

Abschlussbericht

# **Pestizide in Schutzgebieten: Relevanz und Minderungsmaßnahmen für die Bereiche aquatische Biodiversität und Wasserversorgung**

DBU-Förderinitiative Pestizide

AZ – 38154/01 (Laufzeit: 01.04.2022 - 31.12.2023)



Zufluss zu Trinkwasserbrunnen im Wasserschutzgebiet Hausen (Freiburg im Breisgau) umgeben von intensiver Landwirtschaft

(Foto: M. Selz – badenova AG)

Projektkoordination: Prof. Dr. Ralf Schulz

Bearbeitung: Dr. Jakob Wolfram, Anna Schemmer, Dr. Sebastian Stehle, Dr. Sascha Bub, Larissa Herrmann, Lara L. Petschick, Ralf Schulz

iES Landau, Institut für Umweltwissenschaften

Rheinland-Pfälzische Technische Universität Kaiserslautern-Landau (RPTU)

Fortstraße 7

76829 Landau in der Pfalz

# Inhalt

Zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse .....	4
1 Einleitung .....	5
2 Material und Methoden .....	6
Arbeitsblöcke.....	6
2.1 Arbeitsblock 1: Analyse Pestizidanwendungsdaten.....	7
2.1.1 Anwendungsdaten von Pestiziden .....	7
2.1.2 Ökotoxikologische Effektdaten .....	8
2.1.3 Berechnung der TAT .....	9
2.1.4 Kartographische Darstellung der TAT .....	9
2.2 Arbeitsblock 2: Freilandmonitoring in Schutzgebieten .....	9
2.3 Arbeitsblock 3: Projektübergreifende Kooperationen.....	12
3 Ergebnisse und Diskussion.....	14
3.1 Analyse Pestizidanwendungsdaten .....	14
3.1.1 TAT-Trends in Deutschland .....	14
3.1.2 TAT-Verteilung in Deutschland .....	16
3.2 Freilandmonitoring in Schutzgebieten.....	18
3.2.1 Messkampagne 2022 – akutes Vorkommen von Pestiziden.....	18
3.3 Projektübergreifende Kooperationen .....	20
4 Ausblick .....	21
5 Literaturverzeichnis.....	23

# Zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse

Im vorliegenden Projekt AZ - 38154 (Laufzeit: 01.04.2022 - 31.12.2023) wurde die Pestizidbelastung von verschiedenen Schutzgebieten in Deutschland untersucht, welche, trotz vermutlich hoher Relevanz, in dieser Weise bisher nicht betrachtet wurde. Die Pestizidbelastung von Gewässern in Schutzgebieten wurde zum einen anhand umfangreicher Anwendungs- und Monitoringdaten im gesamtdeutschen bzw. sächsischen Kontext analysiert und gegenüber dem Projekt AZ-35919 weiter vertieft. Zum anderen dienten zwei Feldkampagnen dazu, das kurzfristige und langfristige Vorkommen von Pestiziden in primär Trinkwasserschutzgebieten genauer zu erforschen. Zudem wurde für Deutschland insgesamt eine Abschätzung der über den Einsatz von Pestiziden in der Landwirtschaft ausgebrachten Toxizität (Total Applied Toxicity, TAT) für verschiedene Organismengruppen vorgenommen. Hierbei zeigte sich insbesondere für Fische, für Bodenorganismen und für terrestrische Pflanzen ein zunehmender Trend der TAT zwischen 1995 und 2019. Für andere Artengruppen war die Situation gleichbleibend oder es zeigte sich im Falle der terrestrischen Vertebraten eine Abnahme der TAT. Die kooperative Durchführung von zwei Messkampagnen in 2022 und 2023 zeigte jedoch auch, dass die kurzzeitige Belastung von Trinkwasserschutzgebieten (WSG Hausen) deutlich vorhanden ist und im Mittel ca. 31 Substanzen gleichzeitig auftraten. An 50% der Standorte waren somit ökologische Risiken wahrscheinlich, da 25,8% aller Proben den Grenzwert für mindestens eine zentrale Organismengruppe überstiegen. In einem parallel beprobten Einzugsgebiet (Queich bei Landau/Pfalz), konnten in Abschnitten, die im Biosphärenreservat Pfälzerwald/Nordvogesen gelegen sind, zum Teil erhebliche Pestizidbelastungen festgestellt werden. Durch geeignete Managementmaßnahmen müssen diese Einträge minimiert werden, einzelne Beispiele aus der Aktion Blau Plus des Landes Rheinland-Pfalz sind hierfür relevant. Da auch der Bereich der Kommunikation von Umweltdaten in diesem Zusammenhang ein hohe Relevanz besitzt, wurden im Rahmen des Projektes den Wasserversorgern im Ostalbkreis in Baden-Württemberg unter anderem umfangreiche Informationen zur ökotoxikologischen Relevanz von Pestiziden und deren Metaboliten zur Verfügung gestellt. Insgesamt konnten im vorliegenden Projekt wertvolle Einblicke in die Pestizidbelastung von Oberflächengewässern in Schutzgebieten erarbeitet werden. Diese basieren auf behördlichen Monitoringdaten und eigens durchgeführten Messkampagnen (AB 2,3). Das Projekt lieferte zudem umfassende Bewertungen zu raumzeitlichen Entwicklungen der applizierten Toxizität von Pflanzenschutzmittel im gesamtdeutschen Kontext, welche außerdem eine erste vorläufige Relevanzabschätzung für zwei andere Projekte der DBU-Förderinitiative Pestizide ermöglichte (AB 1,4). Durch Kooperationen mit Praxispartnern im Natur- und Wasserschutz konnten neue Maßnahmen und Strategien zur Analyse und Bewertung von Pflanzenschutzmitteln erarbeitet werden (AB 3,4). Aus dem Projekt sind zwei wissenschaftliche Publikationen hervorgegangen:

Bub, S., Wolfram, J., Petschick, L.L., Stehle, S., Schulz, R. (2023) Trends of total applied pesticide toxicity in German agriculture. *Environmental Science & Technology* 57, 852-861, <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c07251>.

Schemmer, A., Wolfram, J., Roodt, A.P., Bub, S., Petschick, L.L., Herrmann, L.Z., Stehle, S., Schulz, R. (2024) Pesticide mixtures in surface waters of two protected areas in southwestern Germany. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 112, 10, <https://doi.org/10.1007/s00128-023-03830-5>.

# 1 Einleitung

Der Mensch nutzt mittlerweile einen vorherrschenden Teil der terrestrischen Erdoberfläche für Landwirtschaft (Foley et al., 2011). Dies hat neben zahlreichen weiteren Implikationen dazu geführt, dass der Einsatz von Pestiziden seit den 1960er Jahren global stärker ansteigt als zahlreiche andere Indikatoren für globalen Wandel, wie z.B. CO<sub>2</sub> in der Atmosphäre, Nährstoffbelastung, Habitatzerstörung oder Verlust der Biodiversität (Bernhardt et al., 2017). Die Hinweise, dass damit auch Belastungen von Nichtzielökosystemen, wie Gewässern (Stehle and Schulz, 2015a), bzw. Auswirkungen auf die Biodiversität verbunden (Beketov et al., 2013; Liess et al., 2021; Schäfer and Piggott, 2018), mehren sich.

Der Mensch bemüht sich andererseits durch Schutzgebiete unterschiedlicher Ausprägung, die dort vorhandenen Lebensgemeinschaften, die durch sie repräsentierte Biodiversität und spezifische Schutzgüter wie beispielsweise das Grundwasser auf besondere Weise vor anthropogenen Einflüssen, zu denen auch chemische Belastungen zählen, zu bewahren (Le Saout et al., 2013). Zudem erbringen gerade Schutzgebiete für den Menschen erhebliche Ökosystemdienstleistungen, zu denen unter anderem die Bereitstellung von Rohwasser für die Trinkwasserversorgung zählt.

Der Pestizideinsatz in der Landwirtschaft führt durch den in den letzten Jahren umfassend in der wissenschaftlichen Literatur dokumentierten Eintrag in Nichtzielökosysteme auch zu einer möglichen chemischen Belastung von Schutzgebieten. Die Gründe hierfür liegen einerseits in der direkten Ausbringung von Pestiziden in Schutzgebieten, hiervon sind in Deutschland z.B. über 125 Tsd ha Landwirtschaft (ohne Grasland) sowie fast 16 Tsd ha im Obst- bzw. Weinbau betroffen (mündl. Mitteilung UBA/BfN). Schließlich kommt es aufgrund von fluvialem oder atmosphärischem Transport zur Verfrachtung von Pestiziden aus landwirtschaftlichen Gebieten in an sich komplett von einer Anwendung ausgenommene Schutzgebiete (Tsaboula et al., 2019). Dieser Aspekt wurde auch im Rahmen eines vorhergehenden DBU-Projektes anhand von umfangreichen Monitoringdaten für Pestizide am Beispiel des Bundeslandes Sachsen dargelegt (Wolfram et al., 2023). Im vorliegenden Projekt wurden konkrete Messungen der

Pestizidbelastung von Gewässern im Gebiet des Biosphärenreservat Pfälzerwald-Nordvogesen (Praxispartner) durchgeführt, in dem ein erheblicher Flächenanteil im Weinbau liegt, sowie bedeutende Wasser- und Naturschutzgebiete vorhanden sind.

