

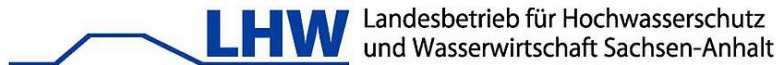
Bericht Dezember 2016

**Konzept zur Erarbeitung von Maßnahmen zur Reduktion diffuser Einträge von
Pflanzenschutzmitteln (PSM) in Oberflächengewässer am Beispiel des
Pilotgebietes Querne/Weida**

Mit der Teilaufgabe:

**„Vertiefende Gewässeruntersuchungen in Kleineinzugsgebieten (Projekt Querne/
Weida), Teil Fließgewässer, Sedimente“**

Im Auftrag des Landesamts für Hochwasserschutz und Wasserwirtschaft Sachsen-Anhalt.



Verantwortliche Wissenschaftler des Konsortiums:
Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH – UFZ

Department System Ökotoxikologie, Leipzig

Dr. Saskia Knillmann

Dipl.-Ing. Oliver Kaske

Prof. Dr. Matthias Liess

Department Wirkungsorientierte Analytik, Leipzig

Dr. Martin Krauss

Dr. Roman Gunold

Dr. Werner Brack

Beratende Aufgaben:

Department Ökologische Chemie, Leipzig

Dr. Albrecht Paschke



Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	2
1. Zusammenfassung	8
2. Veranlassung und Zielstellung	9
2.1. Untersuchungsgebiet Querne/Weida	10
3. Material und Methoden	11
3.1. Schöpfprobe LHW	13
3.2. Schöpfprobe UFZ	13
3.3. Ereignisgesteuerte Probenahme (Event-Driven Sampling – EDS)	13
3.4. Wochenmischprobe LLG/UFZ	14
3.5. Passivsammler (Typ <i>Chemcatcher</i>)	15
3.5.1. Überblick Passivsammler	15
3.5.2. Vorbereitung und Ausbringung der Chemcatcher	15
3.6. Entnahme von Sedimentproben	17
3.7. Instrumentelle Analytik und Auswertung	18
3.7.1. Substanzauswahl für die Analytik	18
3.7.2. Analyse der Wasserproben mit LC-HRMS	20
3.7.3. Aufbereitung und Analyse der Chemcatcher-Extrakte mit LC-HRMS	21
3.7.4. Analyse der Sedimentproben mit LC-HRMS und TOC	24
3.8. Ökotoxikologische Effektbewertung	25
3.8.1. Toxische Einheiten (Toxic Unit –TU)	25
3.8.2. SPEAR _{pesticides}	27
3.8.3. Andere Indizes zur allgemeinen Degradation (ASTERICS)	28
3.9. Gewässergüte und Abiotikparameter	29
3.10. Landnutzung	29
4. Ergebnisse und Diskussion	30
4.1. Vergleich der Methoden zur Expositionsmessung	30
4.1.1. Positivbefunde	30
4.1.2. Messbereiche im Vergleich	32
4.1.3. Vergleich für Einzelsubstanzen und Standorte	33
4.2. Vorkommen und Konzentrationen von Abwassermarkern in Wasserproben	36
4.3. Vorkommen und Konzentrationen von PSM-Wirkstoffen	39
4.4. Herkunft und Eintragspfade der PSM	46
4.5. Vorkommen und Konzentrationen von PSM-Wirkstoffe in Sedimentproben	46
4.6. Effektbewertung der Pflanzenschutzmittel-Exposition	49
4.6.1. Ökotoxikologisch relevante Substanzen	49
4.6.2. Einschätzung der PSM-Konzentration nach Umweltqualitätskriterien	51
4.7. Zusammenhang zwischen PSM-Exposition und ökologischen Effekten	55
4.7.1. SPEAR _{pesticides}	55
4.7.2. Allgemeine Degradation und andere Indizes	57

4.7.3.	Strukturgüte und andere Abiotikparameter	58
4.7.4.	Landnutzung	59
5.	Schlussfolgerungen und Handlungsempfehlungen	60
6.	Referenzen	62
7.	Tabellarische Anhänge	66

I. Abkürzungsverzeichnis

ACN	Acetonitril
AD	Allgemeine Degradation
BSB	Biologischer Sauerstoffbedarf
CA	Celluloseacetat
DOC	Dissolved Organic Carbon (gelöster organischer Kohlenstoff)
EPT	Ephemeroptera, Plecoptera, Trichoptera
EDS	Event-Driven Sampling (ereignisgesteuerte Probenahme)
IS	Interner Standard
LC-HRMS	Hochleistungsflüssigchromatographie mit hochauflösendem Massenspektrometer
LC50	Lethale Konzentration mit 50% Mortalität des Referenzorganismus
LDPE	Low-Density PolyEthylene (Polyethen geringer Dichte)
LHW	Landesbetrieb für Hochwasserschutz und Wasserwirtschaft Sachsen-Anhalt
LLG	Landesanstalt für Landwirtschaft und Gartenbau Sachsen-Anhalt
MDL	Methodenachweisgrenze (Method detection limit)
MeOH	Methanol
MZB	Makrozoobenthos
PE	Polyethylen
PES	Polyethersulfon
PRC	Performance Reference Compounds (Referenzsubstanzen für Passivsammler)
PS	Polysulfon
PSM	Pflanzenschutzmittel
PTFE	Polytetrafluorethen
SDB-RPS	Styrene Divinylbenzene – Reversed Phase Sulfonate (Polystyrol-Divinylbenzol – Umkehrphase mit Sulfonsäuregruppen; SPE-Material)
SPE	Solid-Phase Extraction (Festphasenextraktion)
SPEAR	SPEcies At Risk (Bioindikator für Fließgewässer)
SI	Saprobienindex
TOC	Total organic carbon (Gesamtkohlenstoff)
TP	Transformationsprodukte
TU	Toxic Unit (Toxische Einheit aus dem Verhältnis von Schadstoff- zu Effektkonzentration von einem Referenzorganismus)
UFZ	Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie der Europäischen Union

II. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Übersichtskarte des Kleineinzugsgebietes Querne/Weida mit den untersuchten Messstellen.	10
Abbildung 2: Überblick über die Probenahme-Zeitpunkte für die sechs Messstellen mit chemischen und biologischen Analysen.	12
Abbildung 3: Beispiel für die Installation von Passivsammlern (Chemcatcher, unten), ereignisgesteuerte Probenehmer (EDS, Braunglasflaschen) und PFM (rechts von der hinteren Braunglasflasche).	14
Abbildung 4: Chemcatcher Teflongehäuse	16
Abbildung 5: Installation der Chemcatcher im Gewässer, die Sammelphase zeigt nach unten.	17
Abbildung 6: Einteilung der Zielsubstanzen nach Wirkspektrum und Herkunft oder Verwendung.	19
Abbildung 7: Gipskartuschen, präpariert für Fixierung im Gewässer (links) und nach Ausbringung (rechts)	24
Abbildung 8: Klassifizierung von Invertebratengemeinschaften in landwirtschaftlich geprägten Räumen in Anlehnung an die Wasserrahmenrichtlinie (Beketov et al. 2009).	28
Abbildung 9: Überblick maximale Positivbefunden pro Probenahme an den zwei Hauptstandorten.	31
Abbildung 10: Überblick maximale Positivbefunde pro Probenahme für alle vorliegenden Probenahme-methoden an den Messstellen Klaustalgraben (313670), Weidenbach (312592) und Weitzschkerbach (313207, 312593).	32
Abbildung 11: Vergleich der Konzentrations-Messbereiche für Schöpfproben und ereignisgesteuerte Proben (EDS) über alle Wirkstoffgruppen hinweg (Herbizid, Insektizid, Fungizid) und getrennt für die einzelnen Wirkstoffgruppen.	33
Abbildung 12: Konzentrationen von Bentazon und Tebuconazol in allen Probenahmemethoden der Standorte Kriebuschbach (N-00525) und Querne/Weida (N-00523).	35
Abbildung 13: Konzentrationen von Terbutylazin und MCPA in allen Probenahmemethoden des Standorts Querne/Weida (N-00523).	36
Abbildung 14: Häufigkeit der Positivbefunde von elf der 18 Abwassermarker in Wochenmischproben, Schöpfproben und ereignisgesteuerten Proben (Messdaten des UFZ). Messdaten des UFZ.	37
Abbildung 15: Konzentrationen der am häufigsten detektierten Abwassermarker in Wochenmischproben, Schöpfproben und ereignisgesteuerten Proben (Messdaten des UFZ).	38
Abbildung 16: Konzentrationen von Abwassermarkern in ereignisgesteuerten Proben und Schöpfproben an vier Messstellen (Messdaten des UFZ).	39
Abbildung 17: Positivbefunde der 20 am häufigsten detektierten PSM-Wirkstoffe in Wochenmischproben (Wochenproben), Schöpfproben und ereignisgesteuerten Proben. ...	40
Abbildung 18: Konzentrationen Mecoprop, Chlormequat und Terbutylazin in Wochenmischproben (Wochenproben), ereignisgesteuerten Proben des UFZ und Schöpfproben des UFZ.	41
Abbildung 19: Schiefe der Häufigkeitsverteilung der Konzentrationen über alle Proben für die detektierten Substanzen und Beispiele für Häufigkeitsverteilungen von Konzentrationen mit unterschiedlicher Schiefe.	43

Abbildung 20: Konzentrationen von Atrazin und Metolachlor in den verschiedenen Probenahme-methoden an allen chemisch untersuchten Messstellen (Messdaten des UFZ).	44
Abbildung 21: Konzentrationen von Metazachlor ESA und Terbutryn in den verschiedenen Probenahme-methoden an allen chemisch untersuchten Messstellen (Messdaten des UFZ).	45
Abbildung 22: Konzentrationen der häufigsten PSM-Wirkstoffe in Sedimentproben.	47
Abbildung 23: Konzentrationen von Flurtamon, Terbutylazin, Prothioconazole-desthio und Isoproturon in den einzelnen Proben (zwei Probenahmezeitpunkte pro Messstelle, 03.05.2016 und 01.06.2016, außer Weidenbach mit einer Probe vom 03.05.2016).	48
Abbildung 24: Anzahl der Überschreitungen der Umweltqualitätsnorm-Werte (UQN), der RAK-Werte (UBA 2016) und der akuten bzw. chronischen Qualitätskriterien des Schweizer Ökotoxizentrums (AQK bzw. CQK).....	54
Abbildung 25: Zusammenhang zwischen dem Indikator $SPEAR_{pesticides}$ und der gemessenen Belastung als TU_{max} auf Basis von ereignisgesteuerten Proben (A) und Schöpfproben (B) für die Messkampagne Querne/Weida.....	56
Abbildung 26: Darstellung der gemessenen Parameter pH, Leitfähigkeit, Sauerstoffgehalt und Temperatur für alle Stellen bis auf die Referenzstelle (N-00524, keine Daten).	59
Abbildung 27: Zusammenhang zwischen dem Indikator $SPEAR_{pesticides}$, EPT [%], Score für Allgemeine Degradation (AD) und dem Anteil an Ackerland.	60

III. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Überblick über die Messstellen.	11
Tabelle 2: Parameter zur Abschätzung der Sammelrate in Abhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit	23
Tabelle 3: Übersicht zur Interpretation der TU-Werte (TU_{\max} oder TU_{Summe}) nach Liess und von der Ohe (2005).	26
Tabelle 4: Überblick über die aufgenommen Abiotikparameter und Bestimmungsmethoden.	29
Tabelle 5: Maximalkonzentration und Positivbefunde von PSM-Wirkstoffen nach den verschiedenen Probenahmemethoden. Dargestellt sind die Substanzen mit den höchsten Maximalkonzentrationen.....	42
Tabelle 6: Überblick über alle PSM-Wirkstoffe, welche mit einer $TU > -4$ im Untersuchungsgebiet und Untersuchungszeitraum in ereignisgesteuerten Proben detektiert wurden.	51
Tabelle 7: Anzahl der Proben mit einer oder mehr Überschreitungen von Qualitätswerten für Oberflächen-gewässer nach Probenahmemethode (nur UFZ) und Messstelle.	53
Tabelle 8: Berechnete $SPEAR_{\text{pesticides}}$ -Werte für die drei MZB-Aufnahmen im März, Mai und Juni 2016 an den elf untersuchten Messstellen.	56
Tabelle 9: Korrelationsmatrix von $SPEAR_{\text{pesticides}}$ und den verschiedenen ökologischen Indizes auf der Basis von allen MZB-Probenahmen in März, Mai und Juni 2016.	58
Tabelle 10: Ergebnis der linearen Regressionen zwischen TU_{\max} (ereignisgesteuerte Proben März bis Anfang Juni) und den ökologischen Indizes im Juni.	58
Tabelle 11: Probestellen und Zeitpunkt der Entnahme der UFZ-Schöpfproben.	66
Tabelle 12: Probestellen und Zeitpunkt der Entnahme der ereignisgesteuerten Proben sowie Installationshöhe über Normalwasserpegel der entnommenen Flasche.	67
Tabelle 13: Zeitpunkte der Chemcatcher-Probenahme und Expositionszeit im Gewässer... ..	68
Tabelle 14: Überblick über alle gemessenen Stoffe, Anwendungsbereich, Nachweisgrenzen und Qualitätskriterien.....	70
Tabelle 15: Taxa-Liste pro Messstelle über alle drei MZB-Probenahmen. Die Zuweisung der DV-Nummern basiert auf Mauch et al. (2003).	73

1. Zusammenfassung

In dem laufenden Projekt „Konzept zur Erarbeitung von Maßnahmen zur Reduktion diffuser Einträge von Pflanzenschutzmitteln (PSM) in Oberflächengewässer am Beispiel des Pilotgebietes Querne/Weida“ wurden durch das UFZ-Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung Freiland-Untersuchungen zur Pflanzenschutzmittel (PSM)-Exposition und dem Zusammenhang mit ökologischen Effekten an ausgewählten Probestellen durchgeführt und ausgewertet.

Für die Erfassung der PSM-Exposition wurden an zwei Probestellen (Kriebuschbach: N-00525 und Querne/Pegelhaus: N-00523) fünf verschiedene Probenahmemethoden angewendet. Die Probenahmemethoden umfassten in der Studie Schöpfproben (UFZ und LHW), Wochenmischproben (betreut durch das LLG in Zusammenarbeit mit der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg), ereignisgesteuerte Proben (UFZ), Passivsammler (UFZ) und Sedimentproben (UFZ). An vier zusätzlichen Probestellen wurden ebenfalls Schöpfproben, ereignisgesteuerte Proben und Sedimentproben gemessen. Im Bezug auf die ökologischen Effekte wurden für insgesamt elf Stellen Daten zu den Invertebratengemeinschaften ausgewertet. Verschiedene Indikatoren, wie zum Beispiel der $\text{SPEAR}_{\text{pesticides}}$ -Indikator oder der Saprobienindex, wurden berechnet und auf Zusammenhänge mit der PSM-Exposition untersucht.

