein | - |
| Methamidophos | 10265-92-6 | Pestizid | Insektizid, Akarizid | nein | - | - | nein | - |
| Methidathion | 950-37-8 | Pestizid | Insektizid, Akarizid | nein | - | - | nein | - |
| Methiocarb | 2032-65-7 | Pestizid | Insektizid, Akarizid | nein | - | - | nein | - |
| Methoprotin | 841-06-5 | Pestizid | Herbizid | nein | - | - | nein | - |
| Metobromuron | 3060-89-7 | Pestizid | Herbizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Metolachlor | 51218-45-2 | Pestizid | Herbizid | ja (S-Metolachlor) | nein | nein | nein | - |
| Metoxuron | 19937-59-8 | Pestizid | Herbizid | nein | - | - | nein | - |
| Metribuzin | 21087-64-9 | Pestizid | Herbizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Mevinphos | 7786-34-7 | Pestizid | Insektizid, Akarizid | nein | - | - | nein | - |
| Moclobemid | 71320-77-9 | Pharma | - | - | - | - | - | - |
| Monolinuron | 1746-81-2 | Pestizid | Herbizid | nein | - | - | Review | 2 |
| N-Acetylsulfadiazin | 127-74-2 | Pharma | - | - | - | - | - | - |
| Napropamid | 15299-99-7 | Pestizid | Herbizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Nicosulfuron | 111991-09-4 | Pestizid | Herbizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Omethoat | 1113-02-6 | Pestizid | Insektizid | nein | - | - | nein | - |
| Orysasstrobin | 248593-16-0 | Pestizid | Fungizid | nein | - | - | nein | - |
| Oxadiazon | 19666-30-9 | Pestizid | Herbizid | nein | - | - | nein | - |
| Oxcarbazezin | 28721-07-5 | Pharma | - | - | - | - | - | - |
| Oxydemeton-methyl | 301-12-2 | Pestizid | Insektizid | nein | - | - | nein | - |
| Parathion-ethyl | 56-38-2 | Pestizid | Insektizid, Akarizid | nein | - | - | nein | - |
| Parathion-methyl | 298-00-0 | Pestizid | Insektizid, Akarizid | nein | - | - | nein | - |
| Penconazol | 66246-88-6 | Pestizid | Fungizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Pendimethalin | 40487-42-1 | Pestizid | Herbizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Pentobarbital | 76-74-4 | Pharma | - | - | - | - | - | - |
| Pethoxamid | 106700-29-2 | Pestizid | Herbizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Phenmedipham | 13684-63-4 | Pestizid | Herbizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Phenobarbital | 9010-10-0 | Pharma | - | - | - | - | - | - |
| Phosphorsäuretriethylylester | 78-40-0 | Industrie | - | - | - | - | - | - |
| Phosphorsäuretriisobutylester | 126-71-6 | Industrie | - | - | - | - | - | - |
| Phoxim | 14816-18-3 | Pestizid | Insektizid, Akarizid | nein | - | - | nein (seit 2008) | 18 |

| Stoffname/Gruppe | CAS-Nummer | Gruppe | Wirkungsbereich | PSM Zulassung | PSM Haus und Kleingarten | PSM allg. Flächen | Biozid Zulassung | Biozid PA oder sonstige Anwendung |
|-------------------|-------------|----------|-----------------------------|-------------------|--------------------------|-------------------|------------------|-----------------------------------|
| Picloram | 2545-60-0 | Pestizid | Herbizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Picolinaten | 137641-05-5 | Pestizid | Herbizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Picoxystrobin | 117428-22-5 | Pestizid | Fungizid | nein | - | - | nein | - |
| Pinoxaden | 243973-20-8 | Pestizid | Herbizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Pirimicarb | 23103-98-2 | Pestizid | Insektizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Prochloraz | 67747-09-5 | Pestizid | Fungizid | nein (AF 06/2023) | - | - | nein | - |
| Prometryn | 7287-19-6 | Pestizid | Herbizid | nein | - | - | nein (seit 2011) | 7 |
| Propamocarb | 24579-73-5 | Pestizid | Fungizid | ja | ja | ja | nein | - |
| Propanil | 709-98-8 | Pestizid | Herbizid | nein | - | - | nein | - |
| Propaquizatop | 111479-05-1 | Pestizid | Herbizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Propazin | 139-40-2 | Pestizid | Herbizid | nein | - | - | nein | - |
| Propham | 122-42-9 | Pestizid | Herbizid | nein | - | - | nein | - |
| Propiconazol | 60207-90-1 | Pestizid | Fungizid | nein | - | - | ja | 7, 8, 9 |
| Propoxycarbazon | 145026-81-9 | Pestizid | Herbizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Propyzamid | 23950-58-5 | Pestizid | Herbizid | ja | nein | ja | nein | - |
| Prosulfocarb | 52888-80-9 | Pestizid | Herbizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Prothioconazol | 178928-70-6 | Pestizid | Fungizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Pyraclostrobin | 175013-18-0 | Pestizid | Fungizid Wachstumsregler | ja | nein | ja | nein | - |
| Pyrimethanil | 53112-28-0 | Pestizid | Fungizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Quinmerac | 90717-03-6 | Pestizid | Herbizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Quinoxifen | 124495-18-7 | Pestizid | Fungizid | nein | - | - | nein | - |
| Quizalofop | 76578-12-6 | Pestizid | Herbizid | ja (Quizalofop-P) | nein | nein | nein | - |
| Ranitidin | 66357-35-5 | Pharma | - | - | - | - | - | - |
| Sebuthylazin | 7286-69-3 | Pestizid | Herbizid | nein | - | - | nein | - |
| Simazin | 122-34-9 | Pestizid | Herbizid | nein | - | - | nein | - |
| Spiroxamine | 118134-30-8 | Pestizid | Fungizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Sulfotrion | 99105-77-8 | Pestizid | Herbizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Sulfadiazin | 68-35-9 | Pharma | - | - | - | - | - | - |
| Tau-Fluvalinat | 102851-06-9 | Pestizid | Insektizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Tebuconazol | 107534-96-3 | Pestizid | Fungizid Wachstumsregler | ja | ja | ja | ja | 7, 8, 10 |
| Tebufoenozid | 112410-23-8 | Pestizid | Insektizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Telmisartan | 144701-48-4 | Pharma | - | - | - | - | - | - |
| Terbutylazin | 5915-41-3 | Pestizid | Herbizid | ja | nein | nein | nein (seit 2011) | 11, 12 |
| Terbutryn | 886-50-0 | Pestizid | Herbizid | nein | - | - | Review | 7, 9, 10 |
| Thiacloprid | 111988-49-9 | Pestizid | Insektizid | nein | - | - | nein (seit 2019) | 8 |
| Thiamethoxam | 153719-23-4 | Pestizid | Insektizid | nein | - | - | ja | 8, 18 |
| Thiophanat-methyl | 23564-05-8 | Pestizid | Fungizid | nein | - | - | nein | - |
| Tolyfluanid | 731-27-1 | Pestizid | Fungizid | nein | - | - | ja | 7, 8, 21 |
| Tramadol | 27203-92-5 | Pharma | - | - | - | - | - | - |