Neben möglichen Beeinträchtigungen der Biodiversität hat auch die Wasserversorgung in Deutschland teilweise Probleme mit Pestiziden in Grund- und Oberflächengewässern in Trinkwassereinzugsgebieten (SWR, 2018). Es fehlt allerdings weitgehend an einer systematischen Untersuchung dieses Phänomens. Auch in diesem Zusammenhang ist die o.g. Datenauswertung aus Schutzgebieten in Sachsen zu nennen (Wolfram et al., 2021). Im vorliegenden Projekt wurden zu diesem Themenkomplex in enger Kooperation mit dem Praxispartner bnNetze GmbH (Badenova), Bereich Wasser und Abwasser, Freiburg konkrete Pestizidmessungen im WSG Hausen durchgeführt. Zudem wurde die Datenverfügbarkeit z.B. für Pestizidmetabolite und deren Toxizität in Kooperation mit dem Praxispartner Zweckverband Landeswasserversorgung, Stuttgart für die Region Ostalb, Baden-Württemberg verbessert. Im Mai 2020 erschien der Bericht *Die Lage der Natur in Deutschland* (BMU 2020), in dem die Problematik von Pestiziden in Schutzgebieten dezidiert benannt wird.

Das vorliegende Projekt AZ - 38154 fokussiert somit auf das Thema Pestizide in Schutzgebieten, versucht das Ausmaß des Phänomens abschätzen, die Situation zu bewerten und im Endeffekt in Kooperation mit den entsprechenden Praxispartnern Maßnahmen zur Adressierung dieser Problematik umzusetzen. Neben den Pestiziden kommen hier übrigens auch andere Stoffgruppen, wie Pharmakawirkstoffe (Richmond et al., 2018) in Betracht. Das vorliegende Projekt fokussiert allerdings auf das Thema „Pestizide in Schutzgebieten“, da diese Substanzen weiträumig ausgebracht werden und eine hohe ökotoxikologische Relevanz aufweisen.

## 2 Material und Methoden

### Arbeitsblöcke

Drei primäre Arbeitsblöcke (AB1-3) beschreiben das Vorhaben des vorliegenden Projekts AZ-38154.

- Auswertung vorhandener Daten zur Bewertung der Applizierten Toxizität von Pflanzenschutzmittel in Deutschland (AB1)
- Kooperative Messkampagnen mit Praxispartnern in Oberflächengewässern in Natur- und Wasserschutzgebieten zur Bestimmung komplexer Pestizidvorkommen (AB2).
- Schaffung und Erweiterung einer Datenbasis für Praxispartner im Bereich Trinkwasserbereitstellung zur Maßnahmenentwicklung (AB3).

## 2.1 Arbeitsblock 1: Analyse Pestizidanwendungsdaten

### 2.1.1 Anwendungsdaten von Pestiziden

Daten zum Pestizidabsatz in Deutschland für 562 Pestizidwirkstoffe liegen vom Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit vor (BVL, 2022a), von denen 441 im Freiland angewendete Pestizide (145 Fungizide, 163 Herbizide und 133 Insektizide) für die Analyse in dieser Studie ausgewählt wurden (Bub et al., 2023). Der Gesamtumsatz blieb im Zeitverlauf konstant; nur der Verkauf von Fungiziden stieg zwischen 1995–1999 und 2015–2019 deutlich und monoton an (Abbildung 1). Für einige einzelne Pestizidklassen (z. B. Azole, Triazine, Pyrethroide) waren die Umsatztrends signifikant. Obwohl verkaufte Pestizide nicht unbedingt im Jahr des Kaufs verwendet werden, gehen wir davon aus, dass die potenzielle Verzögerung zwischen Verkäufen und Anwendungen für eine groß angelegte Analyse vernachlässigbar ist und dass Pestizidverkäufe ein verlässlicher Indikator für den Pestizideinsatz sind.

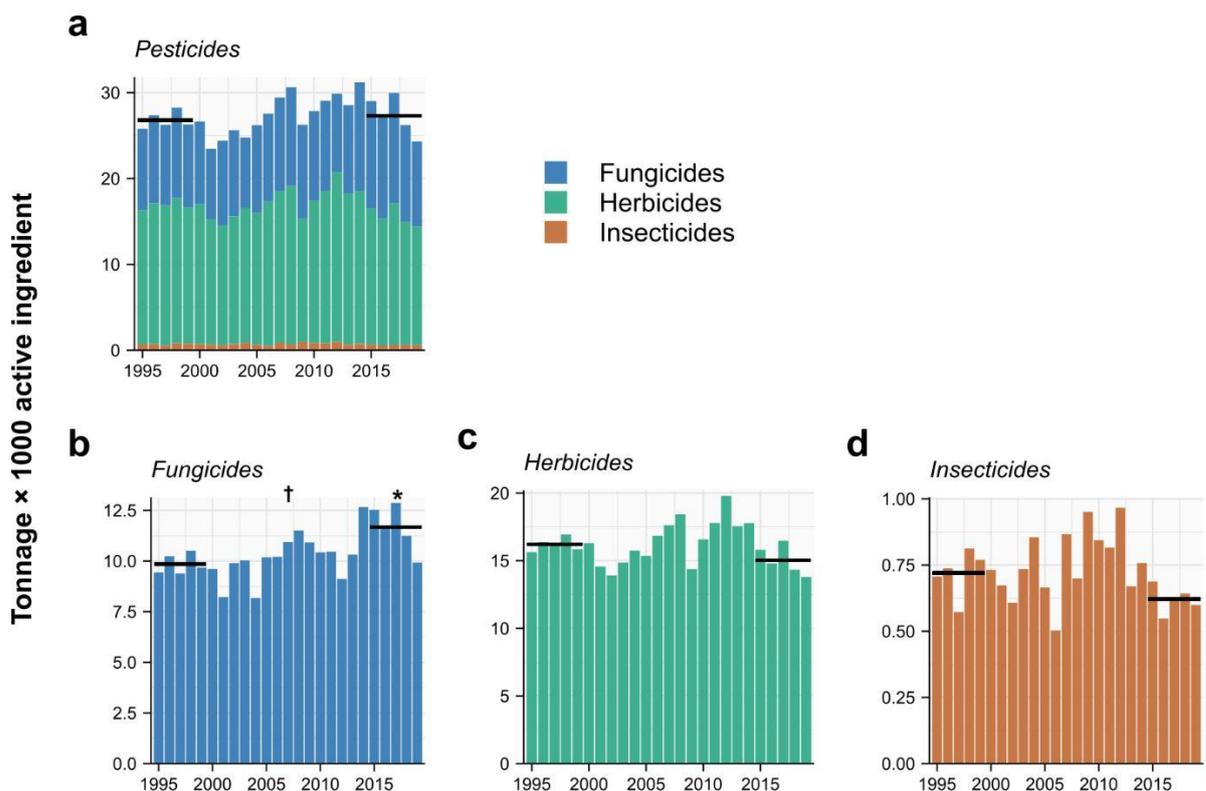


Abbildung 1. Inlandsverkäufe von Wirkstoffen in Deutschland zwischen 1995 und 2019 für (a) die insgesamt 441 berücksichtigten Pestizide, (b) die 145 Fungizide, (c) die 163 Herbizide und (d) die darin enthaltenen 133 Insektizide. Der jährliche Inlandsabsatz (Masse in Tonnen) wird vom BVL3 für 562 Wirkstoffe bereitgestellt, die gemäß §64 Pflanzenschutzgesetz an die Bundesbehörden gemeldet wurden. Signifikante Unterschiede zwischen dem ersten und dem letzten Fünfjahresdurchschnitt (horizontale Linien) sind in der Abbildung durch einen Stern gekennzeichnet (Bub et al., 2023).

Zur Quantifizierung des Risikoprofils wurden parallel zu den hier vorgestellten Ergebnissen Daten zum Einsatz von Pestiziden in Deutschland hinsichtlich ihrer möglichen Toxizität gegenüber verschiedenen Gruppen von Organismen (aquatische Wirbellose, Fische, aquatische Pflanzen, Bestäuber, Bodenorganismen, sonstige terrestrische Arthropoden, Vögel, Säugetiere, terrestrische Pflanzen) eingeordnet. Dieses Vorgehen folgt dem Ansatz der Total Applied Toxicity (TAT), der kürzlich anhand von Daten aus den USA entwickelt wurde (Schulz et al., 2021). Entsprechende Auswertungen können für Deutschland nach Vorliegen weiterer Anwendungsdaten von Pestiziden aus mehreren Bundesländern ebenfalls erfolgen und konkret für eine Ableitung von Maßnahmen zur Reduktion derjenigen Wirkstoffe verwendet werden, von denen das größte Risikopotential für bestimmte Organismengruppen ausgeht.

### 2.1.2 Ökotoxikologische Effektdaten

In diesem Projekt wurden Ökotoxizitätseindpunkte aus der OpenFoodTox-Datenbank der EFSA (Dorne et al., 2017) verwendet (Bub et al., 2023). Diese Datenbank enthält Endpunkte, die bei den offiziellen Risikobewertungen von Pestiziden in Europa berücksichtigt werden. Im Fall von Datenlücken wurden Daten für relevante Artengruppen aus Quellen wie der Pesticides Properties DataBase (PPDB) oder der Pesticide Ecotoxicity Database des US EPA Office of Pesticide Programs hinzugefügt, welche den gleichen Qualitätskriterien entsprachen, die in der europäischen Risikobewertung verlangt werden (Lewis et al., 2016; Olker et al., 2022). Für 292 der 441 hier berücksichtigten Pestizide wurden Ökotoxizitätsdaten für die folgenden Artengruppen erhoben: Wirbellose Gewässerorganismen (z.B. Krebstiere, Insektenlarven; insgesamt neun Arten), Fische (z.B. Forelle, Karpfen; insgesamt 10 Arten), Wasserpflanzen (z.B. Algen, Makrophyten; insgesamt 13 Arten), Arthropoden (z.B. Raubmilben, Schlupfwespen; insgesamt zwei Arten), Bestäuber (Bienen; eine Art), Wirbeltiere (z.B. Vögel, Säugetiere; insgesamt fünf Arten), Bodenorganismen (z.B. Regenwürmer, Springschwänze, Milben; insgesamt fünf Arten) und Landpflanzen (z.B. Zwiebeln, Weidelgras; insgesamt 13 Arten). Diese Ökotoxizitätsdaten repräsentieren 92–98% (Mittelwert = 96%) der eingesetzten Masse relevanter Pestizidtypen pro Artengruppe. Gemäß den Tier-1-Risikobewertungsprinzipien für die Pestizidregistrierung in der EU (EFSA, 2013) und früheren Studien (Stehle and Schulz, 2015b) wurden alle Endpunkte mit einem Bewertungsfaktor und auch durch einen Anpassungsfaktor für Wirbeltierendpunkte basierend auf Konzentrationen im Futter verrechnet. Für die TAT-Berechnung wurde schließlich der empfindlichste und damit am meisten protektive Endpunkt pro Substanz und Artengruppe verwendet (Schulz et al., 2021).