Die Ergebnisse zeigen, dass mit der ereignisgesteuerten Probenahme an vier von fünf Messstellen, wo es zu Abflussereignissen kam, die meisten Substanzen nachgewiesen wurden. Darüber hinaus wurden die Konzentrationsspitzen für die Wirkstoffgruppen Insektizide und Herbizide mit der ereignisgesteuerten Probenahme im Durchschnitt um einen Faktor von 3-4 besser als bei den Schöpfproben erfasst. In allen Proben konnte zudem ein Eintrag von ungeklärtem häuslichen Abwasser anhand charakteristischer Markersubstanzen nachgewiesen werden. Aufgrund der Daten war es leider nicht möglich zu klären, in welchem Umfang der PSM-Einsatz in Haus- und Kleingärten oder der Einsatz von Biozidprodukten zur Gesamtbelastung im Gewässer beiträgt.

Mit Hinblick auf das Makrozoobenthos (MZB) stellten Insektizid-Wirkstoffe (Neonicotinoide und Pirimicarb) die wichtigsten Substanzen dar, welche an mehreren Stellen und mit den höchsten toxischen Einheiten (TU) detektiert wurden. Für die ermittelten TU auf Basis der ereignisgesteuerten Probenahmen konnte ein signifikanter Zusammenhang mit den berechneten $\text{SPEAR}_{\text{pesticides}}$ -Werten nachgewiesen werden. Im Vergleich dazu konnte kein eindeutiger Zusammenhang zwischen TU auf Basis der Schöpfproben und den $\text{SPEAR}_{\text{pesticides}}$ -Werten beobachtet werden. Weitere ökologische Indikatoren (EPT [%], Deutscher Faunaindex, Saprobienindex, Allgemeine Degradation) waren mit $\text{SPEAR}_{\text{pesticides}}$ interkorreliert, zeigten selber aber bis auf den Saprobienindex (SI) keine signifikanten

Abhängigkeiten von der gemessenen TU-Belastung auf Basis der ereignisgesteuerten Proben. Der Zusammenhang zwischen TU und SI wird darauf zurückgeführt, dass der Indikator neben der Saprobie vermutlich auch von der im Gewässer vorhandenen PSM-Toxizität beeinflusst wird.

2. Veranlassung und Zielstellung

Zur Unterstützung der Ziele der europäischen Wasserrahmenrichtlinie (WRRL), einen guten chemischen und ökologischen Zustand der Gewässer zu erreichen, sind im Maßnahmenprogramm für den 2. Bewirtschaftungszeitraum folgende Maßnahmen enthalten:

- wasserkörperbezogenes Monitoring der maßgebenden Belastungen bezüglich PSM,
- Untersuchungen in einem Kleineinzugsgebiet zur Verminderung von Sediment- und PSM-Einträgen,
- Officialberatung der Landwirte und Information in den Winterveranstaltungen.

Über ein Monitoring sind im Rahmen der Ermittlungsüberwachung die Grund- und Oberflächenwasserproben der Wasserkörper in einem „nicht guten Zustand“ auf die relevanten Wirkstoffe entsprechend abgestimmter Listen zu untersuchen.

Mit dem Ziel, einen Beratungsansatz für die Landwirte zu erarbeiten und eine Wirksamkeitsabschätzung von Reduzierungsmaßnahmen diffuser PSM-Einträge vorzunehmen, wird von der LLG das Ziel verfolgt, in enger Kooperation mit dem LHW und weiteren Institutionen (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle) ein PSM- Monitoring beispielhaft für das Pilotgebiet Querne/ Weida aufzubauen.

Unter Bezugnahme auf das „Konzept zur Erarbeitung von Maßnahmen zur Reduktion diffuser Pflanzenschutz-mittel(PSM)-Einträge in Oberflächengewässer am Beispiel des Pilotgebietes Querne/Weida“ (LLG vom 19.05.15), wurden in der vorliegenden Studie ergänzende Untersuchungen an elf Messstellen im Einzugsgebiet vorgenommen und beschrieben. Die ergänzenden Untersuchungen umfassen an sechs der elf Messstellen die chemische Messung von Wasser-und Sedimentproben im Bezug auf PSM-wirkstoffe und Abwassermarkern. Darüber hinaus wurden an den elf Messstellen Makrozoobenthos (MZB)- Proben genommen, bewertet und in Zusammenhang mit den chemischen Analysen gestellt.

In dem vorliegenden Projekt wurden Wirkstoffe aus verschiedenen Anwendungsbereichen (Landwirtschaft, Siedlungsbereich) und auch Biozidwirkstoffe gemeinsam untersucht. Zur besseren Übersicht wird im Folgenden der Begriff PSM oder PSM-Wirkstoff verwendet und bezieht sich auf alle untersuchten Substanzen bis auf Abwassermarker oder Pharmaka.

2.1. Untersuchungsgebiet Querne/Weida

Das Einzugsgebiet der Querne/Weide liegt mit einer Gesamtfläche von 247 km² westlich der Städte Halle und Merseburg. Die Landnutzung im Einzugsgebiet ist vorwiegend landwirtschaftlich (Wurbs 2005), aber in dem Gebiet befinden sich auch größere Siedlungen, wie zum Beispiel Querfurt (Abbildung 1).

In der untersuchten Region herrscht ein warm-gemäßigtes Klima vor. Das Gebiet ist vergleichsweise niederschlagsarm, da es auf der Lee-Seite des Harzes liegt. Die jährliche Niederschlagshöhe beträgt etwa 525 mm (DWD-Wetterstation Querfurt), während sie im Westharz und in den hoch gelegenen Orten des Mittelgebirges über 1200 mm misst. Das Niederschlagsmaximum wird im Sommer mit einem hohen Anteil von Starkregenereignissen erreicht. Diese Starkregenereignisse zeichnen sich durch ihre Erosionsgefährdung und damit einem einhergehenden Eintrag von PSM in die umliegenden Gewässer aus (Wurbs 2005). Durch das niederschlagsarme Klima kommt es zudem zu einer hohen innerjährlichen Abflussvariabilität und dem Austrocknen kleiner Zuflüsse in Trockenphasen.

Aufgrund der fruchtbaren Schwarzerdeböden der Querfurter Platte wird das Land zu einem hohen Anteil ackerbaulich genutzt. Die wichtigsten Feldfrüchte stellen dabei Getreide, Zuckerrübe und Raps dar (LLG). Die im Projekt untersuchten Messstellen befinden sich vor allem im südlichen Teil des Einzugsgebiets (bis Schraplau, Stedten) und wurden in Abbildung 1 dargestellt.

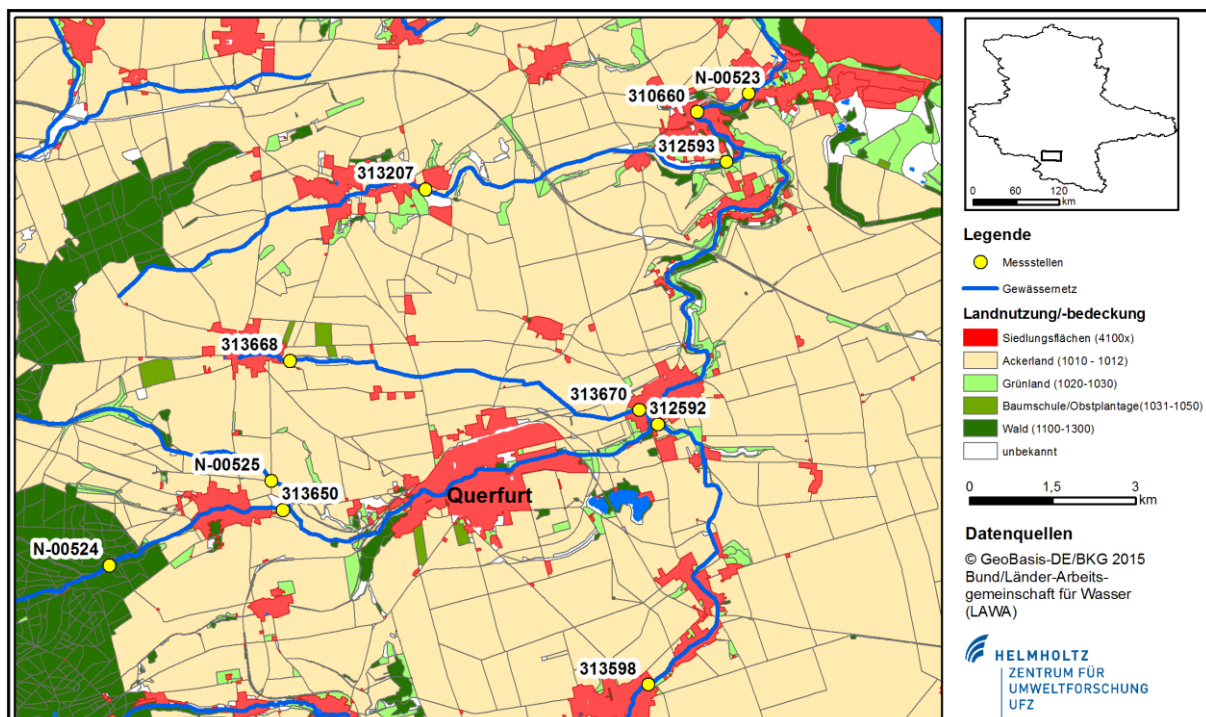


Abbildung 1: Übersichtskarte des Kleineinzugsgebietes Querne/Weida mit den untersuchten Messstellen

3. Material und Methoden

An sechs Messstellen wurden verschiedene Probenahmemethoden angewandt und hinsichtlich ihrer Wirkstoffspektren und erfassten Konzentrationsbereiche verglichen. Zusätzlich zu den bereits im laufenden Projekt eingesetzten Methoden (Schöpfproben und Wochenmischproben) wurden über das UFZ Schöpfproben genommen und Aliquote der Wochenmischproben im Sinne eines Laborvergleichs im Department Wirkungsorientierte Analytik des UFZ untersucht. Im Folgenden werden diese Proben als Schöpfprobe UFZ und Wochenmischprobe UFZ bezeichnet.

Darüber hinaus wurden weitere Probenahmemethoden auf ihre Eignung für das behördliche Überwachungsprogramm getestet. Die weiteren Methoden umfassten ereignisgesteuerte Proben, Passivsammler und Sedimentproben. Die Probenahmemethoden werden in den folgenden Abschnitten im Detail erklärt.

Einschränkend muss vermerkt werden, dass aufgrund des Projektumfangs und des bereits bestehenden Messprogramms nicht alle sechs Stellen mit allen Methoden untersucht wurden. An den zwei Hauptstellen, Kriebuschbach (N-00525) und Querne/ Pegelhaus (N-00523), wurden alle Probenahmemethoden (ereignisgesteuerte Proben, Wochenmischproben, Schöpfproben, Passivsammler, Sedimentproben) angewendet und ausgewertet. An der Messstelle Kriebuschbach (N-00525) konnte jedoch keine ereignisgesteuerte Probe genommen werden, da es hier zu keinem Abflussereignis kam. An den vier weiteren Stellen (313670, 312592, 312593, 313207) wurden mindestens einmal im Untersuchungszeitraum ereignisgesteuerte Proben und zu jeder ereignisgesteuerten Probe eine Schöpfprobe genommen. An allen sechs Messstellen wurden zudem monatliche Schöpfproben vom LHW und Sedimentproben ausgewertet. Eine Übersicht zu allen Untersuchungen (einschließlich MZB) ist in Tabelle 1 gegeben. Abbildung 2 veranschaulicht die Probenahme-Zeitpunkte an den sechs Messstellen, für welche chemische und biologische Proben erhoben wurden.

Tabelle 1: Überblick über die Messstellen.

Angegeben sind Gewässernamen, Messstellennummern, Koordinaten und durchgeführte Probenahmen für die vertiefenden Gewässeruntersuchungen im Querne/ Weida-Einzugsgebiet.

Gewässer	Messstellen-nummer, LHW	Hochwert Biologie (LHW)	Rechtswert Biologie (LHW)	Hochwert Chemie (LHW)	Rechtswert Chemie (LHW)	MZB-Proben (LHW)	Proben, LHW/ LLG	Proben, UFZ
Kriebuschbach	N-00525	5695343	677477	5695343	677477	1 x März, Mai, Juni	WOMI, wöchentlich (LLG)	EDS, PS, Sed, Schöpf, TOC, WOMI
Querne/Weida	310660	5701985	685146	5701985	685146	1 x März, Mai, Juni	Schöpf, monatlich (LHW)	keine Messung
Querne/Weida	313650	5694823	677678	5694823	677678	1 x März, Mai, Juni	Schöpf, monatlich (LHW)	keine Messung

Gewässer	Messtellen-nummer, LHW	Hochwert Biologie (LHW)	Rechtswert Biologie (LHW)	Hochwert Chemie (LHW)	Rechtswert Chemie (LHW)	MZB-Proben (LHW)	Proben, LHW/ LLG	Proben, UFZ
Querne/Weida	N-00523	5702311	686083	5702311	686083	1 x März, Mai, Juni	WOMI, wöchentlich (LLG)	EDS, PS, Sed, Schöpf, TOC, WOMI
Querne/Weida	N-00524	5693826	674562	5693826	674562	1 x März, Mai, Juni	keine Messung	keine Messung
Weidenbach	312592	5696389	684425	5696361	684436	1 x März, Mai, Juni	Schöpf, monatlich (LHW)	1 x EDS, Sed, Schöpf, TOC
Weidenbach	313598	5691676	684271	5691676	684271	1 x März, Mai, Juni	Schöpf, monatlich (LHW)	keine Messung
Weitzschker Bach	312593	5701076	685684	5701076	685684	1 x März, Mai, Juni	Schöpf, monatlich (LHW)	EDS, Sed, Schöpf, TOC
Weitzschker Bach	313207	5700593	680259	5700593	680259	1 x März, Mai, Juni	Schöpf, monatlich (LHW)	EDS, Sed, Schöpf, TOC
Klaustalgraben	313668	5697508	677809	5697508	677809	1 x März, Mai, Juni	Schöpf, monatlich (LHW)	keine Messung
Klaustalgraben	313670	5696617	684100	5696617	684100	1 x März, Mai, Juni	Schöpf, monatlich (LHW)	EDS, Sed, Schöpf, TOC