| Stoffname/Gruppe | CAS-Nummer | Gruppe | Wirkungsbereich | PSM Zulassung | PSM Haus und Kleingarten | PSM allg. Flächen | Biozid Zulassung | Biozid PA oder sonstige Anwendung |
|---|-------------|--------------------|-----------------|---------------|--------------------------|-------------------|------------------|-----------------------------------|
| Triadimenol | 55219-65-3 | Pestizid | Fungizid | nein | - | - | nein | - |
| Triazophos | 24017-47-8 | Pestizid | Insektizid | nein | - | - | nein | - |
| Triclopyr | 55335-06-3 | Pestizid | Herbizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Triclosan | 3380-34-5 | Pestizid Pharma | Mikrobizid | nein | - | - | nein (seit 2016) | 1, 2, 7, 9 |
| Trifloxystrobin | 141517-21-7 | Pestizid | Herbizid | ja | ja | ja | nein | - |
| Trifluralin | 1582-09-8 | Pestizid | Herbizid | nein | - | - | nein | - |
| Tri-n-butylphosphat (TBP) | 126-73-8 | Industrie | - | - | - | - | - | - |
| Triphenylphosphat (TPP) | 115-86-6 | Industrie | - | - | - | - | - | - |
| Triphenylphosphinoxid (TPPO) | 791-28-6 | Industrie | - | - | - | - | - | - |
| Tris(1,3-dichlor-2-propyl)phosphat (TDCP) | 13674-87-8 | Industrie | - | - | - | - | - | - |
| Tris(2-butoxyethyl)phosphat (TBEP) | 78-51-3 | Industrie | - | - | - | - | - | - |
| Tris(2-chlorethyl)phosphat (TCEP) | 115-96-8 | Industrie | - | - | - | - | - | - |
| Tris(2-chlorpropyl)phosphat (TCPP) | 13674-84-5 | Industrie | - | - | - | - | - | - |
| Tritosulfuron | 142469-14-5 | Pestizid | Herbizid | ja | nein | nein | nein | - |
| Valsartan | 137862-53-4 | Pharma | - | - | - | - | - | - |
| Valsartansäure | 164265-78-5 | Pharma | - | - | - | - | - | - |
| Venlafaxin | 93413-69-5 | Pharma | - | - | - | - | - | - |
| Vinclozolin | 50471-44-8 | Pestizid | Fungizid | nein | - | - | nein | - |

Tabelle A2: Referenzwerte für Pestizidwirkstoffe und Metaboliten, die mindestens einmal > BG gemessen wurden
 Datenquellen: ¹⁾Lewis et al. (2016), ²⁾Liess et al. (2022), ³⁾US EPA (2022)