### 2.1.3 Berechnung der TAT

Die TAT für Deutschland wurde nach (Schulz et al., 2021) berechnet. Die TAT dient als Instrument zur Darstellung großräumiger zeitlicher Trends, wie sich Veränderungen im Pestizideinsatz in verschiedenen Artengruppen widerspiegeln. Eine steigende TAT führt nicht zwangsläufig zu einer ebenso höheren Toxizität, der die jeweilige Artengruppe tatsächlich ausgesetzt ist, dies deutet jedoch auf eine allgemeine Zunahme der Masse und/oder der Toxizitätseigenschaften der in der Landwirtschaft eingesetzten Pestizide hin. Zur besseren Lesbarkeit wurden die TAT-Werte 0-Max-Maßstab und ohne physikalische Einheiten angezeigt. Unterschiede in den TAT-Trends wurden analysiert, indem sowohl die absoluten Unterschiede zwischen den 5-Jahres-Zeiträumen 1996–2000 und 2015–2019 verglichen wurden als auch die Monotonie der Trends über den gesamten Zeitraum bewertet wurde. Die Signifikanz der Unterschiede wurde mithilfe nichtparametrischer Wilcoxon-Rangsummentests bewertet ( $\alpha$ -Wert von 0,05 für alle Statistiken). Die Monotonie wurde mit einem varianzkorrigierten Mann-Kendall-Test bewertet, der serielle Autokorrelation berücksichtigt (Hamed and Rao, 1998).

### 2.1.4 Kartographische Darstellung der TAT

Um die räumliche Verteilung zu visualisieren, wurde für jede Artengruppe die TAT für 1 km × 1 km große Gitterzellen in Deutschland berechnet. Die individuelle TAT-Berechnung jeder Gitterzelle basiert auf der geschätzten Menge der in dieser Zelle verwendeten Wirkstoffe und ihren Toxizitätsschwellenwerten. Die Mengen wurden geschätzt, indem zunächst landesweite Nutzungsanteile mit Daten von Strassemeyer et al. (2017) für jedes Pestizid in 27 Kulturpflanzenklassen im Jahr 2015 (letztes Jahr, für welches diese Daten verfügbar sind) berechnet und diese Fraktionen dann mit den 18 Kulturpflanzenarten verknüpft wurden, die in der 10-m-Auflösungs-Anbaukarte von Deutschland für 2017 (Blickensdörfer, 2021) dargestellt sind (erstes Jahr, für das diese Daten verfügbar sind). Es ist jedoch zu beachten, dass die räumliche Homogenität der Pestizidnutzung und der TAT-Raten innerhalb einer Kultur in ganz Deutschland eine verallgemeinernde Annahme ist. Um regionale Unterschiede genauer abzubilden, wäre die Verwendung von Daten mit höherer Auflösung erforderlich.

## 2.2 Arbeitsblock 2: Freilandmonitoring in Schutzgebieten

Zwei Monitoringkampagnen wurden zur Bestimmung des Vorkommens von Pestiziden in Schutzgebieten durchgeführt (Schemmer et al., 2024). In 2022 wurde in Kooperation mit der badenova AG im Wasserschutzgebiet (WSG) Hausen (Freiburg im Breisgau, Abbildung 1) und entlang der Queich (Landau in der Pfalz, Abbildung 2) an respektive

sieben und vier Messstellen das akute Vorkommen von Pestiziden nach Starkregenereignissen ( $\geq 10$  mm Niederschlag pro Tag) in Oberflächengewässern bestimmt. Detaillierte Beschreibungen der Methode können aus Schemmer et al. (2024) entnommen werden. Ereignisbezogene Probenehmer, bestehend aus drei Messgefäßen, welche in unterschiedlichen Höhen über der Wasseroberfläche fixiert wurden, dienten dazu die kurzzeitigen Höchstbelastungen zu erfassen, welche nach dem Regenereignis direkt entnommen wurden und bis zur chemischen Analytik bei  $-18$  °C tiefgefroren wurden. Alle Wasserproben wurden nach Roodt et al. (2023) analysiert (HPLC-MS/MS) wodurch eine Bestimmung von 89 Pestiziden (ISR 70-120%), die in Südwestdeutschland häufig angewendet werden, möglich war.

Das Umweltrisiko für aquatische Invertebraten, Fische und aquatische Pflanzen wurde durch den Vergleich der Pestizidkonzentrationen mit den jeweiligen RAKs abgeleitet (siehe Kapitel 2.1.2). Zusätzlich wurde die Summentoxizität (Backhaus et al. (2004),  $\text{sum}(M/R)$ ) der Pestizidmischungen unter Annahme der Additivität von Effekten berechnet. Mit Hilfe der oben genannten Daten wurden Aussagen über die Summenkonzentrationen, Einzel- und Summentoxizitäten (Risiken) und raumzeitliche Gemeinsamkeiten der detektierten Pestizide getroffen, um die Belastung der geschützten Oberflächengewässer näher zu beschreiben.

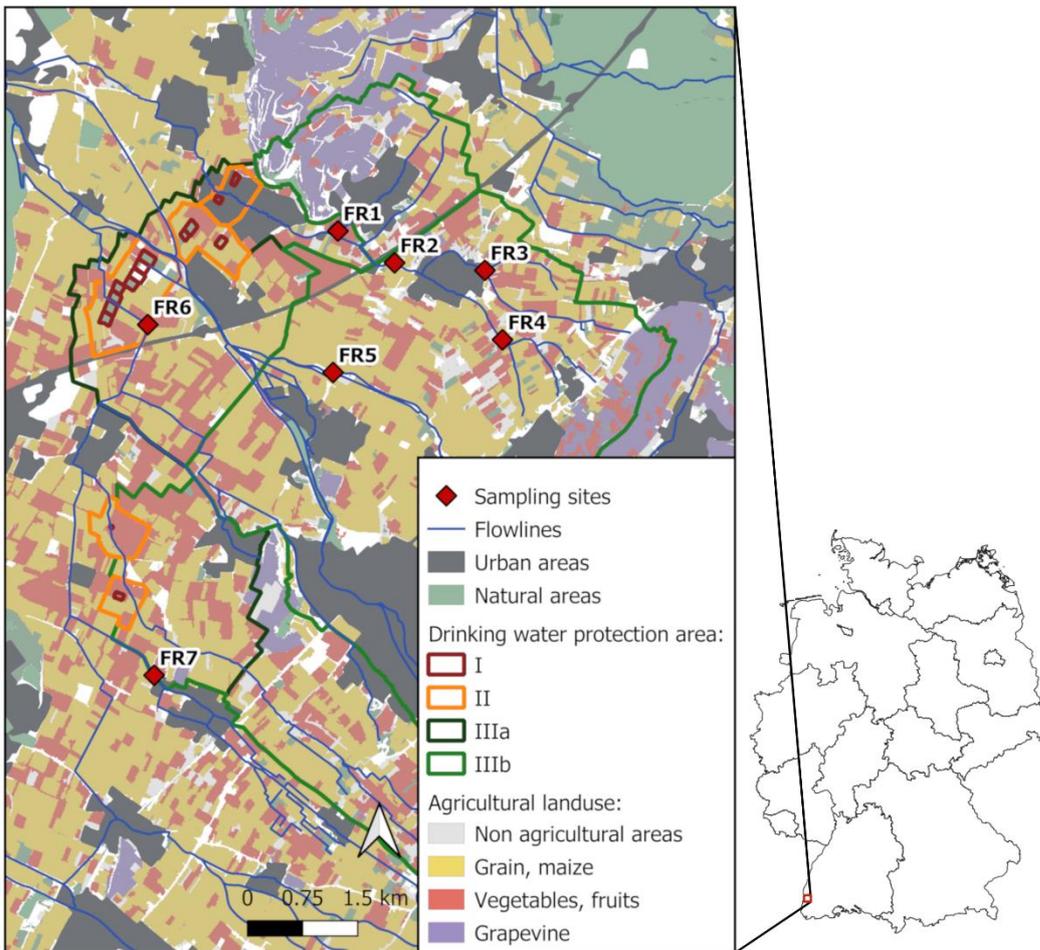


Abbildung 1: Monitoringstellen (FR1 – FR7) im Wasserschutzgebiet Hausen bei Freiburg unter Angabe der unterschiedlichen Trinkwasserschutzonen (Schemmer et al., 2024).

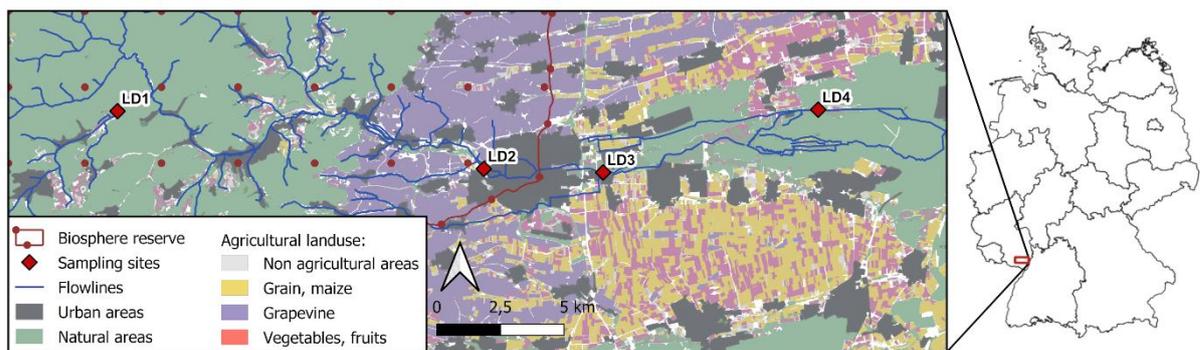


Abbildung 2: Monitoringstellen (LD1 – LD4) entlang der Queich bei Landau in der Pfalz unter Angabe des Biosphärenreservats Pfälzerwald (Schemmer et al., 2024).