PS = Passivsammler

EDS = ereignisgesteuerte Probe (*event driven sampling*)

WOMI = Wochenmischprobe

Schöpf = Schöpfprobe

Sed = Sedimentproben

TOC = Total organic carbon (Kohlenstoffgehalt)

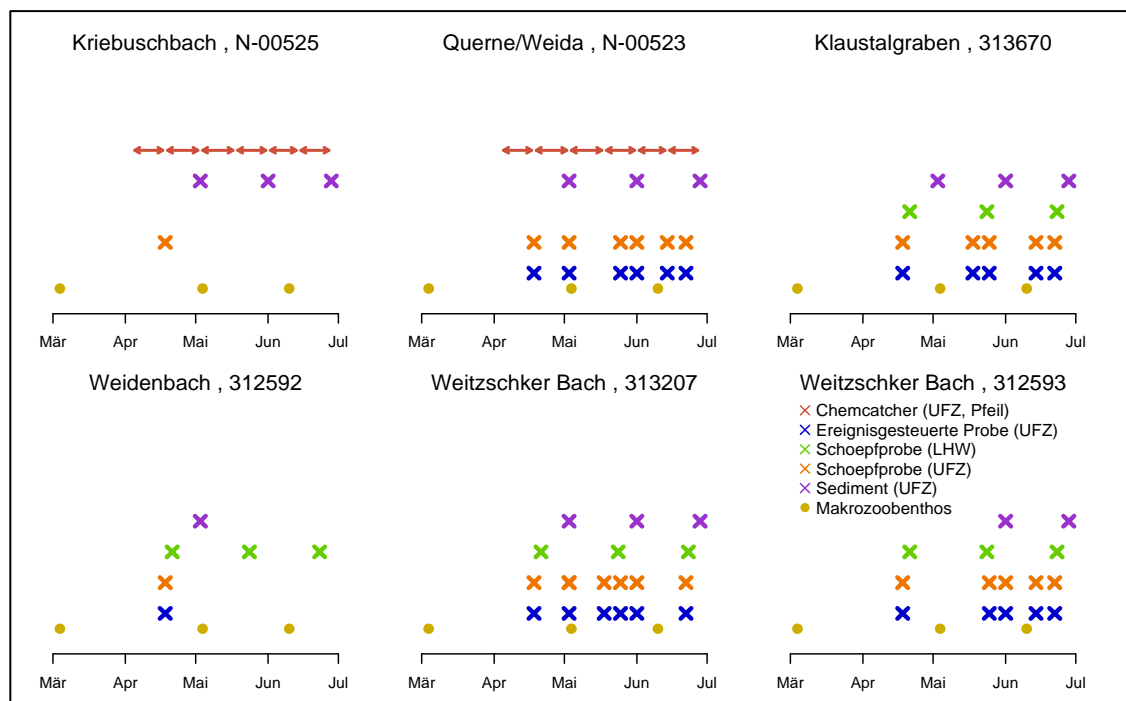


Abbildung 2: Überblick über die Probenahme-Zeitpunkte für die sechs Messstellen mit chemischen und biologischen Analysen

Die Höhe der Punkte (y-Achse) und Pfeile haben keine Aussage. Die Passivsammler-Proben (Chemcatcher) sind als Pfeile dargestellt, weil diese Proben jeweils über einen Zeitraum von 14 Tagen exponiert wurden.

Wochenmischproben wurden nicht dargestellt, da die Proben durchgehend im Auftrag der LLG beprobt wurden.

3.1. Schöpfprobe LHW

Die „Schöpfprobe LHW“ ist Teil des behördlichen Messprogramms und wurde während des Untersuchungszeitraums einmal im Monat zu einem fixen Termin durch Mitarbeiter des LHW entnommen und durch ein akkreditiertes Umweltlabor analysiert. Sie stellt die bisher übliche, von den Behörden durchgeführte Methode dar. Die Entnahme der Schöpfproben erfolgt nach DIN 38402-15:2010-04 (2010). Die Analyse erfolgte direkt mit der unfiltrierten Wasserphase, aber nach Absetzung der Schwebstoffe.

3.2. Schöpfprobe UFZ

Die Entnahme der Schöpfproben durch das UFZ wurde vorzugsweise direkt, spätestens jedoch innerhalb von 5 Tagen (einmal) nach einem Regenereignis durchgeführt (zeitgleich mit der Entnahme der ereignisgesteuerten Proben, siehe Kapitel 3.3). Somit erfolgte die Schöpfprobe UFZ kurz nach einem PSM-Abflussereignis im Gewässer, während die Schöpfprobe LHW unabhängig von der jeweiligen Niederschlagssituation entnommen wurde. Dazu wurden an jeder Probestelle vier 2 mL-Braunglas-Schraubvials mit je einem Milliliter einer entnommenen Schöpfprobe gefüllt. Diese wurden während des Transports gekühlt und anschließend bis zur Analyse (vgl. Kapitel 3.7.2) eingefroren. Die Zeitpunkte der Entnahme der UFZ-Schöpfproben können der Abbildung 2 und der Tabelle 11 im Anhang entnommen werden.

3.3. Ereignisgesteuerte Probenahme (Event-Driven Sampling – EDS)

Die ereignisgesteuerte Probenahme ist die einzige Möglichkeit, um während des Ansteigens des Gewässerpegels nach Starkregen Wasserproben mit der biologisch relevanten Spitzenbelastung zu erhalten (Liess et al. 2001). Eine einfache und effektive Methode wurde erstmals von Liess und von der Ohe (2005) beschrieben. Dazu wurden drei 1 L-Braunglasflaschen in unterschiedlicher Höhe über dem normalen Wasserpegel angebracht (siehe Abbildung 3). Die Installationshöhen richten sich dabei an den zu erwartenden Wasserständen entsprechend des Verlaufs der Uferlinie. Erreicht der Wasserstand den Einlassstutzen einer Flasche, füllt sich diese langsam, indem die in der Flasche befindliche Luft über ein dünnes Rohr entweicht. Ein- und Auslassrohr sind so schmal konzipiert, dass ein Austausch der Probe auch bei Überflutung der Flasche vernachlässigbar gering ausfällt. Nach Einholen der Flaschen wurden diese während des Transportes gekühlt und bis zur Analyse eingefroren. Die Zeitpunkte der ereignisgesteuerten Probenahme können im Anhang in Tabelle 12 eingesehen werden. Zur Analyse (siehe auch Kapitel 4.2) wurden aus den Flaschen 1 mL-Aliquote in 2 mL-Braunglas-Schraubvials überführt.



Abbildung 3: Beispiel für die Installation von Passivsammlern (Chemcatcher, unten), ereignisgesteuerte Probennehmer (EDS, Braunglasflaschen) und PFM (rechts von der hinteren Braunglasflasche)

3.4. Wochenmischprobe LLG/UFZ

Bei der Wochenmischprobe wurde über einen gekühlten automatischen Sammler alle drei Stunden ein Probenvolumen von 125 mL entnommen und zu einer Tagesprobe in PE-Probenahme flaschen vereinigt. Aus den Aliquoten von sieben Tagesproben mit einem Volumen von jeweils 1 L wurde manuell eine Wochenmischprobe hergestellt. Mit dieser Methode werden zwar Regenereignisse erfasst, jedoch erhält man für jede Woche zeitgemittelte Durchschnittskonzentrationen, also keine Maximalkonzentrationen. Die Wochenmischproben wurden nach Vereinigung geteilt. In einem Aliquot wurde im Rahmen des behördlichen Messprogramms das gleiche Substanzspektrum wie in den LHW-Schöpfproben durch das gleiche akkreditierte Umweltlabor analysiert. Das zweite Aliquot wurde tiefgefroren und zur Analyse an das UFZ übergeben. Für die dortige Analyse wurden Aliquote von 1 mL in 2 ml-Braunglas-Schraubvials überführt und analog zu den UFZ-Schöpfproben analysiert (siehe auch Kapitel 3.7.2.).

3.5. Passivsammler (Typ Chemcatcher)

3.5.1. *Überblick Passivsammler*

Passivsammler stellen eine interessante Alternative zu herkömmlichen Wasserprobenahmen dar. Dabei wird die Diffusion von Zielsubstanzen in eine Sammelphase ausgenutzt. Je nach Art des Sammlers können diese einige Tage bis Wochen im Gewässer verbleiben und erfassen mit relativ geringem Aufwand den chemischen Zustand über einen längeren Zeitraum. Analog zu den Wochenmischproben müssen auch hier mögliche Abbauvorgänge während der Ausbringungszeit des Passivsammlers beachtet werden (z. B. Hydrolyse, Biofouling). In diesem Projekt wurde als Passivsammler der Typ Chemcatcher in polarer Konfiguration für PSM eingesetzt (Stephens et al. 2005).

3.5.2. *Vorbereitung und Ausbringung der Chemcatcher*

Mit dem Chemcatcher wurde ein für den Einsatz im Gewässer geeignetes Gehäuse aus Polytetrafluorethen (PTFE) entwickelt, mit dem sich kommerziell verfügbare Festphasenextraktionsscheiben als Sammelphase für die passive Probenahme einsetzen lassen. (Kingston et al. 2000). Die Verfügbarkeit verschiedener Sorbensmaterialien ermöglicht den Einsatz des Chemcatchers für ein weites Spektrum an Analyten (Stephens et al. 2005; Persson et al. 2001; Vrana et al. 2005; de la Cal et al. 2008).

Chemcatcher bestehen aus einem dreiteiligen Teflongehäuse (siehe Abbildung 4) in dem eine SPE-Sammelphase (Festphasenextraktion) eingelassen ist. Die hier verwendete Empore SDB-RPS Disk von 3M (St. Paul, MN, USA) wird nach außen durch eine diffusionslimitierende Supor 200 Polyethersulfon-Membran (PES) von Pall (Dreieich, Deutschland) geschützt. Diese Konfiguration des Chemcatchers ermöglicht die Erfassung von polaren PSM-Wirkstoffen. Die Chemcatcher wurden im Labor konditioniert und im Kühlschrank bei 4 °C bis zur Ausbringung gelagert. Der Transport erfolgte ebenfalls gekühlt bei 4 °C.



Abbildung 4: Chemcatcher Teflongehäuse

Links: Unterteil; Mitte: Gewinde-Ring zur Fixierung der SDB-RPS Empore Disk und der darüber liegenden PES-Membran auf dem Unterteil; rechts: Transportdeckel.

Am Einsatzort wurden die Chemcatcher an einem Gitter mit Kabelbindern so befestigt, dass die Sammelphase nach unten zeigt, damit diese während der Zeit im Gewässer nicht von Sedimenten bedeckt wird. Im Anschluss wurde der Transportdeckel entfernt und das Gitter mit dem Chemcatcher ca. 5 - 10 cm über dem Gewässerboden frei umströmt an einer Eisenstange montiert (siehe Abbildung 5). Es wurden an den zwei Probestellen Kriebuschbach (N-00525) und Querne/Weida Pegelhaus (N-00523) jeweils drei Chemcatcher pro Probenahme für eine Doppelbestimmung für etwa 14 Tage exponiert. Um eine eventuell auftretende Kontamination der Chemcatcher während des Transportes und der Ausbringung oder Einholung zu erfassen, wurde während der Prozedur ein vierter Chemcatcher als Feldkontrolle (Trip Blank) mitgeführt und dieser während der Feldarbeiten an der Luft exponiert, anschließend wieder verschlossen und bis zur Extraktion gekühlt bei 4 °C aufbewahrt. Die ausgebrachten Passivsammler wurden nach der Expositionszeit aus dem Gewässer entnommen, wieder mit dem Transportdeckel verschlossen und gekühlt bis zur Extraktion bei 4 °C aufbewahrt. Eine Übersicht über die ausgebrachten Chemcatcher und deren Expositionszeiten sind der Tabelle 13 im Anhang zu entnehmen.



Abbildung 5: Installation der Chemcatcher im Gewässer, die Sammelphase zeigt nach unten

3.6. Entnahme von Sedimentproben

Schadstoffe liegen in aquatischen Ökosystemen nicht ausschließlich gelöst in der Wasserphase vor. Insbesondere lipophile Substanzen werden gut von Schwebstoffpartikeln sorbiert und können durch Sedimentation im Litoral angereichert werden. In der Folge von Niederschlagsereignissen können erhöhte Durchflussmengen im Fließgewässer zu einer Mobilisierung der oberen Sedimentschichten und der erneuten Freisetzung der enthaltenen Schadstoffe führen, zudem kommt es zu direkten Einträgen von Bodenmaterial durch Erosion von landwirtschaftlichen Nutzflächen.

Mit den in diesem Projekt eingesetzten Methoden zur Beprobung der Wasserphase ist eine Bewertung dieser Effekte nicht möglich. Die passive Probenahme mit dem Chemcatcher erfolgt über einen Diffusionsgradienten zwischen Wasser- und Sammelphase und erfasst daher ausschließlich frei gelöste Schadstoffe. Bei der Analyse der Schöpf-, Wochenmisch- und ereignisgesteuerten Proben werden neben der Wasserphase (gelöste Schadstoffe) auch kolloidale Schwebstoffe (sorbierte Schadstoffe) erfasst, die sich aufgrund ihrer geringen Partikelgröße nicht auf dem Boden des Probengefäßes absetzen. An größeren Partikeln haftende Schadstoffe können durch keine der bislang vorgestellten Probenahmemethoden erfasst werden.

Um dieses Kompartiment dennoch in die Untersuchung mit einzubeziehen, wurden monatliche Proben der oberen Sedimentschichten der untersuchten Fließgewässer entnommen. Während der Probenahme wurden mit einer Edelstahl-Schöpfkelle auf einem Abschnitt von etwa 10 m an verschiedenen Stellen die oberste Schicht (ca. 1 cm)

Feinsediment vom Gewässergrund entnommen und in ein LDPE-Probengefäß überführt. Das Endvolumen der gewonnenen Suspension aus Wasser und Sediment betrug je Messstelle ca. 0,5 L. Nach der Entnahme wurde das Sediment gekühlt transportiert und anschließend bis zur Aufarbeitung für die Analyse eingefroren. Für die Aufarbeitung im Labor wurden die Sedimentproben gefriergetrocknet und anschließend trocken auf 63 µm (Klassengrenze Feinsand/Schluff) gesiebt. Der organische Kohlenstoffgehalt (TOC) wurde durch katalytische Oxidation mit einem Thermo Scientific FLASH 2000 Elementaranalyzer bestimmt.