| Stoffname/Gruppe | CAS-Nummer | BG in µg/L | ZHK-UQN in µg/L (OGewV, 2016) | JD-UQN in µg/L (OGewV, 2016) | RAC in µg/L (UBA, 2020) | LC ₅₀ in µg/L (<i>Daphnia magna</i>) |
|--|-------------|------------|----------------------------------|---------------------------------|----------------------------|--|
| 2,4,5-T | 93-76-5 | 0,02 | - | - | - | 5000 ¹⁾ |
| 2,4-D | 94-75-7 | 0,02 | 1 | 0,2 | 1,1 | 12400 ²⁾ |
| Azoxystrobin | 131860-33-8 | 0,02 | - | - | 0,55 | 230 ¹⁾ |
| Bentazon | 25057-89-0 | 0,02 | - | 0,1 | 0,46 | 100000 ¹⁾ |
| Boscalid | 188425-85-6 | 0,02 | - | - | 12,5 | 5330 ¹⁾ |
| Bromacil | 314-40-9 | 0,02 | - | 0,6 | - | 119000 ¹⁾ |
| Carbendazim | 10605-21-7 | 0,05 | 0,7 | 0,2 | 0,15 | 150 ¹⁾ |
| Chlorpyrifos | 2921-88-2 | 0,01 | 0,1 | 0,03 | 0,00045 | 0,1 ¹⁾ |
| Clopyralid | 1702-17-6 | 0,1 | - | - | 100 | 99000 ¹⁾ |
| Cyprodinil | 121552-61-2 | 0,01 | - | - | 0,75 | 220 ¹⁾ |
| DEET | 134-62-3 | 0,01 | - | - | - | 75000 ¹⁾ |
| Desamino-Metamitron | 36993-94-9 | 0,03 | - | - | - | 745000 ¹⁾ |
| Desethyl-2-hydroxyterbutylazin (MT14) | 66753-06-8 | 0,02 | - | - | - | 15000 ¹⁾ |
| Desethylatrazin | 6190-65-4 | 0,02 | - | - | - | 35600 ³⁾ |
| Desethylterbutylazin (MT1) | 30125-63-4 | 0,02 | - | - | - | 42000 ¹⁾ |
| Desmethylisoproturon (1-(4-Isopropylphenyl)-3-methylurea) | 34123-57-4 | 0,03 | - | - | - | 16000 ¹⁾ |
| Desphenyl-Chloridazon | 6339-19-1 | 0,02 | - | - | - | 100000 ¹⁾ |
| Dicamba | 1918-00-9 | 0,02 | - | - | 180 | 41000 ¹⁾ |
| Dichlorprop (2,4-DP) | 120-36-5 | 0,02 | - | 0,1 | 5,2 | 100000 ¹⁾ |
| Dicofol | 115-32-2 | 0,01 | - | 0,0013 | - | 140 ¹⁾ |
| Diflufenican | 83164-33-4 | 0,01 | - | 0,009 | 0,025 | 240 ¹⁾ |
| Dimethenamid | 87674-68-8 | 0,02 | - | - | 1,52 | 3200 ¹⁾ |
| Dimethenamid-P | 163515-14-8 | 0,02 | - | - | 1,52 | 3200 ¹⁾ |
| Dimethomorph | 110488-70-5 | 0,05 | - | - | 5,6 | 20100 ¹⁾ |
| Diuron | 330-54-1 | 0,05 | 1,8 | 0,2 | 0,79 | 5700 ¹⁾ |
| Ethofumesat | 26225-79-6 | 0,02 | - | - | 15,6 | 13520 ¹⁾ |
| Fenpropidin | 67306-00-7 | 0,05 | - | - | 0,25 | 540 ¹⁾ |
| Fluazifop | 83066-88-0 | 0,02 | - | - | 146 | 280000 ³⁾ |
| Flufenacet | 142459-58-3 | 0,02 | 0,2 | 0,04 | 12 | 30900 ¹⁾ |
| Fluroxypyr | 69377-81-7 | 0,02 | - | - | 9,2 (Säure) | 100000 ¹⁾ |
| HCH: Summe | 608-73-1 | 0,01 | 0,04 | 0,02 | - | - |
| HCH-gamma | 58-89-9 | 0,005 | - | - | - | 1600 ¹⁾ |
| Icaridinsäure | - | 0,02 | - | - | - | 100000 (Icaridin) ¹⁾ |
| Imidacloprid | 105827-78-9 | 0,02 | 0,1 | 0,002 | 0,009 | 8,775 ²⁾ |
| Isoproturon | 34123-59-6 | 0,05 | 1 | 0,3 | 1,3 | 580 ¹⁾ |
| MCPA | 94-74-6 | 0,02 | - | 2 | 4,33 | 190000 ¹⁾ |
| Mecoprop (MCP) | 93-65-2 | 0,02 | - | 0,1 | 0,9 | 91000 ¹⁾ |
| Metamitron | 41394-05-2 | 0,05 | - | - | 38 | 5700 ¹⁾ |
| Metazachlor | 67129-08-2 | 0,02 | - | 0,4 | 1,67 | 33000 ¹⁾ |
| Metobromuron | 3060-89-7 | 0,02 | - | - | 13 | 44100 ¹⁾ |
| Metolachlor | 51218-45-2 | 0,05 | - | 0,2 | 1,22 | 23500 ¹⁾ |
| Metribuzin | 21087-64-9 | 0,02 | - | 0,2 | 0,584 | 49000 ¹⁾ |
| Monolinuron | 1746-81-2 | 0,02 | 20 | 0,2 | - | 32500 ¹⁾ |
| Nicosulfuron | 111991-09-4 | 0,1 | 0,09 | 0,009 | 0,09 | 90000 ¹⁾ |
| Pethoxamid | 106700-29-2 | 0,02 | - | - | 2,67 | 23000 ¹⁾ |
| Pirimicarb | 23103-98-2 | 0,02 | - | 0,09 | 0,17 | 17 ¹⁾ |
| Propiconazol | 60207-90-1 | 0,02 | - | 1 | 2 | 10200 ¹⁾ |
| Prosulfocarb | 52888-80-9 | 0,05 | - | - | 3,8 | 510 ¹⁾ |
| Quinmerac | 90717-03-6 | 0,02 | - | - | 408 | 100000 ¹⁾ |
| Quizalofop | 76578-12-6 | 0,02 | - | - | 2,1 | 2100 ¹⁾ |
| Spiroxamine | 118134-30-8 | 0,05 | - | - | 0,2 | 6100 ¹⁾ |
| Tebuconazol | 107534-96-3 | 0,02 | - | - | 0,625 | 2790 ¹⁾ |
| Terbutylazin | 5915-41-3 | 0,02 | - | 0,5 | 1,9 | 21200 ¹⁾ |
| Terbutryn | 886-50-0 | 0,01 | 0,34 | 0,065 | - | 2660 ¹⁾ |
| Thiacloprid | 111988-49-9 | 0,02 | - | - | 0,004 | 1,06 ²⁾ |
| Triclosan | 3380-34-5 | 0,01 | 0,2 | 0,02 | - | 390 ³⁾ |

Tabelle A3: Produktarten von Bioziden

| | | |
|--|---------------|--|
| Hauptgruppe 1 Desinfektionsmittel | Produktart 1 | Menschliche Hygiene |
| | Produktart 2 | Desinfektionsmittel und Algenbekämpfungsmittel, die nicht für eine direkte Anwendung bei Menschen und Tieren bestimmt sind |
| | Produktart 3 | Hygiene im Veterinärbereich |
| | Produktart 4 | Lebens- und Futtermittelbereich |
| | Produktart 5 | Trinkwasser |
| Hauptgruppe 2 Schutzmittel | Produktart 6 | Schutzmittel für Produkte bei Lagerung |
| | Produktart 7 | Beschichtungsschutzmittel |
| | Produktart 8 | Holzschutzmittel |
| | Produktart 9 | Schutzmittel für Fasern, Leder, Gummi und polymerisierte Materialien |
| | Produktart 10 | Schutzmittel für Baumaterialien |
| | Produktart 11 | Schutzmittel für Flüssigkeiten in Kühl- und Verfahrenssystemen |
| | Produktart 12 | Schleimbekämpfungsmittel |
| | Produktart 13 | Schutzmittel für Bearbeitungs- und Schneidflüssigkeiten |
| Hauptgruppe 3 Schädlings- bekämpfungsmittel | Produktart 14 | Rodentizide |
| | Produktart 15 | Avizide |
| | Produktart 16 | Bekämpfungsmittel gegen Mollusken und Würmer und Produkte gegen andere Wirbellose |
| | Produktart 17 | Fischbekämpfungsmittel |
| | Produktart 18 | Insektizide, Akarizide und Produkte gegen andere Arthropoden |
| | Produktart 19 | Repellentien und Lockmittel |
| | Produktart 20 | Produkte gegen sonstige Wirbeltiere |
| Hauptgruppe 4 Sonstige Biozide | Produktart 21 | Antifouling-Produkte |
| | Produktart 22 | Flüssigkeiten für Einbalsamierung und Taxidermie |