Die nachfolgende Abbildung 4 zeigt die Werte für Temperatur und Niederschlag in den beiden Einzugsgebieten im Probenahmezeitraum. Die Niederschläge waren Anfang Juni in Siebeldingen sehr lokal und in Landau treten keine Niederschläge auf, weshalb auch keine Proben gesammelt wurden.

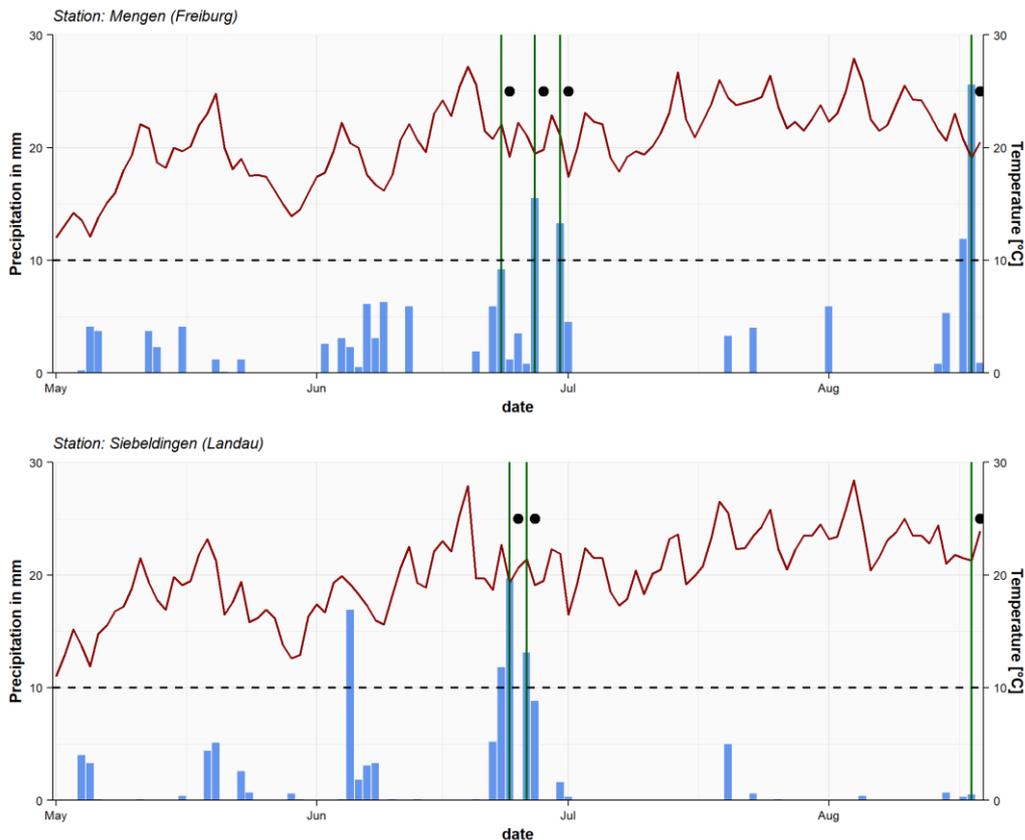


Abbildung 3: Täglicher Niederschlag (mm) und durchschnittliche Tagestemperatur (°C) für (a) die Wetterstation Mengen (Deutscher Wetterdienst) im Trinkwasserschutzgebiet bei Hausen (Freiburg) und (b) die Wetterstation Siebeldingen (Deutscher Wetterdienst) im Einzugsgebiet der Queich (Landau). Die gestrichelte Linie gibt den Schwellenwert für ein Starkregenereignis an. Ereignisbeispiele werden durch einen schwarzen Punkt dargestellt (Schemmer et al., 2024).

## 2.3 Arbeitsblock 3: Projektübergreifende Kooperationen

In Zusammenarbeit mit dem Zweckverband Landeswasserversorgung (Baden-Württemberg) wurden drei primäre Ansätze zur Optimierung und Analyse von möglichen Umweltrisiken in Trinkwasserschutzgebieten des LK Ostalbkreis entwickelt:

1. Optimierung des analytischen Spektrums von Gewässerproben in Hinblick auf wichtige Metabolite von Pflanzenschutzmitteln
2. Ableitung von akuten und chronischen ökologischen Grenzwerten für Pestizidfunde in den Einzugsgebieten der Wasserschutzgebiete
3. Digitalisierung von Schlagdaten im LK Ostalbkreis für geostatistische Analysen mit dem Ziel Risikogebiete zu identifizieren und saisonale Pestizidanwendungsmuster abzuleiten

Ansatz 1: Die Identifikation und Priorisierung potentiell relevanter Metabolite in den Wasserschutzgebieten des Zweckverbands Landeswasserversorgung wurde in zwei

Schritten durchgeführt. Für die 50 wichtigsten Pestizide wurden alle möglichen Metabolite m.H. des MAGIC-Graphs (Bub et al., 2019) abgeleitet. Anschließend wurden Metaboliten entsprechend ihrer „estimated maximum occurrence fraction“ in gewichtige und unwichtige Metaboliten kategorisiert. Die Einordnung geschah entsprechend der Vorgaben nach EC 1107/2009, welche Metaboliten mit einem Masseanteil von >10% (im Vergleich zum ursprünglichen Pestizid) als gewichtig einstuft und somit als potentiell umweltrelevant einordnet. Durch diese Einordnung wurde eine Substanzliste von Metaboliten zur Erweiterung des bestehenden Analytikspektrums des Zweckverbands Landeswasserversorgung entwickelt.

Ansatz 2: Für die zuvor genannten 50 Pestizide wurden zusätzlich regulatorisch akzeptable Konzentrationen (RAKs) für aquatische Invertebraten (akut, chronisch), Fische (akut, chronisch) und aquatische Pflanzen (akut) abgeleitet und den Kooperationspartnern zur Verfügung gestellt, sodass eine eigenständige Bewertung möglicher Umweltrisiken in Zukunft möglich ist. Zweck dieser Arbeiten war es u.a. lokale Beeinträchtigungen von Oberflächengewässern direkt mit anliegenden Landwirten diskutieren zu können (pers. Komm. Dipl.-Ing. Scheck), um Alternativen zu angewendeten Pestiziden oder weitere Risikominderungsstrategien (Abflussreduktionen, Rückhaltebecken, Erweiterung der Ufervegetation) zu identifizieren.

Ansatz 3: Die dem Zweckverband Landeswasserversorgung zur Verfügung stehenden physischen Kopien der Schlagdaten (2018–2020) im LK Ostalbkreis (ca. 2.500 Seiten, 35.000 Einträge, > 550 Formulierungen, Abbildung 4) wurden uns zur Digitalisierung bereitgestellt, um zeitlich detaillierte Informationen zur Anwendung von Pestiziden abzuleiten. Durch die Extraktion des (1) Datums, (2) der behandelten Kultur und (3) Fläche, (4) des genutzten Produkts und der (5) eingesetzten Menge wurde ein raumzeitlich detaillierter Datensatz abgeleitet und bereitgestellt, welcher zur Untersuchung zeitlicher Pestiziddynamiken im LK Ostalbkreis genutzt wurde.

Ernte 2013	Winterweizen	alle WW-Flächen		
12.10		"	Herold SC	0,02
12.10		"	Boxer	3,0
	Winterweizen	alle Weizen-Flächen		
25.03		"	Alway	0,02
25.03		"	Cleanfield Ventiga	2,0
8.10		"	Select 2400 LC	0,02
5.11		"	Cohort	1,8