Die Extraktion der Sedimentproben wurde nach einer hausinternen Vorschrift mittels beschleunigter Lösemittelextraktion an einem ASE200-Gerät (Dionex) durchgeführt. Für die Aufarbeitung wurde die zu extrahierende Sedimentmenge so gewählt, dass jede Probe einen TOC-Gehalt von 50 mg enthielt. Die Sedimentprobe wurde mit Diatomeenerde gemischt und in 11 mL-ASE-Extraktionszellen gefüllt.

Es wurde eine dreistufige Extraktion mit (1) Ethylacetat:Aceton 50:50 (100°C, zwei Zyklen, *Extrakt 1*), (2) Aceton:Ameisensäure 100:1 (80°C, zwei Zyklen, *Extrakt 2*) und (3) Methanol:10 mM Natriumborat 90:10 (80°C, zwei Zyklen, *Extrakt 3*) durchgeführt.

Extrakt 1 wurde mittels Normalphasen-Säulenchromatographie über eine Kieselgel/Alumina-Säule fraktioniert. Dazu wurde der Extrakt auf 0,75 g Kieselgel aufgebracht und am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt. Der so präparierte Extrakt wurde auf eine Glassäule, gefüllt mit 1,5 g Kieselgel (3% deaktiviert, unten) und 1,0 g Alumina (6% deaktiviert, oben), aufgebracht und sequentiell mit 11 ml n-Hexan, 7,5 ml n-Hexan/Dichlormethan 3:1, 15 ml Dichlormethan und 10 ml Methanol eluiert. Für die Analytik der Zielsubstanzen wurden 3.75 ml des Hexan/Dichlormethan-Eluats, 7,5 ml des Dichlormethan-Eluats und 5 ml des Methanol-Eluats vereinigt und nahe zur Trockene eingengt. Der Extrakt wurde in 500 µl Methanol rekonstituiert und über einen Spritzenfilter 0.45 µm in ein 2 ml-Braunglas-Schraubvial filtriert.

Extrakte 2 und 3 wurden vereinigt und der pH-Wert mit 7 N Ammoniaklösung in Methanol auf ca. 4.5 eingestellt. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer nahe bis zur Trockene eingengt, der Extrakt in 500 µl Methanol rekonstituiert und über einen Spritzenfilter 0.45 µm in ein 2 ml-Braunglas-Schraubvial filtriert. Bis zur Analyse wurden die Extrakte bei -20°C gelagert. Ein Methodenblindwert, bestehend aus Diatomeenerde, wurde mit der gleichen Methode extrahiert und aufgearbeitet.

3.7. Instrumentelle Analytik und Auswertung

3.7.1. *Substanzauswahl für die Analytik*

Die Substanzauswahl für die Analytik des UFZ erfolgte basierend auf der bereitgestellten „Parameterliste Querne“ des LHW, ergänzt um weitere häufig auftretende PSM und deren

Transformationsprodukte, Veterinärantibiotika (Sulfonamide und Monensin), Biozide und Transformationsprodukte, weit verbreitete, nicht mehr zugelassene PSM-Wirkstoffe (Altwirkstoffe) sowie Markersubstanzen für häusliches Abwasser (Arzneimittel, Korrosionsschutzmittel, Süßstoffe). Das Substanzspektrum umfasst insgesamt 93 Stoffe, die für alle Probenahmemethoden analysiert wurden (Beschreibung der Stoffe, siehe Tabelle 14). Die Schnittmenge mit den im Auftrag des LHW/LLG analysierten PSM-Wirkstoffen beträgt 37 Substanzen.

Basierend auf Daten zur Stoffzulassung wurden die PSM-Wirkstoffe in ausschließlich landwirtschaftliche, nur im urbanen Bereich eingesetzte Stoffe (PSM-Wirkstoffe/Biozidwirkstoffe für Klein- und Hausgärten oder für den Einsatz im Materialschutz) sowie gleichermaßen in beiden Bereichen eingesetzte Stoffe eingeteilt. Eine Zusammenstellung aller in die Untersuchung einbezogenen Zielsubstanzen mit Angaben zur Toxizität in aquatischen Ökosystemen, Umweltqualitätskriterien für Oberflächengewässer (Umweltqualitätsnormen - UQN bzw. UQN-Vorschläge, akute und chronische Qualitätskriterien des Schweizer Ökotoxizitätszentrums – AQK/CQK, sowie regulatorisch akzeptable Konzentrationen -RAK- des Umweltbundesamtes, welche aus dem Endpunkt mit der niedrigsten Wirkkonzentration geteilt durch den zugehörigen Sicherheitsfaktor abgeleitet werden, aber keinen rechtlich verbindlichen Status im Monitoring von Oberflächengewässern haben (EFSA 2013, UBA 2016), physikochemischen Eigenschaften sowie Methodennachweisgrenzen (MDL) für Wasser und Passivsammler ist in Tabelle 13 zusammengestellt.

Die Einteilung der Zielsubstanzen entsprechend ihres jeweiligen Wirkspektrums sowie ihrer Kategorisierung nach Herkunft oder Verwendung ist in Abbildung 6 graphisch dargestellt:

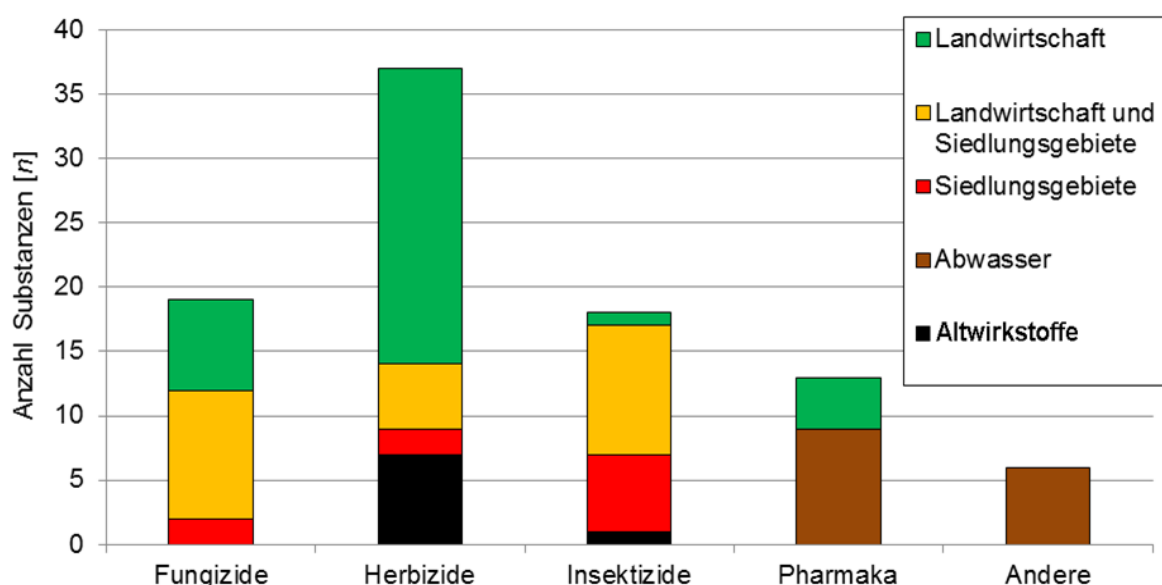


Abbildung 6: Einteilung der Zielsubstanzen nach Wirkspektrum und Herkunft oder Verwendung

Das in diesem Forschungsvorhaben untersuchte Substanzspektrum setzt sich demnach hauptsächlich aus PSM zusammen, wovon wiederum ein Großteil ausschließlich (grün) oder teilweise (orange) in der Landwirtschaft angewendet wird. Bei den Arzneimitteln können die meisten Zielsubstanzen ausschließlich der Humanmedizin zugeordnet werden, deren Eintrag ins Gewässer fast ausschließlich über häusliches Abwasser in die Oberflächengewässer gelangt. Bei den unter "Andere" zusammengefassten Analyten handelt es sich um synthetische Süßstoffe (Cyclamat, Saccharin, Sucralose), Korrosionsschutzmittel (Methylbenzotriazol und Benzotriazol) sowie um Triethylcitrat, welches als Lebensmittelzusatzstoff, Weichmacher und in Kosmetikprodukten verwendet wird. Für die meisten Substanzen betragen die MDL-Werte höchstens 30% der entsprechenden Umweltqualitätsnorm-Konzentrationen. Lediglich für Diflufenican (MDL 15 ng/l, UQN 9 ng/l, RAK 25 ng/l), Imidacloprid (MDL 2 ng/l, UQN 2 ng/l) und Fipronil (MDL 1.5 ng/l, RAK 0.77 ng/l) liegen sie unterhalb der geforderten Schwelle.

3.7.2. Analyse der Wasserproben mit LC-HRMS

Für alle durch das UFZ analysierten Schöpf-, Wochenmisch- und ereignisgesteuerten Proben wurde dieselbe Vorschrift angewendet. Alle Wasserproben wurden unfiltriert, aber nach Absetzung der Schwebstoffe auf dem Glasboden, verwendet. Die Proben wurden bis zur Messung bei -20 °C aufbewahrt.

Die Aliquote mit einem Volumen von jeweils 1 mL wurden für die Probenaufgabe in 2 mL-Braunglas-Schraubvials mit 25 µL MeOH, 25 µL einer Mischlösung von 40 isotopenmarkierten internen Standards (4 ng/mL, resultierende Endkonzentration 100 ng/l in der Probe) und 10 µL Ammoniumformiat-Puffer (2 mol/L; pH 3.5) versetzt.

Die Messung erfolgte mittels LC-HRMS an einem Thermo Ultimate 3000 LC, welches über eine ESI-Quelle an ein QExactive Plus MS (Thermo) gekoppelt war. Nach Injektion von 100 µL Probenvolumen wurde zur Trennung über eine C₁₈-Säule (Phenomenex Kinetex c18 EVO, 50 x 2,1 mm, 2,6 µm Partikelgröße, mit Vorsäule 5 x 2,1 mm und 0,2 µm In-line-Filter) ein Wasser-MeOH-Gradient (beide Eluenten mit 0,1 % v/v Ameisensäure) mit einer Temperatur von 40 °C verwendet.

Die Messung am QExactive erfolgte in getrennten Läufen im positiven und negativen Modus. In beiden Fällen wurden eine Kombination aus Full Scan (m/z-Bereich 100 - 1000) bei einer Massenauflösung von 70.000 und datenunabhängiger MS/MS-Fragmentierung (DIA, data-independent acquisition) mit Isolationsbreiten von m/z = 50 (m/z-Bereich 100 - 450) bzw. m/z = 280 (m/z-Bereich 450 - 1000) bei einer Massenauflösung von 35.000 verwendet. Für die Kalibrierung wurden Standardlösungen in Matrix mit (filtriertem) Wasser aus dem anthropogen unbelasteten Wormsgraben (Oberharz), in MeOH gelösten Standards der Zielsubstanzen, den isotopenmarkierten internen Standards sowie Puffer analog zu den

Proben hergestellt. Der Kalibrierstufen umfassten die Analytkonzentrationen 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000 und 2000 ng/l. Überschritt eine Substanzkonzentration den höchsten Kalibrierstandard um mehr als 10 %, wurden die Probe entsprechend mit Wasser (LC-grade) verdünnt und erneut gemessen.

Zur Quantifizierung der einzelnen Substanzen wurden extrahierte Ionenchromatogramme des Full Scans (7 ppm Fensterbreite) verwendet, während die Isotopenmuster sowie 1 - 2 diagnostische MS/MS-Fragmente zur eindeutigen Identifizierung herangezogen wurden. Da nicht für jeden Analyten der entsprechende isotopenmarkierte interne Standard zur Verfügung stand, wurde eine interne Quantifizierung jeweils über den internen Standard durchgeführt, dessen Retentionszeit die geringste Abweichung zu der des Analyten aufwies.

3.7.3. *Aufbereitung und Analyse der Chemcatcher-Extrakte mit LC-HRMS*

Aufbereitung der exponierten Chemcatcher für die Analyse

Die Aufarbeitung der polaren Chemcatcher für die Flüssigchromatographie erfolgte nach der geringfügig abgewandelten Vorschrift (polarer Chemcatcher für PSM-Wirkstoffe) der University of Portsmouth:

1. Chemcatcher wenn möglich am Probenort mit Probenwasser, sonst mit Milli-Q-Wasser abspülen.
2. Deckel und Oberteil des Chemcatchers in sauberer Umgebung abschrauben.
3. PES-Membran mit einer Edelstahlpinzette aufnehmen und verwerfen.
4. SDB-RPS-Disk in 25 mL-Schliffkolben überführen. 5 mL Aceton und 1 mL einer methanolischen Desisopropylatrazin-D5-Lösung (1 ng/μL) als Aufarbeitungsstandard hinzugeben und 15 min im Ultraschallbad extrahieren. Dabei darauf achten, dass der Stopfen nur locker aufsitzt und nicht durch den Dampfdruck des Acetons herausgedrückt wird!
5. Einen Spritzenfilter an einer ungefüllten SPE-Kartusche aus Glas befestigen (0,45 μm CA-Filter; Sartorius, Göttingen, Deutschland), ein sauberes Evaporationsgefäß (Einengfinger) darunterstellen.
6. Den 25 mL-Schliffkolben aus dem Ultraschallbad nehmen, Außenseite abtrocknen und den Extrakt durch die vorbereitete Glaskartusche filtern. Der aceton-haltige Extrakt wird im Stickstoffstrom auf ca. 1 mL eingengt.
7. 5 mL MeOH in den 25 mL-Schliffkolben mit der SDB-RPS-Disk geben und 15 min im Ultraschallbad extrahieren.
8. Diesen Extrakt durch die Glaskartusche mit dem Spritzenfilter zu dem bereits eingengten Aceton-Extrakt geben und erneut im Stickstoffstrom abdampfen lassen. Den

25 mL-Schliffkolben erneut mit 5 mL MeOH füllen, 15 min ins Ultraschallbad stellen und durch die Glaskartusche filtern.

9. Der vereinigte Extrakt wird im Stickstoffstrom auf ca. 0,45 mL reduziert, dabei wird der Rand des Evaporationsgefäßes wiederholt mit MeOH gespült.
10. 100 µL einer methanolischen 10 ng/µL Lösung des internen Standards Atrazin-D5 werden als Volumenkontrolle zupipettiert, der Extrakt mit einer Pasteurpipette auf 1 mL aufgefüllt, homogenisiert und in ein 1,5 mL Braunglas-Schraubvial überführt.