Anhang B: Definition der Messstellen und Feldprotokolle

Tabelle B1: Alle genutzten Messstellen mit Bezeichnung und Koordinaten

| Ort | Messstelle | Bedeutung | Koordinaten |
|---------------------------------|------------|--------------------|--|
| Biblis | BI-KA | Kläranlagenablauf | 49.689114, 8.417133 |
| | BI-OH | Gewässer Oberhalb | 49.687245, 8.417650 |
| | BI-UH | Gewässer Unterhalb | PN1: 49.690130, 8.417067 PN2 bis PN4: 49.696011, 8.418917 |
| Brensbach | BR-KA | Kläranlagenablauf | 49.78463, 8.865142 |
| | BR-OH | Gewässer Oberhalb | 49.784664, 8.865069 |
| | BR-UH | Gewässer Unterhalb | 49.785169, 8.864244 |
| Reinheim/ Spachbrücken | RE-KA | Kläranlagenablauf | 49.852482, 8.849804 |
| | RE-OH | Gewässer Oberhalb | 49.862467, 8.843642 |
| | RE-UH | Gewässer Unterhalb | 49.863046, 8.843003 |
| Groß-Zimmern | GZ-KA | Kläranlagenablauf | 49.884434, 8.839613 |
| | GZ-OH | Gewässer Oberhalb | 49.884837, 8.839666 |
| | GZ-UH | Gewässer Unterhalb | 49.883856, 8.839229 |
| Groß-Umstadt | GU-KA | Kläranlagenablauf | 49.890136, 8.916623 |
| | GU-OH | Gewässer Oberhalb | 49.887293, 8.918397 |
| | GU-UH | Gewässer Unterhalb | 49.892642, 8.914873 |
| Modautal/ Brandau | MB-KA | Kläranlagenablauf | 49.741537, 8.734936 |
| | MB-OH | Gewässer Oberhalb | 49.739592, 8.732702 |
| | MB-UH | Gewässer Unterhalb | 49.743426, 8.733589 |
| Modautal/ Ernthofen | ME-KA | Kläranlagenablauf | 49.778036, 8.746724 |
| | ME-OH | Gewässer Oberhalb | 49.774913, 8.744688 |
| | ME-UH | Gewässer Unterhalb | 49.779541, 8.746726 |
| Mühltal/ Nieder-Ramstadt | MU-KA | Kläranlagenablauf | 49.818932, 8.69053 |
| | MU-OH | Gewässer Oberhalb | 49.818701, 8.692058 |
| | MU-UH | Gewässer Unterhalb | 49.818853, 8.688653 |

Tabelle B2: Feldprotokoll der Probenahmen 1 und 2

| 12.04.2022 | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------|----------------------|-------|---------------------|-------|----------------------|-------|----------------------|-------|---------------------|-------|--------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|
| PN-Stelle | RE-OH | RE-UH | GZ-OH | GZ-UH | GU-OH | GU-UH | BR-OH | BR-UH | MB-OH | MB-UH | ME-OH | ME-UH | MU-OH | MU-UH | BI-OH | BI-UH |
| Uhrzeit | 08:40 | 08:50 | 09:20 | 09:25 | 09:55 | 09:50 | 10:30 | 10:40 | 11:06 | 11:25 | 11:45 | 11:55 | 12:25 | 12:40 | 14:00 | 14:10 |
| Temperatur | 8,2 | 8,2 | 8,6 | 8,7 | 8,2 | 9,5 | 7,4 | 8 | 7,9 | 8,7 | 8,4 | 8,3 | 10,5 | 10,5 | 10,1 | 12,8 |
| Leitfähigkeit | 238 | 271 | 273 | 298 | 636 | 857 | 182 | 231 | 216 | 244 | 248 | 261 | 370 | 430 | 647 | 647 |
| Sauerstoff | 11,14 | 11,19 | 11,21 | 11,02 | 11,55 | 9,45 | 11,67 | 11,4 | 11,32 | 11,03 | 11,5 | 11,36 | 11,46 | 11,35 | 5,8 | 6 |
| pH | 8,15 | 8,18 | 8,14 | 8,15 | 7,79 | 8,46 | 8,5 | 8,38 | 8,28 | 8,37 | 8,13 | 8,22 | 8,53 | 8,13 | 7,8 | 7,48 |
| PN-Stelle | RE-KA | | GZ-KA | | GU-KA | | BR-KA | | MB-KA | | ME-KA | | MU-KA | | BI-KA | |
| Startzeit | 12. Apr | 00:00 | 12. Apr | 07:30 | 12. Apr | 08:00 | 12. Apr | 00:00 | 12. Apr | 07:45 | 12. Apr | 08:00 | 12. Apr | 00:00 | 12. Apr | 08:00 |
| Endzeit | 13. Apr | 00:00 | 13. Apr | 07:30 | 13. Apr | 08:00 | 13. Apr | 00:00 | 13. Apr | 07:45 | 13. Apr | 08:00 | 13. Apr | 00:00 | 13. Apr | 08:00 |
| Abfluss | 14014 m ³ | | 4824 m ³ | | 10031 m ³ | | 19895 m ³ | | 1615 m ³ | | 566 m ³ | | 7235 m ³ | | 2277 m ³ | |

| 11.05.2022 | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------|--------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|--------------------|-------|--------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|
| PN-Stelle | RE-OH | RE-UH | GZ-OH | GZ-UH | GU-OH | GU-UH | BR-OH | BR-UH | MB-OH | MB-UH | ME-OH | ME-UH | MU-OH | MU-UH | BI-OH | BI-UH |
| Uhrzeit | 08:40 | 08:50 | 09:15 | 09:25 | 09:40 | 09:50 | 10:20 | 10:25 | 11:50 | 12:00 | 12:20 | 12:25 | 13:05 | 12:50 | - | 14:15 |
| Temperatur | 15,8 | 15,5 | 16,1 | 15,9 | 16,2 | 16,9 | 15,4 | 15,4 | 15,4 | 15,9 | 17,6 | 15,9 | 18,2 | 18,1 | - | 24,4 |
| Leitfähigkeit | 413 | 450 | 462 | 530 | 618 | 1173 | 294 | 375 | 289 | 341 | 309 | 325 | 509 | 677 | - | 1172 |
| Sauerstoff | 8,76 | 9,9 | 9,17 | 8,86 | 9,39 | 8,4 | 8,82 | 9,47 | 9,03 | 8,89 | 8,79 | 9,33 | 9,41 | 8,56 | - | 8,55 |
| pH | 8,11 | 8,2 | 8,34 | 8,11 | 8,57 | 7,88 | 8,16 | 8,12 | 8,5 | 8,6 | 8,38 | 8,21 | 8,47 | 8,16 | - | 7,93 |
| PN-Stelle | RE-KA | | GZ-KA | | GU-KA | | BR-KA | | MB-KA | | ME-KA | | MU-KA | | BI-KA | |
| Startzeit | 11. Mai | 10:00 | 11. Mai | 07:30 | 11. Mai | 08:00 | 11. Mai | 08:00 | 11. Mai | 08:00 | 11. Mai | 08:30 | 11. Mai | 00:00 | 11. Mai | 08:00 |
| Endzeit | 11. Mai | 12:00 | 12. Mai | 07:30 | 12. Mai | 08:00 | 11. Mai | 16:00 | 12. Mai | 08:00 | 12. Mai | 08:30 | 12. Mai | 00:00 | 12. Mai | 08:00 |
| Abfluss | 420 m ³ | | 3642 m ³ | | 7059 m ³ | | 2169 m ³ | | 803 m ³ | | 302 m ³ | | 7282 m ³ | | 1721 m ³ | |