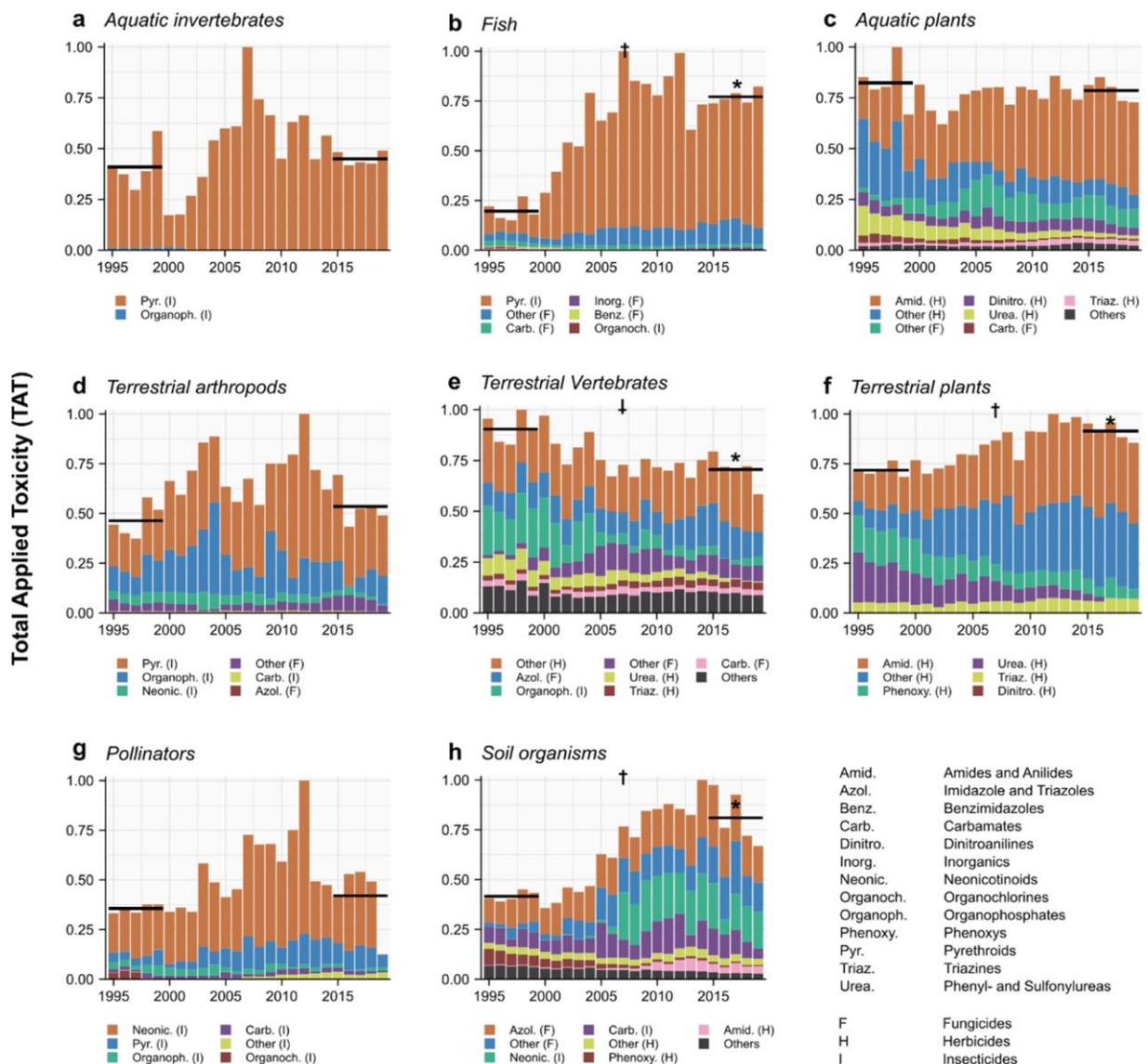
Abbildung 4: Beispiel handschriftlicher Schlagdaten, welche in Kooperation mit dem Zweckverband Landeswasserversorgung digitalisiert wurden.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Analyse Pestizidanwendungsdaten

##### 3.1.1 TAT-Trends in Deutschland

Von den für die acht Artengruppen berechneten TAT-Trends zeigen drei einen signifikanten und monotonen Gesamtanstieg (Fische, Landpflanzen, Bodenorganismen) und eine einen signifikanten und monotonen Gesamttrückgang (Wirbeltiere; Abbildung 6). Die übrigen vier Artengruppen (wirbellose Gewässerorganismen, Wasserpflanzen, Landarthropoden, Bestäuber) zeigen keinen Gesamttrend.



**Abbildung 6.** Gesamt angewandte Toxizität (TAT) relevanter Pestizidtypen in der deutschen Landwirtschaft nach Pestizidklassen für (a) wirbellose Gewässerorganismen, (b) Fische, (c) Wasserpflanzen, (d) Landarthropoden, (e) Wirbeltiere, (f) Landpflanzen, (g) Bestäuber und (h) Bodenorganismen. Horizontale Linien zeigen die durchschnittliche TAT für 1995–1999 und 2015–2019. Signifikante Unterschiede zwischen der durchschnittlichen TAT für diese beiden 5-Jahres-Intervalle sind mit einem Stern gekennzeichnet (Bub et al., 2023).

Im Folgenden werden lediglich die ansteigenden TAT-Trends kurz diskutiert, weitergehende Details finden sich in Bub et al. (2023). Der stärkste Anstieg der TAT, bis zu einem Faktor von mehr als drei, ist bei Fischen zu beobachten, wobei Insektizide fast den gesamten Anstieg ausmachen (Abbildung 6b). Pyrethroid-Insektizide machten in den letzten 5 Jahren mehr als 82 % der TAT für Fische aus (Abbildung 1b), wobei Lambda-Cyhalothrin, Tefluthrin und  $\beta$ -Cyfluthrin den größten Anteil hatten.

Die TAT für Bodenorganismen ist zwischen 1995 und 2019 deutlich um den Faktor zwei gestiegen (Abbildung 6h). Dieser Trend spiegelt einen zunehmenden Einsatz von Fungiziden und Veränderungen beim Einsatz von Neonikotinoid-Insektiziden wider. Die

letztgenannten Änderungen sind auch für den seit 2013 abnehmenden Beitrag von Insektiziden zu den TAT-Bodenorganismen verantwortlich. Für die Landwirtschaft ist die biologische Bodengesundheit von größter Bedeutung (Mäder et al., 2002; Riedo et al., 2021) daher sollte einer zunehmenden TAT angemessene Aufmerksamkeit gewidmet werden, um besser zu verstehen, ob und in welchem Ausmaß Boden-Lebensgemeinschaften gestört sind. Eine erhöhte angewandte Toxizität, der Bodenorganismen ausgesetzt sind, kann langfristige Auswirkungen auf die Produktivität landwirtschaftlicher Böden haben, wie z.B. eine geringere Bodenproduktivität und Bodenstoffumschlagsraten, und so sekundäre Reaktionen hervorrufen, z. B. einen erhöhten Einsatz von Düngemitteln, die möglicherweise schädliche Auswirkungen auf die Umwelt haben Auswirkungen (Mäder et al., 2002). Jüngste Studien haben das weitverbreitete Vorkommen von Herbiziden, Fungiziden und Neonikotinoiden in hohen Konzentrationen in europäischen Oberböden berichtet (Hvězdová et al., 2018; Silva et al., 2019).

Die TAT für Landpflanzen zeigt ebenfalls einen Aufwärtstrend und einen deutlichen Anstieg im Zeitverlauf, was beides auf Herbizide zurückzuführen ist (Abbildung 6f). Der Trend resultiert hauptsächlich aus dem erhöhten Einsatz von Diflufenican, Glyphosat und Mesotrion, die zusammen etwa 36 % zu der TAT für Landpflanzen beitragen. Von diesen drei Herbiziden macht allein Glyphosat einen erheblichen Anteil des Inlandsumsatzes aus (Bub et al., 2023). Bei Untersuchungen auf größerer Skalenebene wurde festgestellt, dass der Artenreichtum von Nichtzielpflanzen in Deutschland zwischen 1960 und 2017 kontinuierlich um 1,9 % pro Jahrzehnt abnahm (Eichenberg et al., 2021); die hier gezeigte steigende TAT für Landpflanzen könnte zu diesem Rückgang beigetragen haben. In diesem Zusammenhang sei angemerkt, dass in Hälterungsflüssigkeiten von Insekten aus Schutzgebieten diverse Pestizide zu finden sind (Brühl et al., 2021).

### 3.1.2 TAT-Verteilung in Deutschland

Eine räumliche Darstellung der TAT deckt regionale Unterschiede auf, die dabei helfen können, Zielregionen für regionale Maßnahmen zur Risikominderung zu identifizieren (Abbildung 7). Obwohl die räumlichen TAT-Muster für die acht betrachteten Artengruppen im Allgemeinen durch die Flächenintensität der Landwirtschaft bestimmt werden und daher insgesamt ähnlich sind, gibt es einige offensichtliche Unterschiede. Für die drei Artengruppen mit steigenden TAT-Trends sind unterschiedliche Nutzpflanzen und Regionen wichtig. Bei Fischen werden im westlichen Nordrhein-Westfalen hohe TAT-Werte beobachtet, was wahrscheinlich auf den starken Pyrethroideinsatz in Gemüsekulturen zurückzuführen ist; für Bodenorganismen im Südosten von Rheinland-Pfalz, wahrscheinlich aufgrund des Fungizideinsatzes in Weinbergen; und für Landpflanzen im Südwesten Niedersachsens, wahrscheinlich aufgrund des hohen

Herbizideinsatzes. Die beschriebenen regionalen Unterschiede ergeben sich aus sehr weit gefassten Annahmen, wie etwa einer homogenen räumlichen Verteilung des Pestizideinsatzes innerhalb jeder Kulturklasse. Die Veröffentlichung höher aufgelöster Nutzungsdaten für Deutschland, vorzugsweise kulturspezifisch, würde es ermöglichen, räumliche Muster und ihre zeitlichen Veränderungen deutlich genauer abzubilden und somit auch die mögliche Belastung angrenzender Schutzgebiete genauer zu beschreiben.