Die Analyse der Chemcatcher-Extrakte erfolgte nach Zugabe des Internen Standard-Gemisches (Konzentration im Vial: 50 ng/ml) und Verdünnung im Verhältnis 1 : 2 (70 % MeOH zu 30 % Wasser im Vial) mit der gleichen LC-HRMS-Methode, die auch für die Wasserproben (Schöpf-, Wochenmisch- und ereignisgesteuerte Proben) verwendet wurde, jedoch wurde ein geringeres Injektionsvolumen von 10 µL injiziert. Die Kalibrierung der Analyten erfolgte mit einer Verdünnungsreihe der Standardlösung in 70 % MeOH zu 30 % Wasser.

Auswertung der Chemcatcher-Ergebnisse

Die Ergebnisse der instrumentellen Analytik liefern die Konzentrationen der untersuchten Zielsubstanzen im Chemcatcher-Extrakt. Dadurch lässt sich leicht die Analytmenge ermitteln, die der Chemcatcher während seiner Ausbringung aus dem umströmenden Gewässer adsorbiert hat. Damit dieser Wert dem Anwender Rückschlüsse auf die Analytkonzentration im Gewässer ermöglicht, wird in der Regel auf experimentelle Sammelraten zurückgegriffen, die zum Beispiel in einem kontrollierten Laborversuch (Kalibrierversuch) ermittelt werden können. Mit der Sammelrate R_S und der vom Chemcatcher akkumulierte Analytmenge m_S kann die Analytkonzentration im Gewässer nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$c_{TWA} = \frac{m_S}{R_S \cdot t}$$

Der Wert c_{TWA} bezeichnet die zeitgemittelten Durchschnittskonzentrationen während der Ausbringungszeit des Chemcatchers und kann am ehesten mit einer Mischprobe verglichen werden. Daher ist gerade bei schwankenden Konzentrationen im Gewässer eine schnelle Ansprechzeit des Chemcatcher von Bedeutung.

Die Sammelrate ist substanzspezifisch und variiert zudem mit äußeren Faktoren wie Wassertemperatur und insbesondere Fließgeschwindigkeit, was bei vielen Probenahmestellen in unterschiedlichen Gewässern umfangreiche Kalibrierdaten erfordern würde. Angesichts des umfangreichen Substanzspektrums im behördlichen Gewässermonitoring stellt dies einen enormen Kosten- und Arbeitsaufwand da, der einem

flächendeckenden Einsatz im Wege steht. In der praktischen Anwendung hat sich jedoch gezeigt, dass die substanzspezifischen Sammelraten im Vergleich zu anderen Faktoren vernachlässigbar sind. Unter denselben Expositionsbedingungen kann daher in guter Näherung eine Sammelrate für alle Substanzen angenommen werden (Escher et al. 2011). Allerdings wird durch den Chemcatcher nur der undissoziierte Anteil eines Analyten erfasst, auch durch biologischen Abbau oder Hydrolyse eines bereits gesammelten Analyten während der weiteren Exposition des Chemcatchers wird die eigentliche Wasserkonzentration unterschätzt. In der Praxis ist für die entsprechenden Substanzen eine niedrigere Sammelrate anzunehmen.

Experimentell ermittelte Sammelraten aus der Fachliteratur zeigen, dass die Sammelrate in erster Linie von der Fließgeschwindigkeit des Gewässers abhängt und nur geringfügig von der Wassertemperatur beeinflusst wird. Die Berechnung der Sammelrate in diesem Projekt erfolgte daher in Abhängigkeit von der durchschnittlichen Fließgeschwindigkeit im Zeitraum der jeweiligen Exposition der Chemcatcher. Dafür wurde eine lineare Regression mit in der Literatur verfügbaren Sammelraten in Abhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit durchgeführt. Für Substanzen mit potentiell niedrigerer Sammelrate wurde eine zweite Regression mit Literaturwerten durchgeführt, in die nur Substanzen mit folgenden Eigenschaften einbezogen wurden: $\log D_{ow} < 1$ und Wasserlöslichkeit $\log S_w > 1$ mol/L, außerdem instabile Substanzen mit einer Halbwertszeit $t_{1/2} < \text{Expositionszeit}$ (14 Tage). Die Parameter der beiden Regressionsgleichungen sind in Tabelle 2 angegeben (Münze et al. 2015; Orlinskiy et al. 2015).

Tabelle 2: Parameter zur Abschätzung der Sammelrate in Abhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit

Sammelrate R_s	Regressionsgleichung	Parameter		max. R_s bei
	$R_s \text{ [L/d]} \sim v \text{ [cm/s]}$	a	b	$v \text{ [cm/s]}^*$
HOCH	$R_s = a \cdot v + b$	0,0084	0,0138	20
NIEDRIG		0,0047	0,0004	30

* bei höheren Fließgeschwindigkeiten erfolgt kein weiterer Anstieg der Sammelrate

Ermittlung der durchschnittlichen Fließgeschwindigkeit

Zur Berechnung der Sammelraten wird die durchschnittliche Fließgeschwindigkeit herangezogen, die im Zeitraum der Exposition am Chemcatcher vorliegt. Die Messung der Fließgeschwindigkeit erfolgte *in situ* an jeder Probenahmestelle und für jede Ausbringung mit dem Einsatz von sogenannten Gipskartuschen (Plaster Flow Monitor - PFM), die zu Beginn des Forschungsvorhabens für die gesamte Untersuchung nach folgender Vorschrift präpariert wurden (O'Brien et al. 2009):

160 g KFO-Dentalgips 30 : 100 (Walter Stöber, Gotha, BRD) wird in 80 mL bidestilliertes Wasser klumpenfrei eingerührt und sofort in einen 120 mL-Plastikzylinder (Maße:

42 x 105 mm; Sarstedt AG & CO., Nürnberg, BRD) gegossen. Der komplett mit Gips befüllte Plastikzylinder wird sofort verschlossen und an seiner Rückseite mit einer Schlaufe zur Befestigung am Probenort versehen (Abbildung 7).

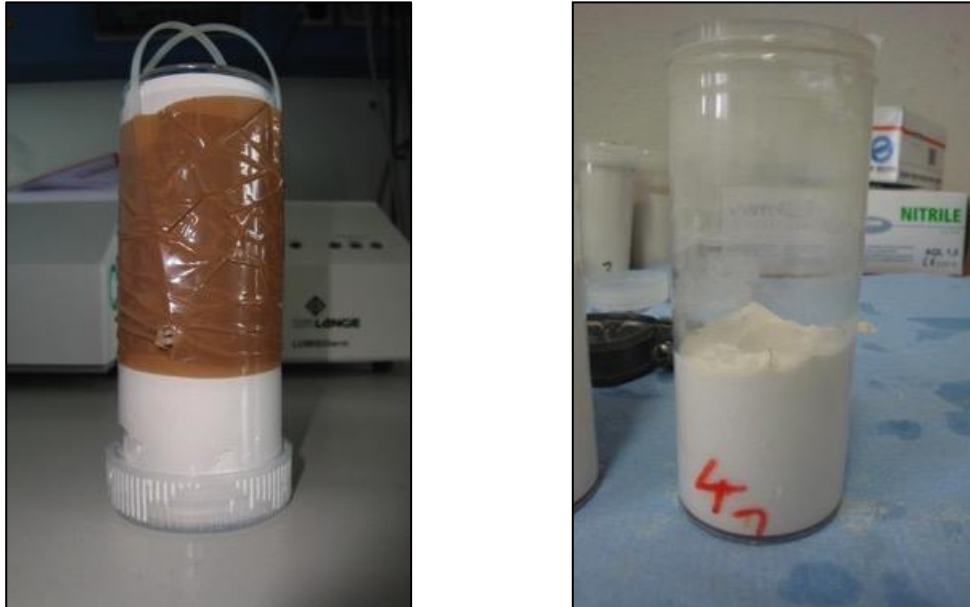


Abbildung 7: Gipskartuschen, präpariert für Fixierung im Gewässer (links) und nach Ausbringung (rechts)

Je eine ausgewogene Gipskartusche wird am Probenort geöffnet und in unmittelbarer Nähe der Chemcatcher so angebracht, dass sie denselben Strömungsbedingungen wie die Chemcatcher ausgesetzt ist. Sofort nach der Einholung wird die Gipskartusche wieder verschlossen (um weiteren Gewichtsverlust durch Austrocknen zu verhindern) und im Labor erneut gewogen. Der durch Auswaschung des Gipses verursachte Gewichtsverlust k_{PFM} wird zur Berechnung der durchschnittlichen Fließgeschwindigkeit v_{PFM} nach folgender Gleichung herangezogen (O'Brien et al. 2011):

$$v_{\text{PFM}} = \frac{k_{\text{PFM}} - 0,065}{0,164}$$

v_{PFM} = durchschnittliche Fließgeschwindigkeit [cm/s]

k_{PFM} = täglicher Gewichtsverlust [g/d]

3.7.4. Analyse der Sedimentproben mit LC-HRMS und TOC

Zur Messung von *Extrakt 1* und *Extrakt 2+3* wurden jeweils ein 90 µl-Aliquot in ein 2 ml-Braunglas-Schraubvial mit 200 µl-Insert überführt und 10 µl einer Lösung von 40

isotopenmarkierten internen Standards (1 µg/ml) zugegeben. Es wurde die gleiche LC-HRMS-Methode wie für die Wasserproben eingesetzt, jedoch wurde ein Injektionsvolumen von 5 µl verwendet. Zur Kalibrierung wurden neun Kalibrierstandards im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 250 ng/ml im Vial jeweils für Extrakt 1 und Extrakt 2+3 in den entsprechenden Extraktionslösungsmitteln, wie sie nach der ASE vorliegen, angesetzt und analog den Sedimentproben aufgearbeitet.

3.8. Ökotoxikologische Effektbewertung

Die Gewässer im Einzugsgebiet wurden neben den Schadstoff-Konzentrationen auch im Bezug auf ökologische Effekte untersucht. Als Nicht-Ziel-Gemeinschaft im Gewässer wurden hierfür Makroinvertebraten, auch als Makrozoobenthos (MZB) bekannt, gewählt. Nach Vereinbarung mit dem LHW als Auftraggeber, wurden an insgesamt elf Probestellen drei MZB-Probenahmen von einem LHW-Unterauftragnehmer nach den Vorgaben der WRRL durchgeführt. Die Probenahmen erfolgten einmal vor Belastung (März 2016) und zweimal während der Belastungsperiode (Mai und Juni 2016). Das MZB wurde nach Vorgabe auf Art-Niveau bestimmt und ausgezählt. Die Abundanzen der Makroinvertebraten wurden als Abundanzklassen und Individuen pro m² angegeben. Eine Übersicht zu den detektierten Taxa pro Messstelle ist in Tabelle 15 gegeben. Die genauen Abundanzen pro Probenahme wurden gemeinsam mit den chemischen Analysen in einer Excel-Tabelle zusammengefügt und dem LHW übergeben.

Für die MZB-Gemeinschaften an allen elf Stellen wurden verschiedene Indikatoren, wie zum Beispiel $SPEAR_{pesticides}$, der Saprobienindex (SI) oder die allgemeine Degradation (AD) berechnet. Für die sechs Probestellen, wo PSM und MZB gemeinsam erfasst wurden, erfolgte eine ökotoxikologische Bewertung auf Basis der ereignisgesteuerten Proben und Schöpfproben, da diese Daten für fast alle untersuchten Probestellen vorlagen (Ausnahme Kriebuschbach). Zusätzlich zu den sechs Messstellen wurde eine Referenzstelle im Wald oberhalb von Querfurt in die chemisch-biologischen Analysen einbezogen (N-00524).

3.8.1. *Toxische Einheiten (Toxic Unit – TU)*

Die toxische Einheit ist ein Maß für die Toxizität einer gemessenen PSM-Konzentration und dem substanzspezifischen LC_{50} für *Daphnia magna* (Peterson 1994). Bei der Stoffgruppe der Neonicotinoide wird jedoch ein aquatisches Insekt (Standardtestorganismus *Chironomus riparius*) oder *Hyalella azteca* als Referenzorganismus verwendet, da die Insekten oder *H. azteca* sensibler auf die Neonicotinoide reagieren als Daphnien. Zur Bewertung einer PSM-

Mischung an einer Probestelle wird entweder die toxischste Substanz TU_{\max} identifiziert oder für das gesamte Substanzgemisch die TU_{Summe} berechnet (Schäfer et al. 2007; Liess und von der Ohe 2005).

Zur Ermittlung der maximalen toxischen Belastung (TU_{\max}) jeder Probestelle und jedes Probedatums, wird zunächst die TU für jede Substanz (i) anhand der gemessenen Konzentrationen (c_i) und dem akuten LC_{50i} für *Daphnia magna* mit unten aufgeführter Gleichung 1 berechnet. Die TU_{\max} wird anschließend anhand der Substanz mit dem höchsten TU-Wert ermittelt.

$$TU_i = \log\left(\frac{c_i}{LC50_i}\right) \quad (1)$$

Für die Ermittlung der Toxizität des Stoffgemisches an jeder Probestelle, wird zusätzlich die TU_{Summe} berechnet. Die Berechnung der Summen-TU (TU_{Summe}) an jeder Probestelle wird auf Basis aller gemessenen PSM-Konzentrationen pro Probenahme mit folgender Formel 2 ermittelt:

$$TU_{\text{Summe}} = \log \prod_{i=1}^n \frac{c_i}{LC50_i} \quad (2)$$

wobei n die Anzahl aller gemessenen PSM-Konzentrationen angibt, c_i die Konzentration pro Substanz i und $LC50_i$ die akute, lethale Konzentration pro Substanz i, wo eine Mortalität von 50% beim Referenzorganismus unter Laborbedingungen gemessen wurde (*Daphnia magna* oder *Chironomus riparius*).

Die TU-Werte sind logarithmiert und geben die Belastung der Probestellen wieder, wie in Tabelle 3 veranschaulicht wird.

Tabelle 3: Übersicht zur Interpretation der TU-Werte (TU_{\max} oder TU_{Summe}) nach Liess und von der Ohe (2005).