Tabelle B3: Feldprotokoll der Probenahmen 3 und 4

| 05.06.2022 | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------|---------------------|-------|---------------------|-------|----------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|--------------------|-------|----------------------|-------|---------------------|-------|
| PN-Stelle | RE-OH | RE-UH | GZ-OH | GZ-UH | GU-OH | GU-UH | BR-OH | BR-UH | MB-OH | MB-UH | ME-OH | ME-UH | MU-OH | MU-UH | BI-OH | BI-UH |
| Uhrzeit | 08:40 | 08:50 | 09:10 | 09:20 | 09:40 | 09:50 | 10:20 | 10:30 | 11:10 | 11:25 | 11:35 | 12:15 | 13:00 | 12:50 | - | 14:00 |
| Temperatur | 16,7 | 16,7 | 17,1 | 17,3 | 16,2 | 17,2 | 16,2 | 16,2 | 14,6 | 14,8 | 15,2 | 15,5 | 17,8 | 18 | - | 20,6 |
| Leitfähigkeit | 466 | 484 | 527 | 603 | 597 | 1190 | 326 | 435 | 292 | 364 | 333 | 350 | 532 | 753 | - | 1420 |
| Sauerstoff | 8,46 | 7,85 | 8,71 | 8,13 | 8,84 | 7,54 | 8,7 | 9,28 | 9,48 | 9,1 | 9,53 | 9,38 | 8,95 | - | - | 5,4 |
| pH | 7,82 | 7,72 | 7,82 | 7,91 | 8,13 | 7,61 | 9,03 | 8,5 | 8,12 | 8,14 | 8,12 | 8,2 | 8,16 | 7,7 | - | 7,45 |
| PN-Stelle | RE-KA | | GZ-KA | | GU-KA | | BR-KA | | MB-KA | | ME-KA | | MU-KA | | BI-KA | |
| Startzeit | 06. Jun | 00:00 | 05. Jun | 07:30 | 06. Jun | 08:00 | 05. Jun | 00:00 | 05. Jun | 09:30 | 05. Jun | 09:30 | 05. Jun | 00:00 | 05. Jun | 08:00 |
| Endzeit | 07. Jun | 00:00 | 06. Jun | 07:30 | 07. Jun | 08:00 | 06. Jun | 00:00 | 06. Jun | 09:30 | 06. Jun | 09:30 | 06. Jun | 00:00 | 06. Jun | 08:00 |
| Abfluss | 9807 m ³ | | 7700 m ³ | | 10445 m ³ | | 9229 m ³ | | 1183 m ³ | | 730 m ³ | | 12187 m ³ | | 5381 m ³ | |
| 21.06.2022 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| PN-Stelle | RE-OH | RE-UH | GZ-OH | GZ-UH | GU-OH | GU-UH | BR-OH | BR-UH | MB-OH | MB-UH | ME-OH | ME-UH | MU-OH | MU-UH | BI-OH | BI-UH |
| Uhrzeit | 08:35 | 08:30 | 09:05 | 09:15 | 09:35 | 09:40 | 10:10 | 10:20 | - | - | 10:50 | 11:00 | 12:05 | 12:00 | - | 12:50 |
| Temperatur | 16,7 | 17,1 | 17,7 | 18 | 16 | 17,9 | 16,6 | 16,9 | - | - | 14,4 | 14,5 | 17,4 | 18,8 | - | 24,2 |
| Leitfähigkeit | 521 | 593 | 597 | 686 | 598 | 1224 | 340 | 453 | - | - | 347 | 354 | 563 | 812 | - | 1286 |
| Sauerstoff | 8,14 | 7,21 | 8,68 | 7,96 | 9,18 | 7,45 | 9,13 | 9,11 | - | - | 9,66 | 9,67 | 9,34 | 8,73 | - | 10,27 |
| pH | 7,84 | 7,82 | 7,95 | 7,71 | 8,23 | 7,5 | 8,04 | 7,85 | - | - | 8 | 7,99 | 8,14 | 7,7 | - | 8,03 |
| PN-Stelle | RE-KA | | GZ-KA | | GU-KA | | BR-KA | | MB-KA | | ME-KA | | MU-KA | | BI-KA | |
| Startzeit | 21. Jun | 00:00 | 21. Jun | 07:30 | 21. Jun | 08:00 | 22. Jun | 14:00 | - | - | 23. Jun | 10:00 | 21. Jun | 00:00 | 21. Jun | 08:00 |
| Endzeit | 22. Jun | 00:00 | 22. Jun | 07:30 | 22. Jun | 08:00 | 22. Jun | 16:00 | - | - | 23. Jun | 12:00 | 22. Jun | 00:00 | 22. Jun | 08:00 |
| Abfluss | 4117 m ³ | | 2833 m ³ | | 5539 m ³ | | 400 m ³ | | - | | 22 m ³ | | 6316 m ³ | | 1559 m ³ | |