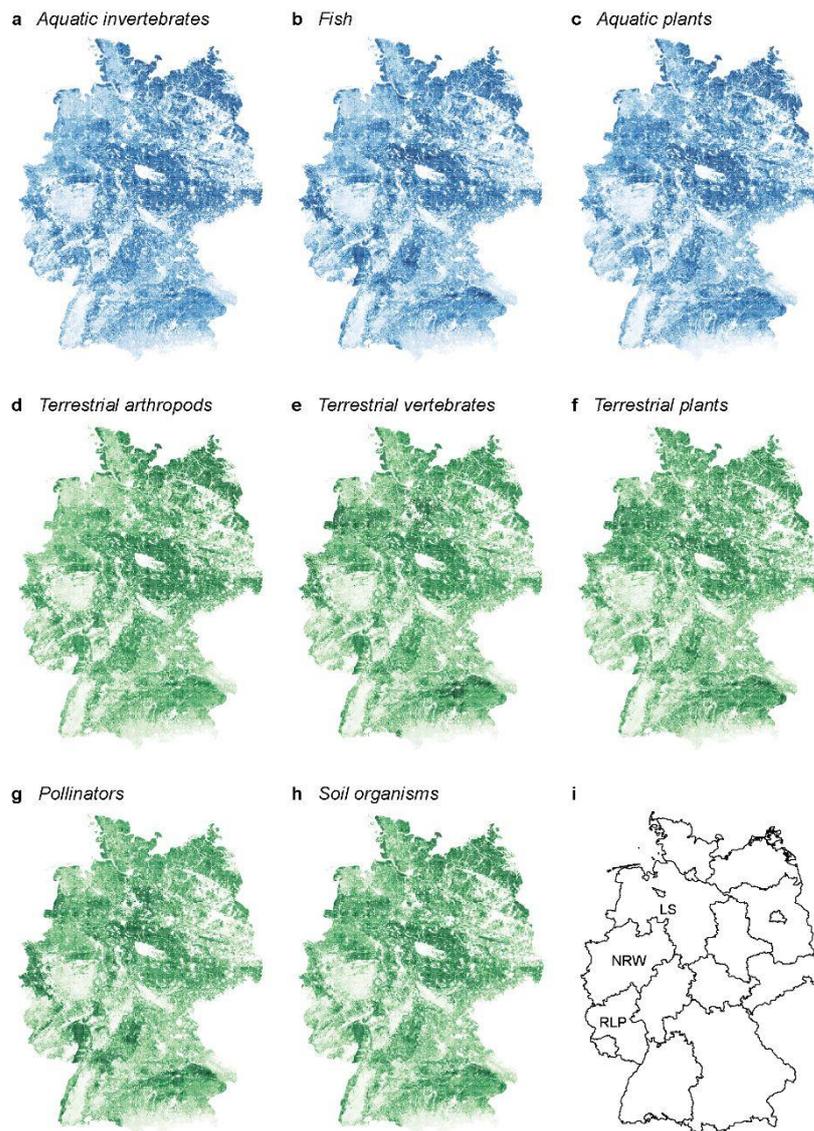


Abbildung 7. Räumliche Verteilung der geschätzten TAT in der deutschen Landwirtschaft für relevante Pestizidtypen in den Jahren 2015–2017 auf einem 1 km x 1 km großen Raster für (a) wirbellose Gewässerorganismen, (b) Fische), (c) Wasserpflanzen, (d) Landarthropoden, (e) Landwirbeltiere, (f) Landpflanzen, (g) Bestäuber und (h) Bodenorganismen. (i) zeigt die Grenzen der Bundesländer und identifiziert die im Text genannten Bundesländer (NRW = Nordrhein-Westfalen; RLP = Rheinland-Pfalz; LS = Niedersachsen). Rasterzellen werden anhand ihres Perzentils in der jeweiligen TAT-Verteilung über alle Zellen

eingefärbt (dunklere Bereiche weisen auf höhere Perzentile hin). Aquatische (blaue) TAT-Werte beziehen sich auf eine theoretische Exposition von Gewässern in einer Rasterzelle und sind hier nicht auf reale Gewässer projiziert (Bub et al., 2023).

## 3.2 Freilandmonitoring in Schutzgebieten

### 3.2.1 Messkampagne 2022 – akutes Vorkommen von Pestiziden

Die Messkampagne 2022 im WSG Hausen und der Queich ergab, dass in beiden Gebieten komplexe Mischungen von Pflanzenschutzmittel vorkamen (Schemmer et al., 2024). So wurden im Mittel 32 (n = 21) bzw. 21 (n = 10) Pestizide pro Probe im WSG Hausen und der Queich nachgewiesen. In Folge des ersten Starkregenereignisses konnten 43 Pestizide im WSG Hausen am Burggraben nachgewiesen werden und 38 Substanzen in der Queich (LD4, FFH- und Vogelschutzgebiet). Insgesamt wurden im Gebiet Hausen und im Einzugsgebiet der Queich 28 Substanzen mit einer Nachweishäufigkeit > 50% nachgewiesen (mittlere Nachweishäufigkeit = 10,1%), wobei die Nachweishäufigkeit im WSG Hausen signifikant höher war (mittlere Nachweishäufigkeit = 35,5%, p-Wert < 0,001). Das Fungizid Fluopyram wurde mit 76,7% bzw. 23,3% im Gebiet Hausen bzw. im Einzugsgebiet der Queich am häufigsten nachgewiesen (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). Zu den am häufigsten nachgewiesenen Pestiziden gehörten vor allem Fungizide und Herbizide, wobei das Neonikotinoid Acetamiprid das einzige Insektizid war, das unter den 20 am häufigsten nachgewiesenen Substanzen im Gebiet Hausen gefunden wurde (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**).

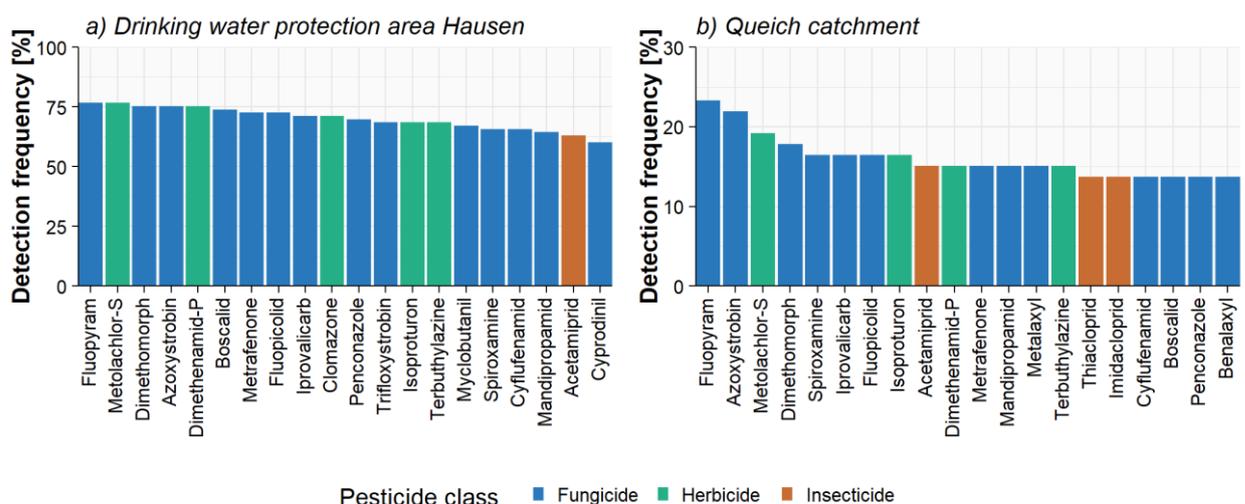
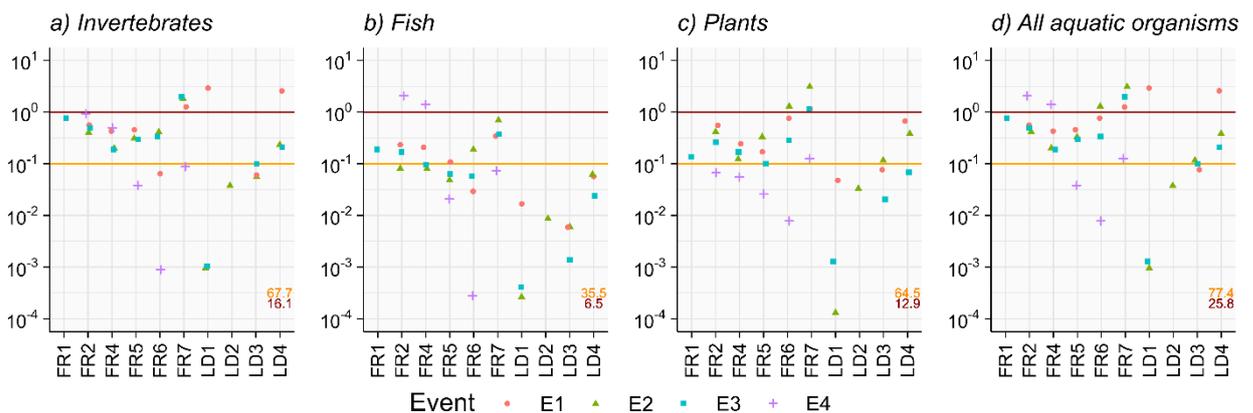


Abbildung 8: Nachweishäufigkeiten aller Proben für die 20 am häufigsten nachgewiesenen Stoffe für das Trinkwasserschutzgebiet Hausen (a) und das Einzugsgebiet der Queich (b) (Schemmer et al., 2024).

Weitere Ähnlichkeitsanalysen (Jaccard-Entfernung) zeigten, dass im WSG Hausen die Pestizidmischungen zwischen allen Standorten insgesamt sehr ähnlich waren (Mittelwert = 63,2%), während die Ähnlichkeit im Einzugsgebiet der Queich deutlich geringer ausfiel (Mittelwert = 35,7%). Die unterschiedliche Flächennutzung und -bedeckung entlang des größeren Queich-Einzugsgebiets führte zu deutlichen Unterschieden in den beobachteten Pestizidmischungen, was auf das Vorhandensein unterschiedlicher Pestizidquellen entlang dieses Flusses hinweist (Schemmer et al., 2024). Im Gegensatz dazu deutet die Ähnlichkeit der nachgewiesenen Verbindungen zwischen allen Standorten im Gebiet Hausen auf eine gleichmäßigere Verteilung der Schadstoffe innerhalb des Trinkwasserschutzgebietes hin, was auf einen diffusen Eintrag von Pestiziden im gesamten Gebiet schließen lässt. Um den Transport von Schadstoffen, besonders im WSG Hausen, in die Oberflächengewässer zu begrenzen, wäre z.B. ein strikter Schutz der Uferzonen notwendig, um den Eintrag durch diffuse Quellen einzudämmen. Das Trinkwasserschutzgebiet Hausen dient möglicherweise als ein Beispiel für die aktuellen Herausforderungen der Landnutzung in Baden-Württemberg, wo etwa 32% aller landwirtschaftlichen Flächen in Trinkwasserschutzgebieten liegen.