Toxic Unit (TU)	Belastung
- 5	unbelastete Referenzstelle
- 4	kaum
- 3	gering
- 2	mittel
- 1	hoch
0	dramatisch (entspricht dem LC_{50} Referenzwert)

3.8.2. $SPEAR_{pesticides}$

$SPEAR_{pesticides}$ (Species At Risk) ist ein eigenschafts-basierter Bioindikator, der spezifischen Umweltstress mit der Ausprägung von Arteigenschaften in aquatischen Lebensgemeinschaften verbindet (Liess und von der Ohe 2005). Die Häufigkeit des Auftretens der entsprechenden Arteigenschaften in einer Gemeinschaft ist ein quantitatives Maß für die Stärke und die ökologische Wirkung des spezifischen Umweltstresses. Die weitere Entwicklung zu $SPEAR_{pesticides}$ erfolgte anhand eines Datensatzes von Fließgewässern in der Region Braunschweig mit einer ereignisgesteuerten Expositions-Erfassung und mehrfachem MZB-Monitoring (Liess und von der Ohe 2005). Anschließend wurde das Indikatorsystem europaweit und weltweit durch Freilandstudien validiert (Schäfer et al. 2012; Schäfer et al. 2007). Auch in künstlichen Fließgewässern (Mesokosmen) wurde die Anwendbarkeit des $SPEAR$ -Indexes untersucht (Liess und Beketov 2011). Der $SPEAR_{pesticides}$ -Index wird nach folgender Formel 3 berechnet:

$$SPEAR_{pesticides} = \frac{\sum_{i=1}^n \log(x_i + 1) \cdot y}{\sum_{i=1}^n \log(x_i + 1)} \cdot 100 \quad (3)$$

wobei n die Anzahl aller aufgenommenen Taxa angibt, x_i die Abundanz pro Taxon i und y (0/1) wird auf 1 gesetzt, wenn die Art als PSM-sensitiv eingestuft wird (Liess und von der Ohe 2005).

Der $SPEAR_{pesticides}$ -Wert indiziert damit den Anteil der Individuen aller sensitiven Arten in einer aquatischen Gemeinschaft. Durch die Wahl der entsprechenden Eigenschaftskombinationen sind in unbelasteten Gewässern etwa 50% der Individuen als sensitive Arten klassifiziert. Entsprechend des Auftretens von Invertebratengemeinschaften in ländlichen Räumen wurde in Anlehnung an die Wasserrahmenrichtlinie ein fünf-stufiges Klassifizierungssystem abgeleitet (Beketov et al. 2009), wie es in Abbildung 8 dargestellt ist. Zusätzlich ist für den $SPEAR_{pesticides}$ -Indikator bekannt, dass die Präsenz von Refugien im Oberlauf der Messstelle einen positiven Einfluss auf die MZB-Gemeinschaften haben und somit dem PSM-Effekt bis zu einem gewissen Grad entgegenwirken können (Orlinskiy et al. 2015; Schäfer et al. 2012). Ein Refugium stellt einen unbelasteten Abschnitt im Oberlauf dar, wodurch sensitive Arten in den Unterlauf migrieren können. Aufgrund der wenigen Stellen wurde jedoch in den hier vorgestellten Untersuchungen auf eine Unterteilung der Stellen nach dem Vorhandensein von Refugien verzichtet.

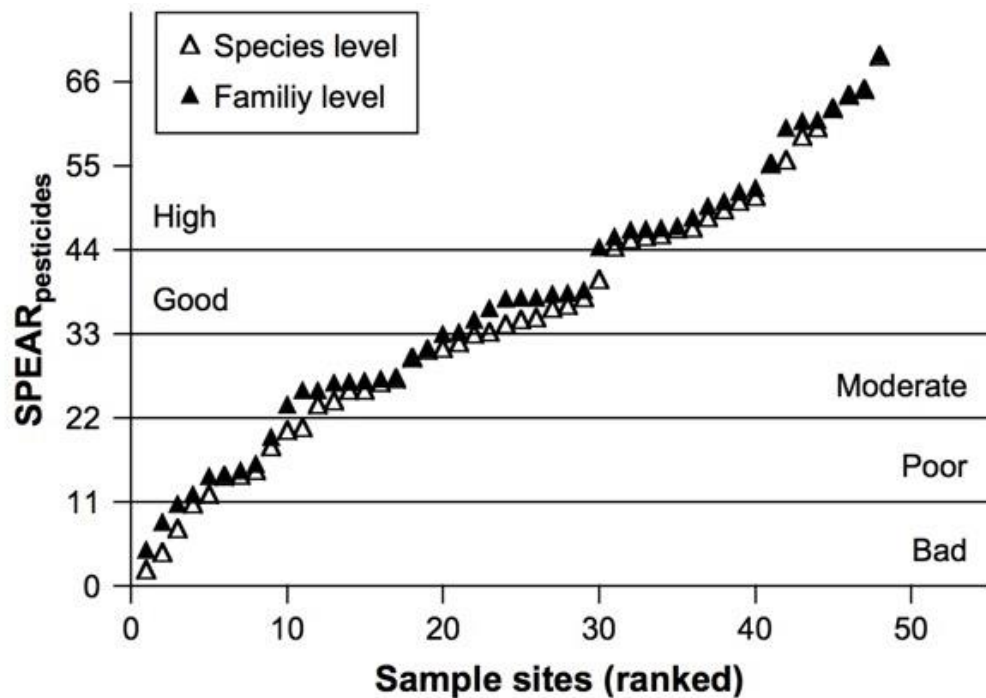


Abbildung 8: Klassifizierung von Invertebratengemeinschaften in landwirtschaftlich geprägten Räumen in Anlehnung an die Wasserrahmenrichtlinie (Beketov et al. 2009)

3.8.3. Andere Indizes zur allgemeinen Degradation (ASTERICS)

Als zusätzliches Bewertungskriterium für die Probestellen wurde das Modul „Allgemeine Degradation“ mit der ASTERICS-Software (Version 4.04) berechnet (Meier et al. 2006). Dieses Modul besteht aus einzelnen Indikatoren, welche miteinander verrechnet werden und als Ergebnis eine Einstufung auf einer 5-skaligen Qualitätsklasse („sehr gut“ bis „schlecht“) liefern. Das Modul spiegelt dabei die Wirkung von Stressoren wie Degradation der Gewässermorphologie, PSM und Landnutzung auf die benthische Invertebratengemeinschaft wieder. Folgende Indikatoren wurden somit zusätzlich zum $\text{SPEAR}_{\text{pesticides}}$ -Indikator berechnet und ausgewertet:

1. Deutscher Faunaindex (DFI)
2. Anteil der EPT-Arten (EPT [%])
3. Epirhithral-Anteil (Epirhithral [%])
4. Rheoindex
5. Saprobienindex (SI)
6. Score für die Allgemeine Degradation (AD)

3.9. Gewässergüte und Abiotikparameter

Die Aufnahme der Abiotikparameter erfolgte zu den Zeitpunkten der Ausbringung/Einholung der Passivsammler und der ereignisgesteuerten Proben. Folgende, in **Tabelle 4** dargestellte Parameter wurden dabei aufgenommen und als Excel-Tabelle übergeben:

Tabelle 4: Überblick über die aufgenommen Abiotikparameter und Bestimmungsmethoden

Parameter	Methode
Gelöster Sauerstoff	Portavo® 907 Multi (Knick Elektronische Messgeräte GmbH & Co. KG, Berlin, Germany)
Sauerstoff-Sättigung	Portavo® 907 Multi (Knick Elektronische Messgeräte GmbH & Co. KG, Berlin, Germany)
pH-Wert	Portavo® 907 Multi (Knick Elektronische Messgeräte GmbH & Co. KG, Berlin, Germany)
Leitfähigkeit	Portavo® 907 Multi (Knick Elektronische Messgeräte GmbH & Co. KG, Berlin, Germany)
Wassertemperatur	Portavo® 907 Multi (Knick Elektronische Messgeräte GmbH & Co. KG, Berlin, Germany)
Wassertiefe	Metermaß

3.10. Landnutzung

Die angrenzende Landnutzung im Oberlauf der Probestellen wurde anhand aktuell verfügbarer ATKIS-Daten (Erhebung 2015) bestimmt. Dafür wurde in ArcGIS 10.1 eine Pufferzone von 100 m auf jeder Uferseite bis 1,5 km im Oberlauf der Probestelle gebildet und diese mit den ATKIS-Landnutzungsdaten verschnitten. Diese Bestimmung der Landnutzung in der angrenzenden Pufferzone erfolgte auf Basis vorheriger Studien, die gezeigt haben, dass innerhalb des 100m-Puffers und der 1,5 km oberhalb der Probestelle ein direkter Einfluss der Landnutzung auf die MZB-Gemeinschaft beobachtet werden konnte (Bunzel et al. 2014). Die Erfassung der Landnutzung erfolgte mit einem Fokus auf Landwirtschaft (ATKIS-Objektart 43001) und Siedlungsflächen (ATKIS-Objektarten 41002, 41006 und 41008). Für die ackerbaulichen Flächen wurden in der Objektart 43001 die Flächen der „Wertarten“ 1010 (Ackerland), 1011 (Streuobstacker) und 1012 (Hopfen) von als ackerbauliche Landnutzung betrachtet. Für die Messstellen mit einem hohen Anteil an Ackerland (Anteil „Wertart“ 1010 > 80% der Fläche der Objektart 43001) wurde der Flächenanteil der Objektart 43001 an der Gesamtfläche im Puffer berechnet. Nur für die Messstelle Querne/Weida Pegelhaus war der Anteil an Ackerland in der Objektart 43001 < 80%. Deswegen wurde hier der Flächenanteil von der „Wertart“ 1010 an der Gesamtfläche direkt berechnet.

Für die Siedlungsflächen wurden die drei oben genannten ATKIS-Objektarten zu einer Gesamtsiedlungsfläche aufaddiert und der Anteil an der Gesamtfläche im Puffer berechnet.

Für die Referenzstelle (N-00524) wurde als Landnutzung in der Pufferzone 0% Ackerland und 0% Siedlungsfläche angenommen.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Vergleich der Methoden zur Expositionsmessung

Der Vergleich der einzelnen Probenahmemethoden erwies sich zum Teil schwierig, da nicht alle Arten von Probenahmemethoden für alle Probestellen durchgeführt wurden. So traten am Standort Kriebuschbach keine Abflussereignisse auf und für das UFZ waren keine Wochenmischproben des Standorts Querne/Weida verfügbar. Zudem waren in den Wochenmischproben der LLG und den LHW-Schöpfproben die Bestimmungsgrenzen für einige Substanzen über 10 ng/l, was zu vielen fehlenden Konzentrationen im niedrigen Bereich führte. Aus diesem Grund fokussiert der allgemeine Vergleich der einzelnen Messmethoden vor allem auf die Anzahl an Positivbefunden (= Anzahl der detektierten Stoffe pro Probenahme und Probestelle) und die Messbereiche für die einzelnen Probenahmemethoden. Im Abschnitt 4.1.3 werden für wenige Stoffe und Standorte weitere Vergleiche beschrieben.

4.1.1. *Positivbefunde*

Für den Überblick zu den detektierten Substanzen nach den verschiedenen Probenahmemethoden, wurden die maximalen Positivbefunde pro Probenahme an jeder Messstelle verglichen. Dieser Vergleich der maximalen Positivbefunde sagt etwas darüber aus, wie viele Stoffe bei welcher Probenahmemethode über dem Detektionslimit erfasst wurden. Die Höhe der Konzentration oder ökotoxikologische Relevanz spielt bei dieser Darstellung keine Rolle. Die Schöpfproben aus dem behördlichen Überwachungsprogramm des LHW und Wochenmischproben, welche nicht vom UFZ gemessen wurden, wurden bei dem Vergleich nicht berücksichtigt, da das Stoffspektrum kleiner und das Bestimmungslimit höher war. Diese Unterschiede zwischen den Messungen am UFZ und über den LHW, bzw. LLG beeinträchtigen die direkte Vergleichbarkeit der Probenahmemethoden und erfordern eine Diskussion, welche über die eigentlichen Fragestellungen der vorliegenden Studie hinausführt.

Bei dem Vergleich der Positivbefunde an den zwei Hauptprobestellen (Abbildung 9) konnte beobachtet werden, dass die meisten PSM-Wirkstoffe mit den Passivsammlern und ereignisgesteuerten Proben detektiert wurden. Das entspricht den Ausgangserwartungen, da Passivsammler und ereignisgesteuerte Proben so genommen wurden, um Eintragsereignisse von PSM direkt zu erfassen.

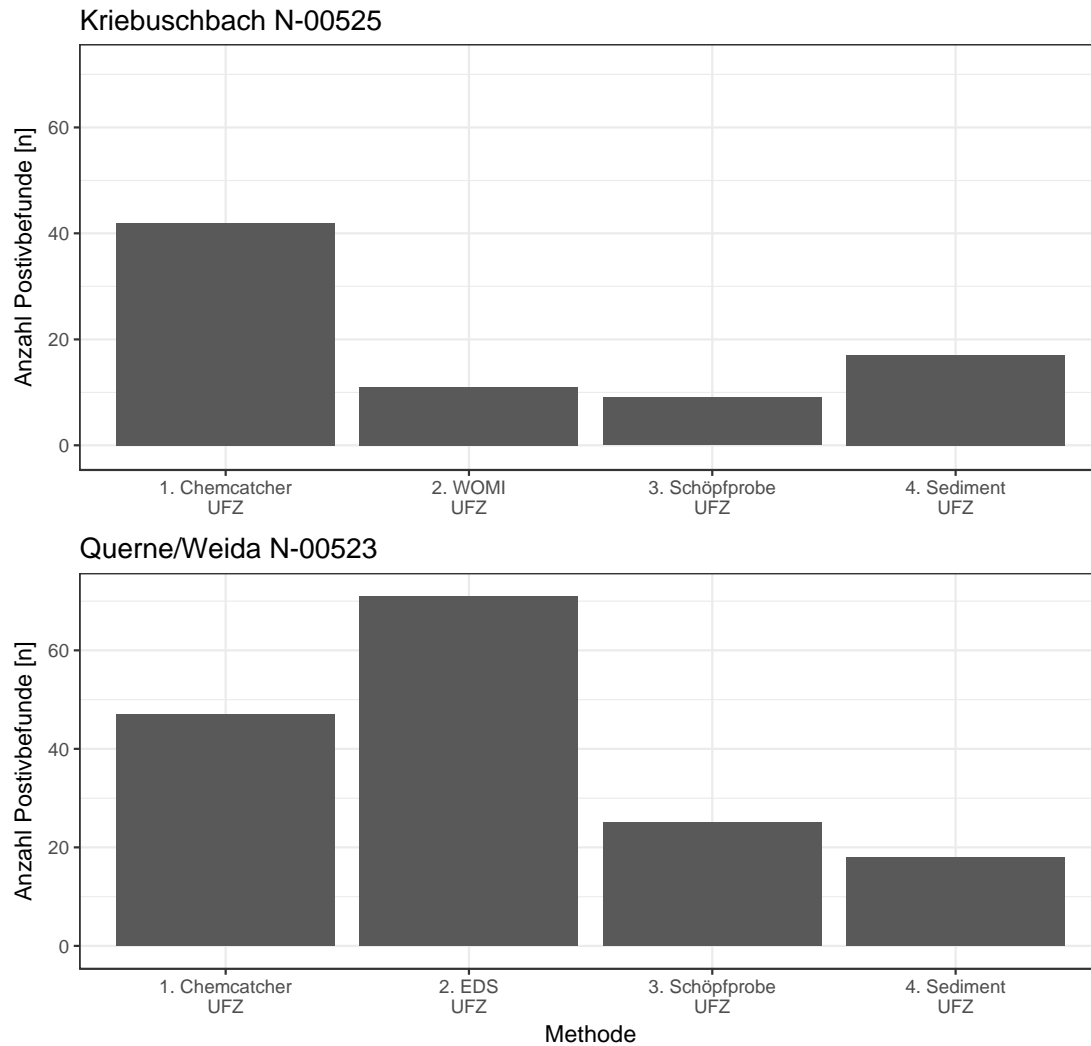


Abbildung 9: Überblick maximale Positivbefunden pro Probenahme an den zwei Hauptstandorten

Die Darstellung umfasst Passivsammler (Chemcatcher), Wochenmischproben (WOMI), Schöpfproben, ereignisgesteuerte Proben (EDS) und Sedimentproben an den Messstellen Kriebuschbach (N-00525) und Querne/Pegelhaus (N-00523). Es wurden hier nur Proben verglichen, welche am UFZ gemessen und ausgewertet wurden.