Anhang C: Grafiken mit allen Stoffgruppen als Zusammenfassung

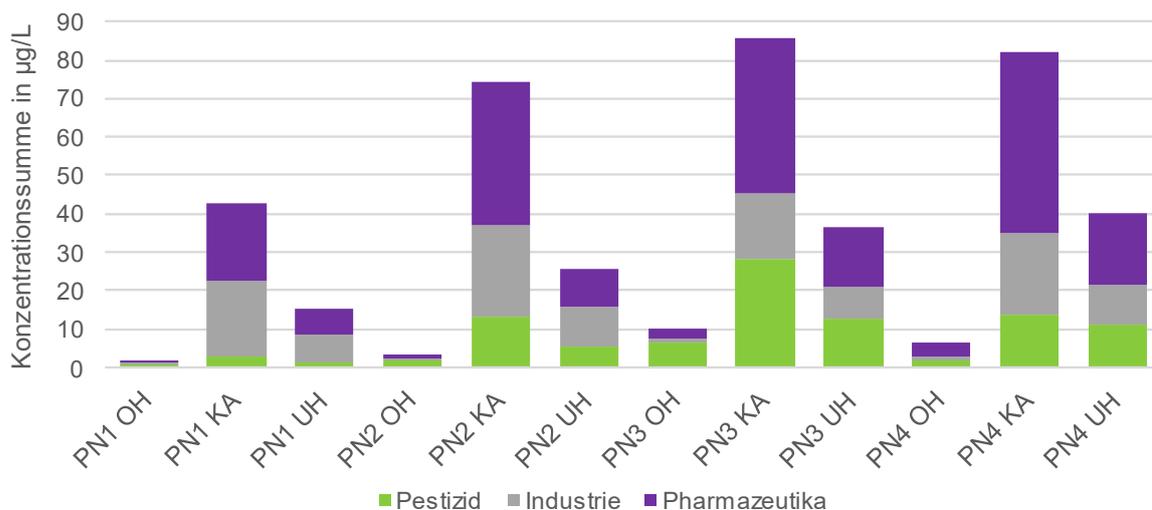


Abbildung C1: Konzentrationssumme aller untersuchten Substanzen gruppiert nach Probennahme, Art der Messstelle und Stoffgruppe in der Region der Gersprenz

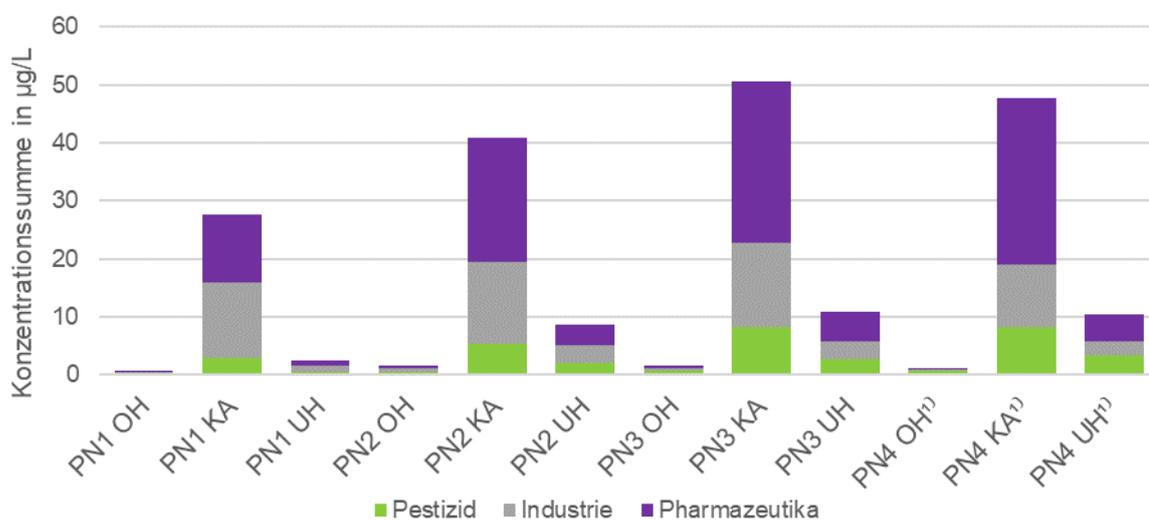


Abbildung C2: Konzentrationssumme aller untersuchten Substanzen gruppiert nach Probennahme, Art der Messstelle und Stoffgruppe in der Region der Modau (¹⁾ eine Messstelle weniger als PN1 bis PN3)

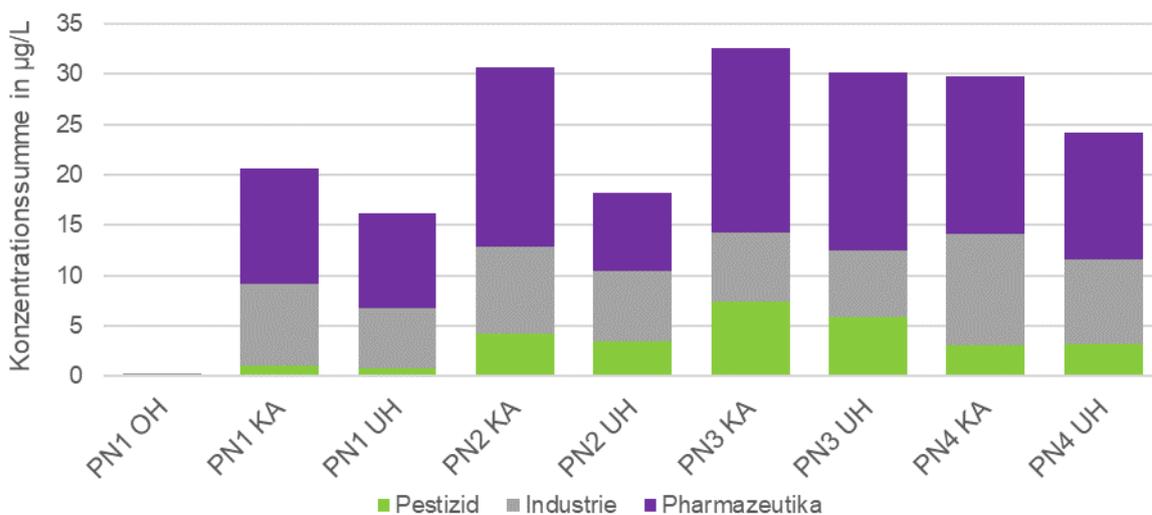


Abbildung C3: Konzentrationssumme aller untersuchten Substanzen gruppiert nach Probennahme, Art der Messstelle und Stoffgruppe am Halbmaasgraben

Anhang D: Grafiken zu den Messwerten der Gebiete aus dem Jahr 2019

Zur besseren Sichtbarkeit wurde für manche Stoffe eine zweite Achse angelegt. Es gilt immer der Wert links des Balkens. Bei mehreren Messwerten pro Monat ist der Mittelwert abgebildet.