**Abbildung 9: Toxizität von Pestizidgemischen für Fische (a), aquatische Invertebraten (b), Wasserpflanzen (c) und kombiniert für alle drei Organismengruppen (d) pro Messstelle und für alle drei (Queich-Einzugsgebiet) oder vier (Gebiet Hausen) Ereignisse (E1-E4). Prozentuale Anteile Toxizität von Pestizidgemischen > 1 und > 0,1 sind in rot bzw. orange markiert (Schemmer et al. 2024).**

Aquatische Invertebraten wiesen mit 16,1% der Proben, bei denen die Schwellenwerte für die Toxizität von Gemischen überschritten wurden, die höchsten Umweltrisiken auf, während die Risiken für aquatische Pflanzen (12,9 %) und Fische (6,5 %) geringer waren (Abbildung 9). Die Überschreitung der Grenzwerte für Gemische (sum(M(R))) deutete darauf hin, dass an der Hälfte der Standorte (50 %) negative ökologische Auswirkungen auftreten können, bspw. eine Verringerung des Familienreichtums (siehe Stehle and

Schulz (2015a)). Ähnliche Muster solcher Grenzwertüberschreitungen wurden beobachtet (Malaj et al., 2014; Nowell et al., 2021; Wolfram et al., 2021), die für wirbellose Tiere auf die höchsten Risiken in US-amerikanischen bzw. europäischen Oberflächengewässern hinwiesen. Insgesamt überstieg bei 25,8 % aller Ereignisse (n = 73) die sum(M/R) für mindestens eine Artengruppe den Wert 1, wodurch die damit verbundenen ökologischen Funktionen beeinträchtigt werden könnten (Schäfer et al., 2012). Die Monitoringkampagne 2022 zeigte das Vorhandensein von komplexen Pestizidmischungen in Oberflächengewässern von Schutzgebieten in Deutschland in umweltrelevanten Konzentrationen, insbesondere für wirbellose Wassertiere. In beiden Regionen waren ereignisbezogene Probenahmen in der Lage das kurzzeitige Vorkommen komplexer Pestizidmischungen nachzuweisen.

### 3.3 Projektübergreifende Kooperationen

In Kooperation mit dem Zweckverband Landeswasserversorgung wurde erfolgreich eine Prioritätsliste von gewichtigen Metaboliten für 50 Pestizide abgeleitet (Ansatz 1). Im ersten Screening-Schritt konnten 302 Metaboliten den 50 Pestiziden zugeordnet werden. Darauf folgende Einordnungen in gewichtige und ungewichtige Metaboliten, entsprechend der Klassifizierung nach EC-1107/2009, ergab dass 80 dieser Metabolite nennenswerte Masseanteile (>10%) bei der Zersetzung im Oberboden erreichen und somit möglicherweise in bedenklichen Konzentrationen in Oberflächen- bzw. Grundwässern vorkommen könnten. In Rücksprache mit den Kooperationspartner wurde dementsprechend die chemische Analytik von Oberflächen- und Grundwasserproben auf diese potentiellen Schadstoffe erweitert. Erste Analysen diesjähriger Grundwasserproben zeigten jedoch keine Kontamination durch Pestizide oder die neu betrachteten Metabolite (pers. Kommunikation Dipl.-Ing. Scheck). Zukünftige Untersuchungen von Oberflächengewässern sollen jedoch auch unter Berücksichtigung der neu aufgenommenen Metabolite durchgeführt werden, um weitere Einblicke in deren potentielles Vorkommen in oberirdischen Zuflüssen zu erlangen.

Für die 50 priorisierten Pestizide wurden ebenfalls die regulatorischen Grenzwerte (RAKs) für aquatische Invertebraten (akut, n = 31; chronisch, n = 47), Fische (akut, n = 33; chronisch, n = 45) und aquatische Pflanzen (akut, n = 44) abgeleitet und den Kooperationspartnern zur Verfügung gestellt (Ansatz 2). Zukünftige Arbeiten sollen so eine Bestimmung des akuten bzw. chronischen Umweltrisikos für diese drei zentralen Organismengruppen in den oberirdischen Zuläufen der Wasserschutzgebiete ermöglichen. Zweck dieser Arbeiten war es zukünftig lokale Beeinträchtigungen von Oberflächengewässern direkt mit anliegenden Landwirten diskutieren zu können, um

Alternativen zu angewendeten Pestiziden oder weitere Risikominderungsstrategien (Abflussreduktionen, Rückhaltebecken, Erweiterung der Ufervegetation) zu identifizieren.

Die vom Kooperationspartner bereitgestellten Schlagdaten aus dem LK Ostalbkreis (1,511 km<sup>2</sup>) wurden von Februar 2023 – August 2023 erfolgreich digitalisiert, sodass Rückschlüsse auf 34,720 raumzeitlich explizite Pestizidanwendungen abgeleitet wurden (Ansatz 3). Dabei konnten für 98,7% der Einträge (n = 35,001) exakte Anwendungsmengen und deren Einheit (bspw. mg/ha, 98,9%, n = 35,094) für Pflanzenschutzmittel (Produkte) erhoben werden, welche in 97,8% (n = 34,693) der Fälle einer Kulturpflanze oder Kulturpflanzengruppe (bspw. „Winterroggen und Winterweizen“) zugeordnet wurden. Anschließende Plausibilitätsprüfungen wurden m.H. offizieller Zulassungsdaten durchgeführt (BVL, 2022b), um sicherzustellen, dass die vom Landwirt getätigten Einträge schlüssig bzw. realistisch waren. Die Ableitung der behandelten Fläche war jedoch nur in 28,4% der Fälle (n = 10,065) möglich, aufgrund größtenteils fehlender und teilweise uneindeutiger Angaben. Die finalen, fehlerbereinigten Daten wurden am 21.9.23 dem Kooperationspartner in einer Form zur Verfügung gestellt, die es erlaubte sie in bestehende Datenbanksysteme des Zweckverbands Landeswasserversorgung zu integrieren und diese somit direkt für Risikomanagementmaßnahmen im Trinkwasserschutz zu verwenden.

## 4 Ausblick

Basierend auf den Erkenntnissen von Wolfram et al. (2023)(Daten zu Schutzgebieten in Sachsen) wurden exemplarisch erste Folgeanalysen durchgeführt, um m.H. von maschinellen Lernmodellen komplexe raumzeitliche Daten zu nutzen, und so das Pestizidvorkommen in Gewässern näher zu beschreiben bzw. dies auch zukünftig für Probestellen ohne konkrete vorhandene Daten beschreiben zu können. Ziel dieser Ansätze war es außerdem umfassendere Erkenntnisse zum Vorkommen der Pestizide zu erlangen, da sich der Umfang der analysierten Pestizide zwischen einzelnen Umweltproben stark unterscheidet und somit in vielen Fällen bisher keine Informationen zum Vorkommen zahlreicher Pestizidwirkstoffe in Zeit und Raum vorliegen. Die angewendeten Lernmodelle sollen im Endeffekt in der Lage sein, diese kritischen Wissenslücken hinsichtlich der auftretenden Pestizide zu schließen. Der umfangreiche bereits aufbereitete Datensatz aus Sachsen wäre hierfür hervorragend geeignet.

Ein bisher wenig beachteter Aspekt ist die mögliche langfristige Belastung von Gewässern in Schutzgebieten mit Pestiziden. Da hier kurzfristige Belastungsspeaks aufgrund der weniger intensiv gestalteten landwirtschaftliche Nutzung im Umland von vergleichsweise geringer Bedeutung sind, kommt den längerfristigen Belastungen der

verschiedene Umweltmatrices, wie Wasser, suspendierte Partikel und Biota möglicherweise eine größere Bedeutung zu. Daten zu derartigen Belastungen aus kleineren oder mittelgroßen Fließgewässern in Schutzgebieten sind jedoch kaum vorhanden und sollten sinnvollerweise in einem gepaarten Probestellendesign mit Stellen innerhalb und außerhalb von Schutzgebieten erfasst und ausgewertet werden.

In Kooperation mit zwei Projektpartnern in der Förderinitiative Pestizide (Nützlingsrollwiesen, Dr. Ernst; Resistenter Hopfen, Dr. Weihrauch) wurden im Sinne einer vorläufigen Pilotstudie exemplarische Risikoreduktionen abgeschätzt, die durch die von den Projekten entwickelten Technologien zu erwarten sind. Dazu wurde der Ansatz der TAT (siehe Arbeitsblock 1) genutzt und auf proprietäre Pestizidanwendungsdaten (2016–2021) von GfK Kynetec angewendet. Die Daten beschreiben die Anwendungsmenge für 211 (Baden-Württemberg) bzw. 197 (Sachsen) Pestizide pro Feldkultur und Jahr auf Ebene der Regierungsbezirke. Durch die Projektpartner wurden ebenfalls erste Abschätzungen getroffen, welche Pestizide durch die neuerlichen Technologien ersetzt bzw. reduziert werden könnten. Somit konnte für die jeweiligen Feldkulturen und Jahre die applizierte Toxizität nach Bub et al. (2023) für acht Organismengruppen berechnet werden, unter der Annahme, dass (1) keine Technologieanwendung stattfand (status quo) bzw. (2) dass es zur Pestizidreduktion in Folge der Technologieanwendung käme. Aus der Differenz der beiden Größen konnte die maximale Risikoreduktion entsprechend der TAT pro Kultur und Jahr quantifiziert werden und somit eine ungefähre Abschätzung des Nutzens für die Umwelt abgeschätzt werden.