Bei den Probestellen am Klaustalgraben, Weidenbach und Weitzschkerbach zeigt sich ein ähnliches Bild. Bis auf eine Probestelle wurden bei den ereignisgesteuerten Proben die höchsten Positivbefunde pro Probenahme detektiert (Abbildung 10). Nur bei der Probestelle am Weitzschkerbach (313207) wurden mehr Substanzen in der Schöpfprobe als in der ereignisgesteuerten Probe gemessen. Da die Schöpfproben vom UFZ aber jeweils sehr kurz nach einem Ereignis (siehe Kapitel 3.2) genommen wurden, lässt sich so die Ähnlichkeit der Anzahl der detektierten Substanzen erklären.

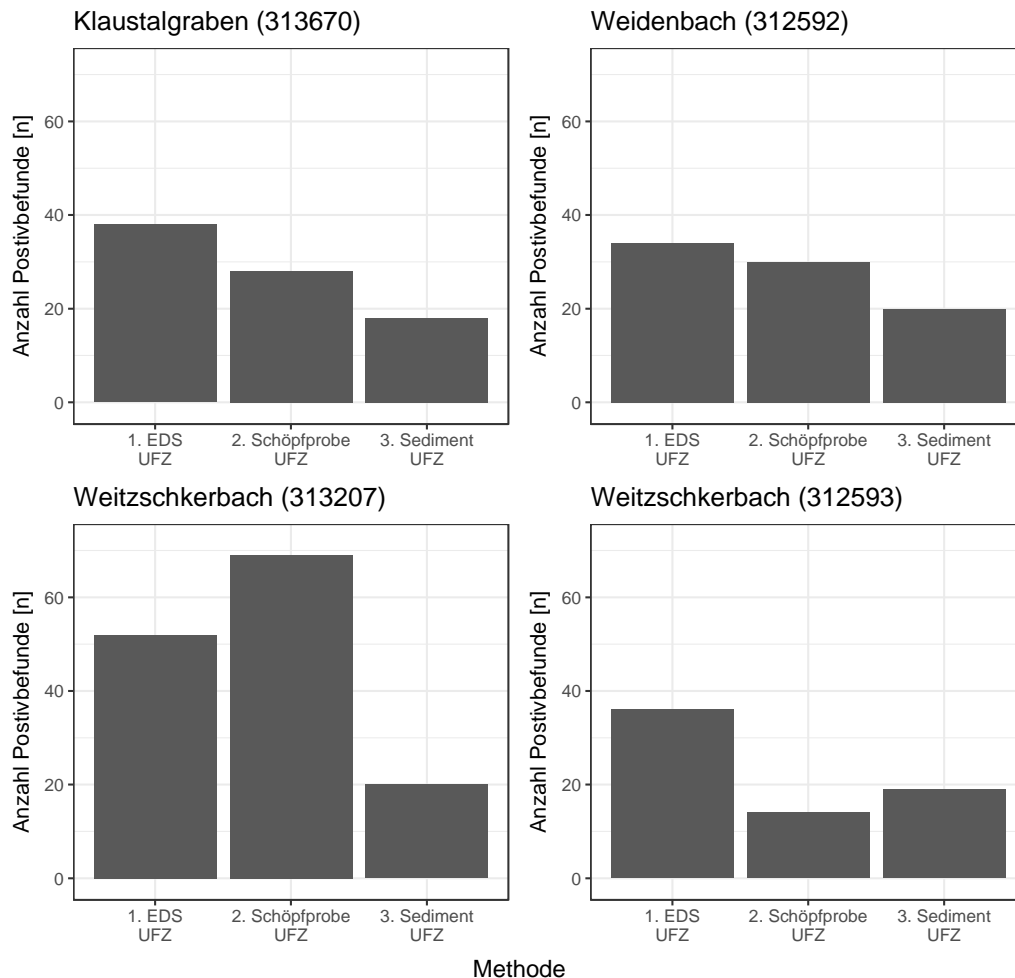


Abbildung 10: Überblick maximale Positivbefunde pro Probenahme für alle vorliegenden Probenahmemethoden an den Messstellen Klaustalgraben (313670), Weidenbach (312592) und Weitzschkerbach (313207, 312593)

4.1.2. Messbereiche im Vergleich

Im folgenden Kapitel wurden die Messbereiche der UFZ-Schöpfproben und ereignis-gesteuerten Proben verglichen, welche an allen chemisch-ökologisch untersuchten Messstellen (Ausnahme Kriebuschbach) gemessen wurden.

Bei dem Vergleich der Messmethoden wurde die Häufigkeitsverteilung aller gemessenen Wirkstoffkonzentrationen pro Methode über alle Probenahme-Standorte und den gesamten Untersuchungszeitraum erfasst. Es zeigte sich, dass in den ereignisgesteuerten Proben im Vergleich zu den Schöpfproben höhere Konzentrationen (Konzentrationspitzen, im Durchschnitt etwa 3-4 mal höher) detektiert wurden. Dieser Unterschied ist besonders deutlich für die Gruppe der Herbizide und Insektizide. Im Vergleich dazu liegen bei den Fungiziden die Messbereiche für die einzelnen Probenahmemethoden relativ ähnlich (Abbildung 11). Diese Ähnlichkeit kann daran liegen, dass sich Fungizide, Herbizide und

Insektizide in ihrer Anwendung und den Eintragspfaden in die Gewässer unterscheiden. Genauere Ursachen müssten jedoch hier noch besser analysiert werden.

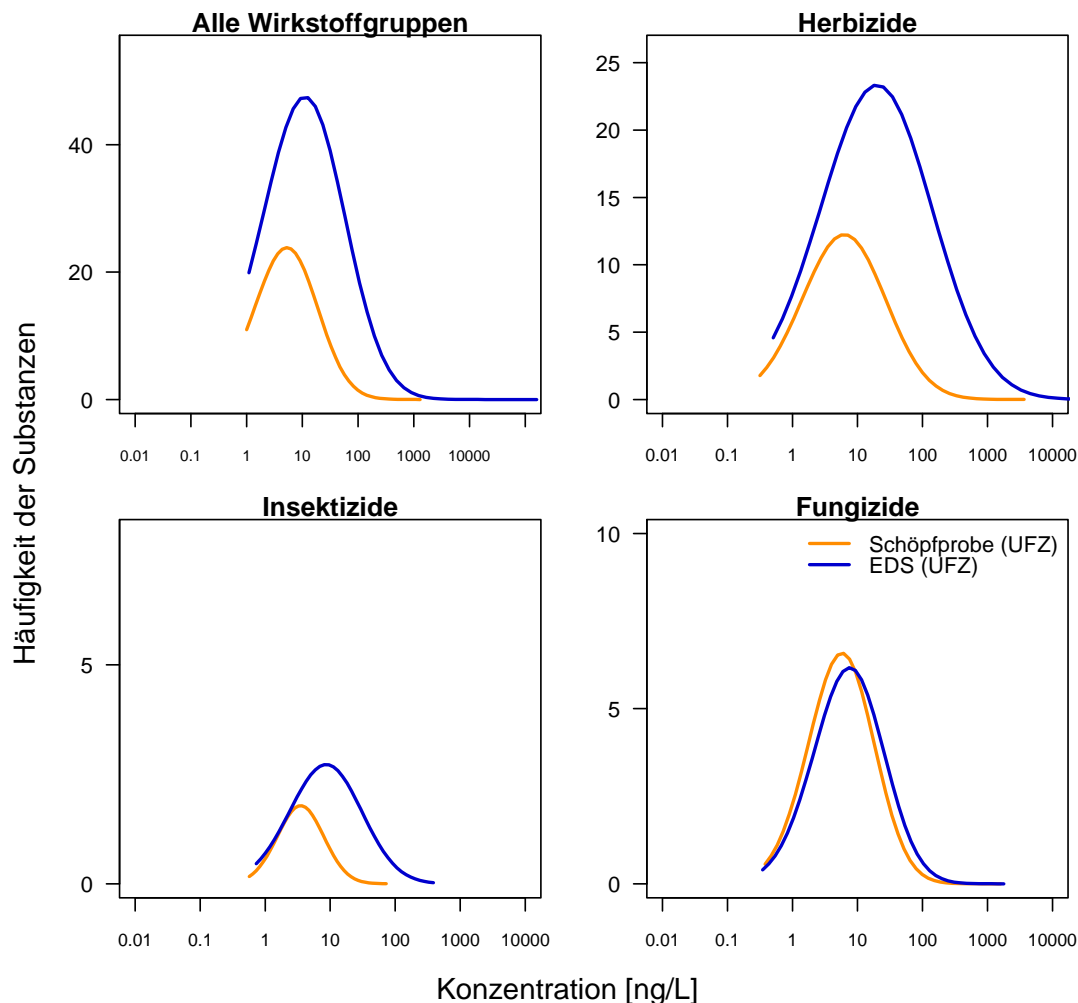


Abbildung 11: Vergleich der Konzentrations-Messbereiche für Schöpfproben und ereignisgesteuerte Proben (EDS) über alle Wirkstoffgruppen hinweg (Herbizid, Insektizid, Fungizid) und getrennt für die einzelnen Wirkstoffgruppen

Die Kurven entsprechen den Häufigkeitsverteilungen aller gemessenen Wirkstoffkonzentrationen pro Probenahme- und Messmethode über alle Messstellen.

4.1.3. Vergleich für Einzelsubstanzen und Standorte

Ein Vergleich der Probenahmemethoden wird im Folgenden für einzelne Standorte und Einzelsubstanzen mit einer großen Zahl an Positivbefunden durchgeführt. Abbildung 12 zeigt einen Vergleich für die Konzentrationen von Bentazon und Tebuconazol in allen Proben der Standorte Kriebuschbach (N-00525) und Querne/Weida (N-00523), Abbildung 13 einen Vergleich der Konzentrationen von Terbutylazin und MCPA am Standort Querne/Weida (N-00523). Es zeigt sich häufig eine akzeptable Übereinstimmung der aus den Passivsammlern abgeschätzten Wasserkonzentrationen in der Größenordnung der gemessenen Konzentrationen in den Mischproben. Dies trifft insbesondere für den Standort Kriebuschbach zu, an

dem keine größeren Abflussereignisse stattfanden (wenngleich die Datenlage hier sehr dünn ist), wie durch das Fehlen von ereignisgesteuerten Probenahmen belegt wird. Für Fenpropimorph lagen die anhand der Passivsammler geschätzten Konzentrationen erheblich über denjenigen der Wochenmischproben, was eventuell auf Verluste der relativ hydrophoben Substanzen ($\log K_{OW}$ um 5) an den Leitungen und PE-Flaschen der automatischen Probennehmer hindeutet, die häufig zu Sorptionsverlusten hydrophober Substanzen führen (Hebig et al., 2014). Allerdings kann auch eine Überschätzung der Wasserkonzentrationen anhand der Passivsammler nicht ausgeschlossen werden. Umgekehrt liegen die mittels Passivsammler geschätzten Konzentrationen von sehr hydrophilen Substanzen (Benzotriazol, Süßstoffe) deutlich unter den direkt gemessenen Wasserkonzentrationen, da ihre Aufnahme in die Passivsammler vermutlich überschätzt wird. Die Bestimmung der Konzentrationen in den gleichen Wochenmischproben durch UFZ und LLG zeigt insgesamt eine gute Übereinstimmung der Messwerte.

Durch die ereignisgesteuerten Proben wurden häufig Konzentrationsspitzen erfasst, welche sich in den Passivsammler- und Wochenmischproben teilweise durch höhere Konzentrationen im betreffenden Zeitraum widerspiegeln (z.B. für Bentazon am 01.06.2016, in welchen das Ereignis vom 24.05.2016 mit erfasst ist). Einzelne Schöpfproben zeigen zum Teil auch Konzentrationsspitzen an, welche im Nachgang einer ereignisgesteuerten Probe (UFZ) oder zufällig an Tagen mit Spitzenkonzentrationen (z.B. Schöpfproben LHW in der Querne/Weida vom 24.05.2016) genommen wurden.