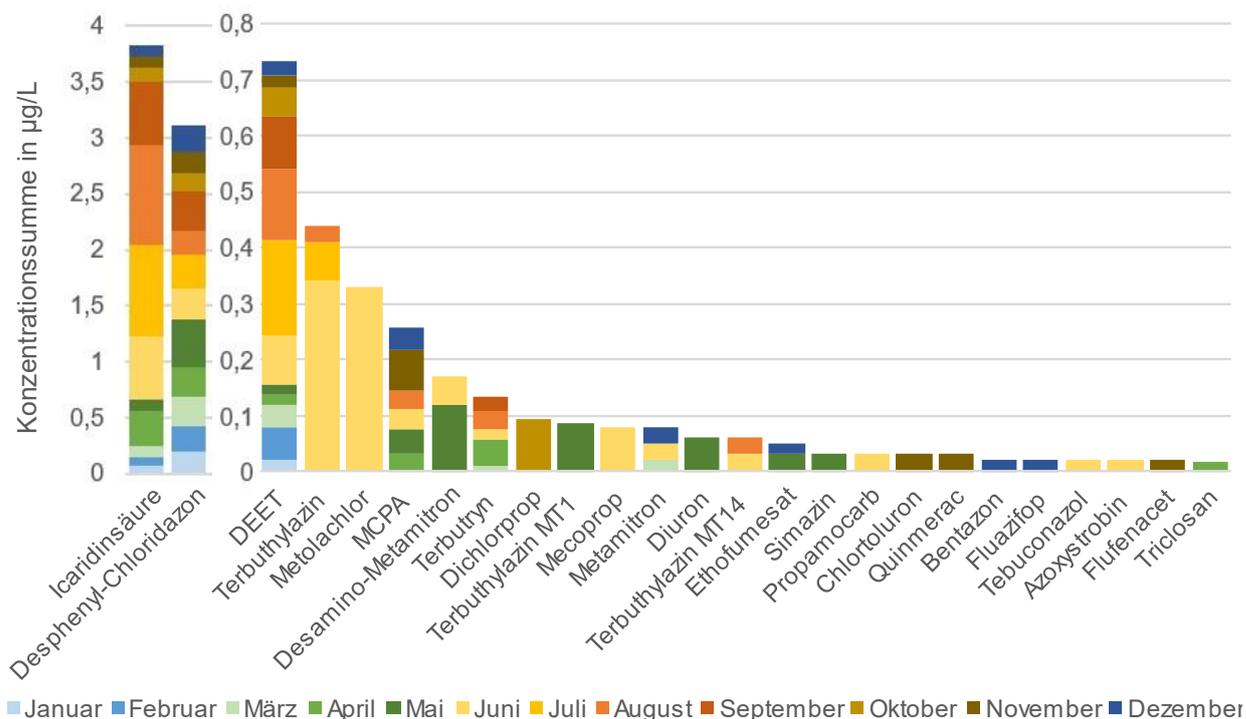


Abbildung D1: Gemessene Pestizide an der Gersprenz im Jahr 2019 als Jahressumme nach Monaten

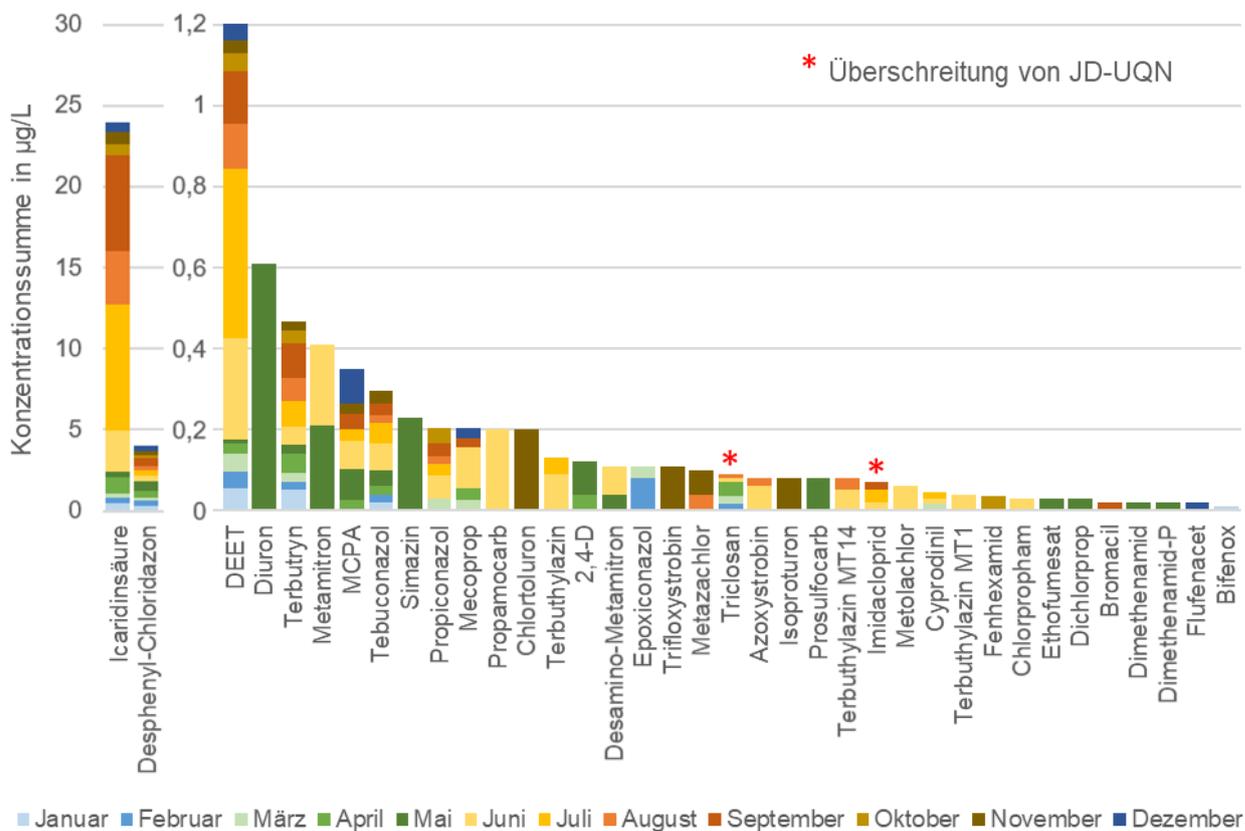


Abbildung D2: Gemessene Pestizide am unteren Ohlebach im Jahr 2019 als Jahressumme nach Monaten