## 5 Literaturverzeichnis

- Backhaus, T., Arrhenius, Å., Blanck, H., 2004. Toxicity of a Mixture of Dissimilarly Acting Substances to Natural Algal Communities: Predictive Power and Limitations of Independent Action and Concentration Addition. *Environ. Sci. Technol.* 38 (23), 6363-6370.
- Beketov, M.A., Kefford, B.J., Schäfer, R.B., Liess, M., 2013. Pesticides reduce regional biodiversity of stream invertebrates. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 110 (27), 11039-11043.
- Bernhardt, E.S., Rosi, E.J., Gessner, M.O., 2017. Synthetic chemicals as agents of global change. *Front. Ecol. Environ.* 15 (2), 84-90.
- Blickensdorfer, L., Schwieder, Marcel, Pflugmacher, Dirk, Nendel, Claas, Erasmi, Stefan, & Hostert, Patrick, 2021. National-scale crop type maps for Germany from combined time series of Sentinel-1, Sentinel-2 and Landsat 8 data (2017, 2018 and 2019), <https://doi.org/10.5281/zenodo.5153047>.
- Brühl, C.A., Bakanov, N., Köthe, S., Eichler, L., Sorg, M., Hörren, T., Mühlethaler, R., Meinel, G., Lehmann, G.U., 2021. Direct pesticide exposure of insects in nature conservation areas in Germany. *Scientific reports* 11 (1), 1-10.
- Bub, S., Wolfram, J., Petschick, L.L., Stehle, S., Schulz, R., 2023. Trends of Total Applied Pesticide Toxicity in German Agriculture. *Environ. Sci. Technol.* 57 (1), 852-861.
- Bub, S., Wolfram, J., Stehle, S., Petschick, L.L., Schulz, R., 2019. Graphing Ecotoxicology: The MAGIC Graph for Linking Environmental Data on Chemicals. *Data* 4 (1), 34.
- Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, 2022a. Inlandsabsatz und Ausfuhr von Pflanzenschutzmitteln und deren Wirkstoffen, [https://www.bvl.bund.de/DE/Arbeitsbereiche/04\\_Pflanzenschutzmittel/01\\_Aufgaben/02\\_ZulassungPSM/03\\_PSMInlandsabsatzAusfuhr/psm\\_PSMInlandsabsatzAusfuhr\\_node.html](https://www.bvl.bund.de/DE/Arbeitsbereiche/04_Pflanzenschutzmittel/01_Aufgaben/02_ZulassungPSM/03_PSMInlandsabsatzAusfuhr/psm_PSMInlandsabsatzAusfuhr_node.html).
- Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, 2022b. Verzeichnis zugelassener Pflanzenschutzmittel - Standardsuche, <https://psm-zulassung.bvl.bund.de/psm/jsp/>.
- Dorne, J.L., Richardson, J., Kass, G., Georgiadis, N., Monguidi, M., Pasinato, L., Cappe, S., Verhagen, H., Robinson, T., 2017. OpenFoodTox: EFSA's open source toxicological database on chemical hazards in food and feed. *EFSA Journal* 15 (1), e15011.
- EFSA, 2013. Guidance on tiered risk assessment for plant protection products for aquatic organisms in edge-of-field surface waters. *EFSA Journal* 11 (7), 3290.
- Eichenberg, D., Bowler, D.E., Bonn, A., Bruelheide, H., Grescho, V., Harter, D., Jandt, U., May, R., Winter, M., Jansen, F., 2021. Widespread decline in Central European plant diversity across six decades. *Global Change Biol.* 27 (5), 1097-1110.
- Foley, J.A., Ramankutty, N., Brauman, K.A., Cassidy, E.S., Gerber, J.S., Johnston, M., Mueller, N.D., O'Connell, C., Ray, D.K., West, P.C., Balzer, C., Bennett, E.M., Carpenter, S.R., Hill, J., Monfreda, C., Polasky, S., Rockström, J., Sheehan, J., Siebert, S., Tilman, D., Zaks, D.P.M., 2011. Solutions for a cultivated planet. *Nature* 478 (7369), 337-342.
- Hamed, K.H., Rao, A.R., 1998. A modified Mann-Kendall trend test for autocorrelated data. *Journal of hydrology* 204 (1-4), 182-196.
- Hvězdová, M., Kosubová, P., Košíková, M., Scherr, K.E., Šimek, Z., Brodský, L., Šudoma, M., Škulcová, L., Sářka, M., Svobodová, M., Krkošková, L., Vašíčková,

- J., Neuwirthová, N., Bielská, L., Hofman, J., 2018. Currently and recently used pesticides in Central European arable soils. *Sci. Total Environ.* 613-614 361-370.
- Le Saout, S., Hoffmann, M., Shi, Y., Hughes, A., Bernard, C., Brooks, T.M., Bertzky, B., Butchart, S.H., Stuart, S.N., Badman, T., 2013. Protected areas and effective biodiversity conservation. *Science* 342 (6160), 803-805.
- Lewis, K.A., Tzilivakis, J., Warner, D.J., Green, A., 2016. An international database for pesticide risk assessments and management. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal* 22 (4), 1050-1064.
- Liess, M., Liebmann, L., Vormeier, P., Weisner, O., Altenburger, R., Borchardt, D., Brack, W., Chatzinotas, A., Escher, B., Foit, K., Gunold, R., Henz, S., Hitzfeld, K.L., Schmitt-Jansen, M., Kamjunke, N., Kaske, O., Knillmann, S., Krauss, M., Küster, E., Link, M., Lück, M., Möder, M., Müller, A., Paschke, A., Schäfer, R.B., Schneeweiss, A., Schreiner, V.C., Schulze, T., Schüürmann, G., von Tümpling, W., Weitere, M., Wogram, J., Reemtsma, T., 2021. Pesticides are the dominant stressors for vulnerable insects in lowland streams. *Water Res.* 201 117262.
- Mäder, P., Fliessbach, A., Dubois, D., Gunst, L., Fried, P., Niggli, U., 2002. Soil fertility and biodiversity in organic farming. *Science* 296 (5573), 1694-1697.
- Malaj, E., Peter, C., Grote, M., Kühne, R., Mondy, C.P., Usseglio-Polatera, P., Brack, W., Schäfer, R.B., 2014. Organic chemicals jeopardize the health of freshwater ecosystems on the continental scale. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 111 (26), 9549-9554.
- Nowell, L.H., Moran, P.W., Bexfield, L.M., Mahler, B.J., Van Metre, P.C., Bradley, P.M., Schmidt, T.S., Button, D.T., Qi, S.L., 2021. Is there an urban pesticide signature? Urban streams in five U.S. regions share common dissolved-phase pesticides but differ in predicted aquatic toxicity. *Sci. Total Environ.* 793 148453.
- Olker, J.H., Elonen, C.M., Pilli, A., Anderson, A., Kinziger, B., Erickson, S., Skopinski, M., Pomplun, A., LaLone, C.A., Russom, C.L., 2022. The ECOTOXicology knowledgebase: A curated database of ecologically relevant toxicity tests to support environmental research and risk assessment. *Environ. Toxicol. Chem.* 41 (6), 1520-1539.
- Richmond, E.K., Rosi, E.J., Walters, D.M., Fick, J., Hamilton, S.K., Brodin, T., Sundelin, A., Grace, M.R., 2018. A diverse suite of pharmaceuticals contaminates stream and riparian food webs. *Nature communications* 9 (1), 1-9.
- Riedo, J., Wettstein, F.E., Rösch, A., Herzog, C., Banerjee, S., Büchi, L., Charles, R., Wächter, D., Martin-Laurent, F., Bucheli, T.D., Walder, F., van der Heijden, M.G.A., 2021. Widespread Occurrence of Pesticides in Organically Managed Agricultural Soils—the Ghost of a Conventional Agricultural Past? *Environ. Sci. Technol.* 55 (5), 2919-2928.
- Roodt, A.P., Huszarik, M., Entling, M.H., Schulz, R., 2023. Aquatic-terrestrial transfer of neonicotinoid insecticides in riparian food webs. *J. Hazard. Mater.* 455 131635.
- Schäfer, R.B., Piggott, J.J., 2018. Advancing understanding and prediction in multiple stressor research through a mechanistic basis for null models. *Global Change Biol.* 24 (5), 1817-1826.
- 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. *Environ. Sci. Technol.* 46 (9), 5134-5142.
- Schemmer, A., Wolfram, J., Roodt, A.P., Bub, S., Petschick, L.L., Herrmann, L.Z., Stehle, S., Schulz, R., 2024. Pesticide Mixtures in Surface Waters of Two Protected Areas in Southwestern Germany. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 112 (1), 10.

- Schulz, R., Bub, S., Petschick, L.L., Stehle, S., Wolfram, J., 2021. Applied pesticide toxicity shifts toward plants and invertebrates, even in GM crops. *Science* 372 (6537), 81-84.
- Silva, V., Mol, H.G.J., Zomer, P., Tienstra, M., Ritsema, C.J., Geissen, V., 2019. Pesticide residues in European agricultural soils – A hidden reality unfolded. *Sci. Total Environ.* 653 1532-1545.
- Stehle, S., Schulz, R., 2015a. Agricultural insecticides threaten surface waters at the global scale. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 112 (18), 5750-5755.
- Stehle, S., Schulz, R., 2015b. Pesticide authorization in the EU-environment unprotected? *Environmental Science and Pollution Research* 22 (24), 19632-19647.
- Strassemeyer, J., Daehmlow, D., Dominic, A., Lorenz, S., Golla, B., 2017. SYNOPSIS-WEB, an online tool for environmental risk assessment to evaluate pesticide strategies on field level. *Crop Protect.* 97 28-44.
- SWR, 2018. SWR Fernsehen - Zur Sache Baden-Württemberg „Pestizide im Essen, Nitrat im Grundwasser“ Sendung vom 12.7.2018.
- Tsaboula, A., Papadakis, E.-N., Vryzas, Z., Kotopoulou, A., Kintzikoglou, K., Papadopoulou-Mourkidou, E., 2019. Assessment and management of pesticide pollution at a river basin level part I: Aquatic ecotoxicological quality indices. *Sci. Total Environ.* 653 1597-1611.
- Wolfram, J., Bub, S., Petschick, L.L., Schemmer, A., Stehle, S., Schulz, R., 2023. Pesticide occurrence in protected surface waters in nature conservation areas of Germany. *Sci. Total Environ.* 858 160074.
- Wolfram, J., Stehle, S., Bub, S., Petschick, L.L., Schulz, R., 2021. Water quality and ecological risks in European surface waters—Monitoring improves while water quality decreases. *Environ. Int.* 152 106479.