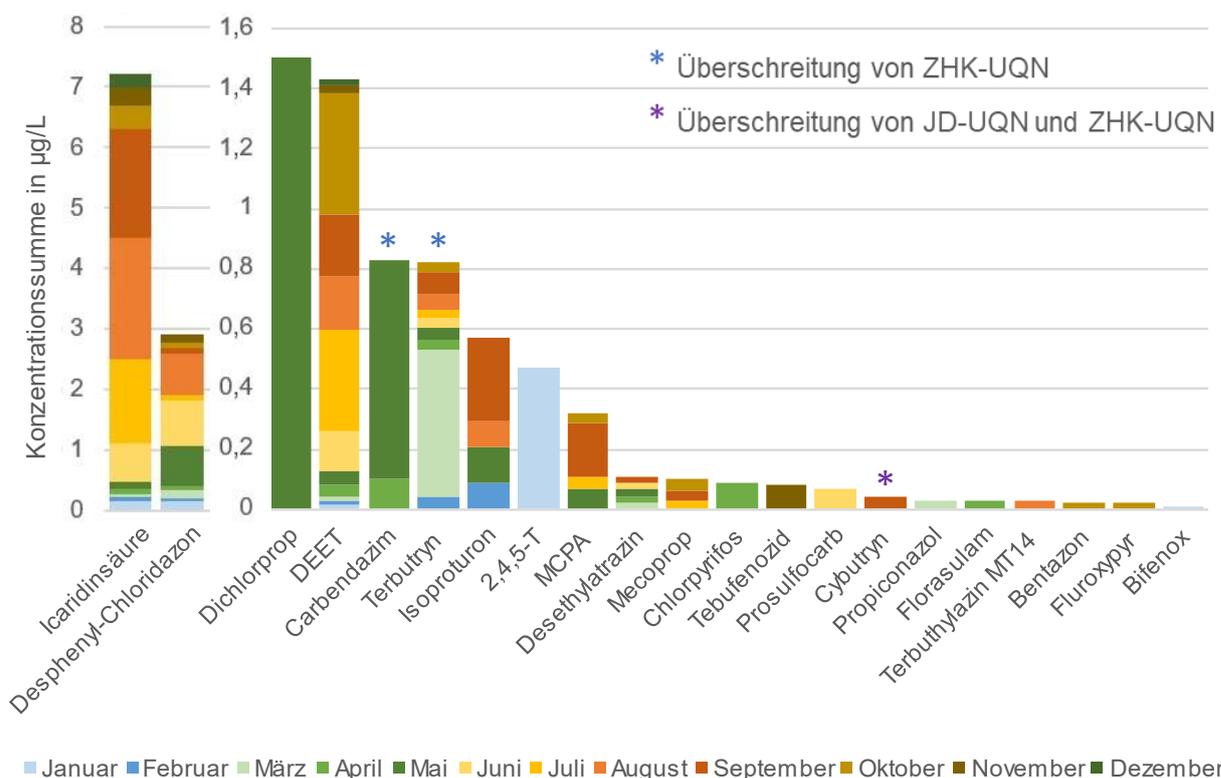


Abbildung D3: Gemessene Pestizide an der oberen Modau im Jahr 2019 als Jahressumme nach Monaten

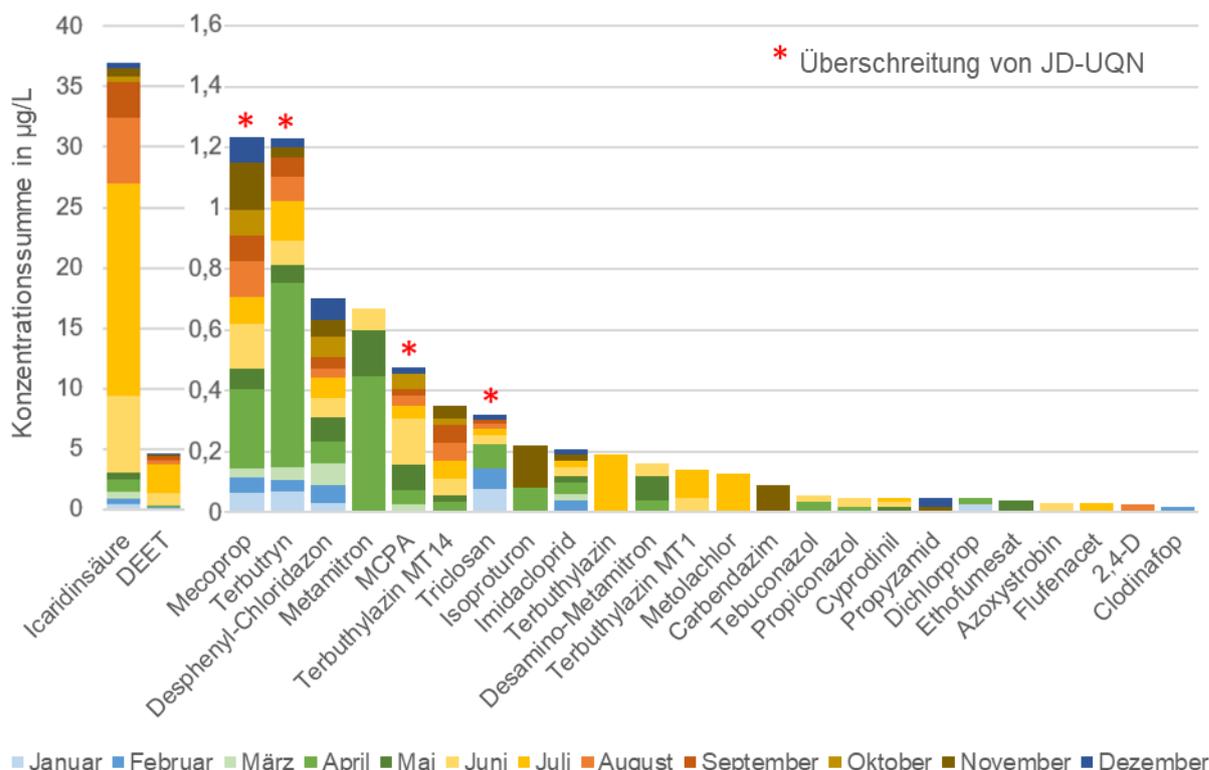


Abbildung D4: Gemessene Pestizide am Halbmaasgraben im Jahr 2019 als Jahressumme nach Monaten

Anhang E: Beispielfotos aus den Regionen



Abbildung E1: Foto der Einleitstelle der Kläranlage Brensbach (Gersprenz)



Abbildung E2: Foto bei der Einleitstelle der Kläranlage Groß-Zimmern (Gersprenz)



Abbildung E3: Foto zwischen den Kläranlagen im Modautal (Modau)



Abbildung E4: Foto unterhalb der Einleitstelle der Kläranlage Mühlthal (Modau)



Abbildung E5: Foto bei der Einleitstelle der Kläranlage Biblis (Halbmaasgraben)



Abbildung E6: Foto in der Nähe des Dükers unter der Weschnitz (Halbmaasgraben)