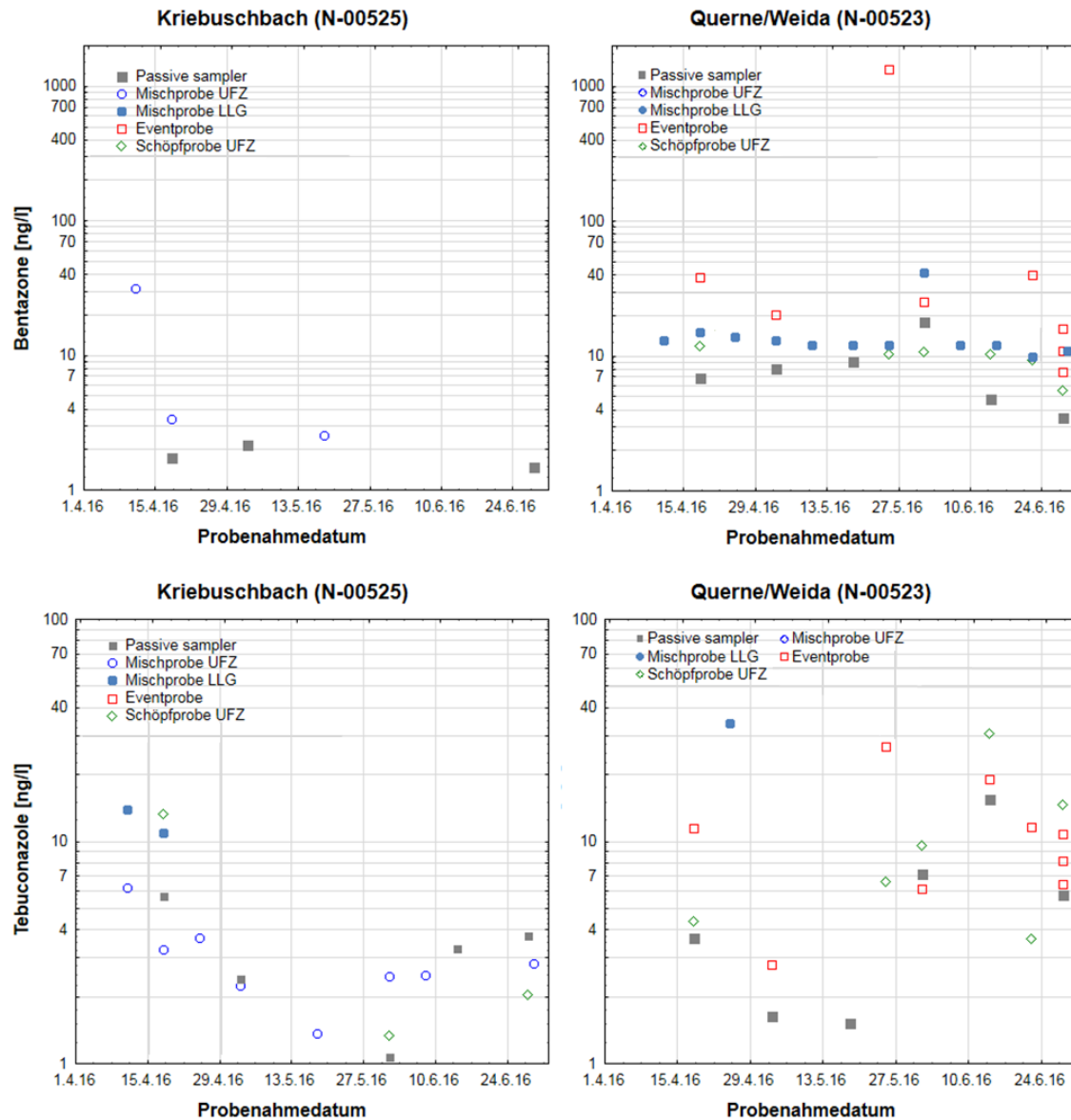


Abbildung 12: Konzentrationen von Bentazon und Tebuconazol in allen Probenahmemethoden der Standorte Kriebuschbach (N-00525) und Querne/Weida (N-00523)

Dargestellt ist jeweils das Enddatum der Probenahme bei Passivsammlern und Wochenmischproben.

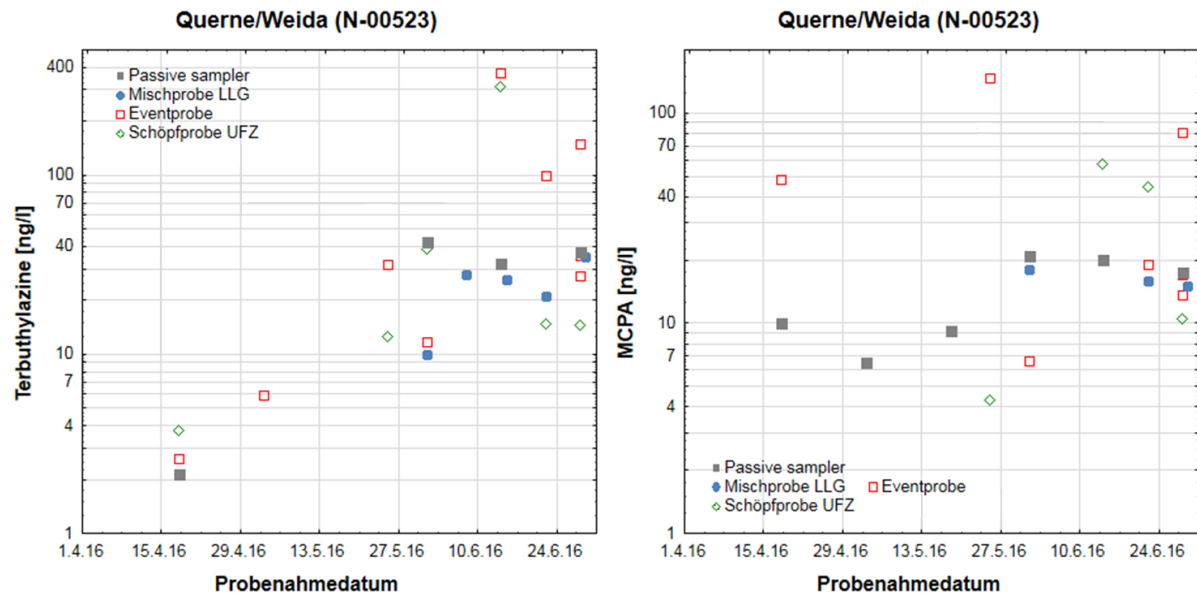


Abbildung 13: Konzentrationen von Terbutylazin und MCPA in allen Probenahmemethoden des Standorts Querne/Weida (N-00523)

Dargestellt ist jeweils das Enddatum der Probenahme bei Passivsammlern und Wochenmischproben.

4.2. Vorkommen und Konzentrationen von Abwassermarkern in Wasserproben

Die Untersuchung einer Reihe von Abwassermarkern soll Rückschlüsse darauf erlauben, in welchem Umfang häusliches Abwasser in die untersuchten Fließgewässer eingetragen wird. Die Detektionshäufigkeit für die häufigsten Substanzen ist in Abbildung 14 dargestellt.

Benzotriazol konnte in allen untersuchten Proben nachgewiesen werden, die (chromatographisch nicht getrennten) Isomere 4- und 5-Methylbenzotriazol in nahezu allen Proben. Diese Korrosionsschutzmittel werden neben industriellen Anwendungen vor allem in Haushalts-Spülmaschinenmitteln eingesetzt. Koffein und der UV-Filter Phenylbenzimidazol-sulfonsäure wurden ebenfalls in der Mehrzahl der Proben gefunden, der Weichmacher Triethylcitrat und der Süßstoff Saccharin in einer niedrigeren Anzahl. Dagegen konnten die Arzneimittel Carbamazepin, Diclofenac und der Süßstoff Cyclamat ausschließlich in den ereignisgesteuerten Proben und Schöpfproben nachgewiesen werden. Die Detektionshäufigkeiten der anderen sieben untersuchten Abwassermarker lagen dagegen zwischen 0 % (Sulfamethoxazol, 2-Hydroxycarbamazepin) und 2,5 % (Diphenhydamin, Acetyl-Sulfamethoxazol, Sucralose, Triclosan) bzw. bei 12 % (Sulfapyridin).

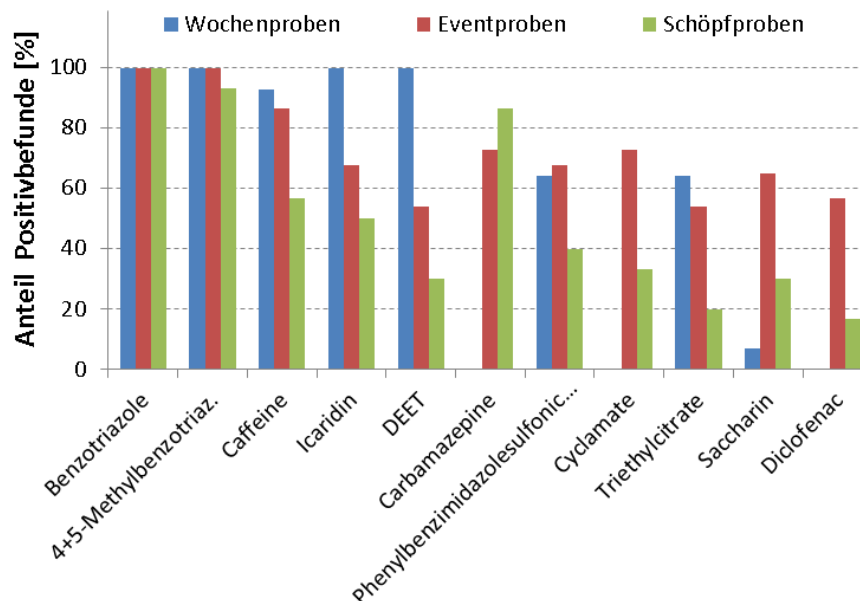


Abbildung 14: Häufigkeit der Positivbefunde von elf der 18 Abwassermarker in Wochenmischproben, Schöpfproben und ereignisgesteuerten Proben (Messdaten des UFZ). Messdaten des UFZ

Ein Großteil der Einwohner im Einzugsgebiet ist an die Kläranlage (KA) Rollsdorf oder KA Karsdorf zur zentralen Abwasserreinigung angeschlossen. Für alle Gewässer im Untersuchungsgebiet wurde aber auch über den LHW angegeben, dass Einwohner vereinzelt dezentral an die Abwasserentsorgung angeschlossen waren (Stand 2014). Allein für den Klaustalgraben wurde nur ein dezentraler Anschluss aller Einwohner angegeben.

Die Konzentrationen der Abwassermarker (Abbildung 15) lagen allgemein in den ereignisgesteuerten Proben und Schöpfproben in ähnlichen Größenordnungen. Die Medianwerte waren in den ereignisgesteuerten Proben für die meisten Substanzen etwas höher. Dagegen waren mit Ausnahme von Koffein die Mediankonzentrationen, wie auch Detektionshäufigkeiten in den Wochenmischproben deutlich niedriger. Zwischen den einzelnen Probestellen zeigten sich keine erkennbaren Unterschiede der Konzentrationen.

Diese Befunde belegen klar, dass es über den gesamten Probenahme-Zeitraum auch zu einem Eintrag von häuslichem Abwasser in die untersuchten Fließgewässer kam. Das Auftreten von Koffein, wie auch der Süßstoffe Cyclamat und Saccharin in relativ hohen Konzentrationen, zeigt einen Eintrag von unbehandeltem Abwasser an, da diese Substanzen in Kläranlagen zu >90% abgebaut werden (Buerge et al. 2003; Scheurer et al. 2011).

Mögliche Ursachen der Belastung mit ungeklärtem Abwasser sind daher zum einen Einträge aus undichten Abwasserkanalsystemen oder aus Regenentlastungen von Mischkanalisationen, sofern die Siedlungen an die zentrale Abwasserentsorgung angeschlossen sind. Für Siedlungen, welche nicht an zentralisierte Abwasserentsorgungen angeschlossen sind (Beispiel Einzugsgebiet Klaustalgraben), können erlaubte Direkteinleitungen von

häuslichem Abwasser oder Austräge von behandeltem Abwasser aus Kleinkläranlagen über den Grundwasserpfad oder Entwässerungsgräben (sogenannte „Bürgermeistergräben“) erfolgen.

Basierend auf den gefundenen Carbamazepin-Konzentrationen im Bereich zwischen 1 ng/l und meist unter 10 ng/l liegt der Anteil an häuslichem Abwasser in den Proben im niedrigen Prozent- oder im Promillebereich, wenn man die typischen Konzentrationen von Carbamazepin in Kläranlagenzulauf in Deutschland von etwa 0,5-1 µg/l (Bahlmann et al., 2014; LUBW, 2014) auch für häusliches Abwasser im Untersuchungsgebiet zugrunde legt. Im Vergleich der einzelnen Standorte wiesen die Proben aus dem Kriebuschbach die niedrigsten Konzentrationen an Abwassermarkern auf. Es konnten in den Wochenmischproben und Schöpfproben nur Koffein, Benzotriazol/Methylbenzotriazol sowie Saccharin nachgewiesen werden. Trotz des Bachverlaufs außerhalb geschlossener Ortschaften sind abwasserbürtige Spurenstoffe in den Proben zu finden, wobei die genaue Quelle im Rahmen des Projektes nicht identifiziert werden konnte. Alle anderen Standorte liegen flussabwärts von Siedlungen, was die höheren Konzentrationen an Abwassermarkern erklärt. Die tendenziell höchsten Konzentrationen wurden in den ereignisgesteuerten Proben des Weitzschker Baches unterhalb von Farnstädt (313207) gefunden, die im Unterlauf dieses Baches (312593) durch Verdünnung geringer waren (Abbildung 16). Im Vergleich der Schöpfproben und ereignisgesteuerten Proben für die einzelnen Standorte zeigen Klaustalgraben und Querne/Weida ähnliche Konzentrationsbereiche, im Weitzschker Bach waren kaum Unterschiede zwischen Schöpf- und ereignisgesteuerten Proben zu erkennen. Dies deutet auf unterschiedliche Eintragsdynamiken der Abwassermarker an den Standorten hin.

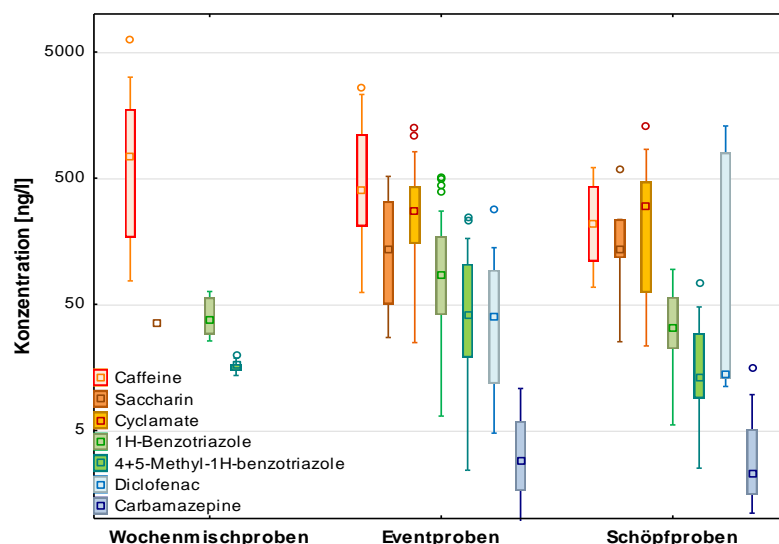


Abbildung 15: Konzentrationen der am häufigsten detektierten Abwassermarker in Wochenmischproben, Schöpfproben und ereignisgesteuerten Proben (Messdaten des UFZ)

Medianwerte (Quadrate), 25-75-Perzentile (Boxes), Ausreißerbereich (75-Perzentil + 1.5 x (75-Perzentil - 25-Perzentil); Whisker) sowie Ausreißer (Kreise).

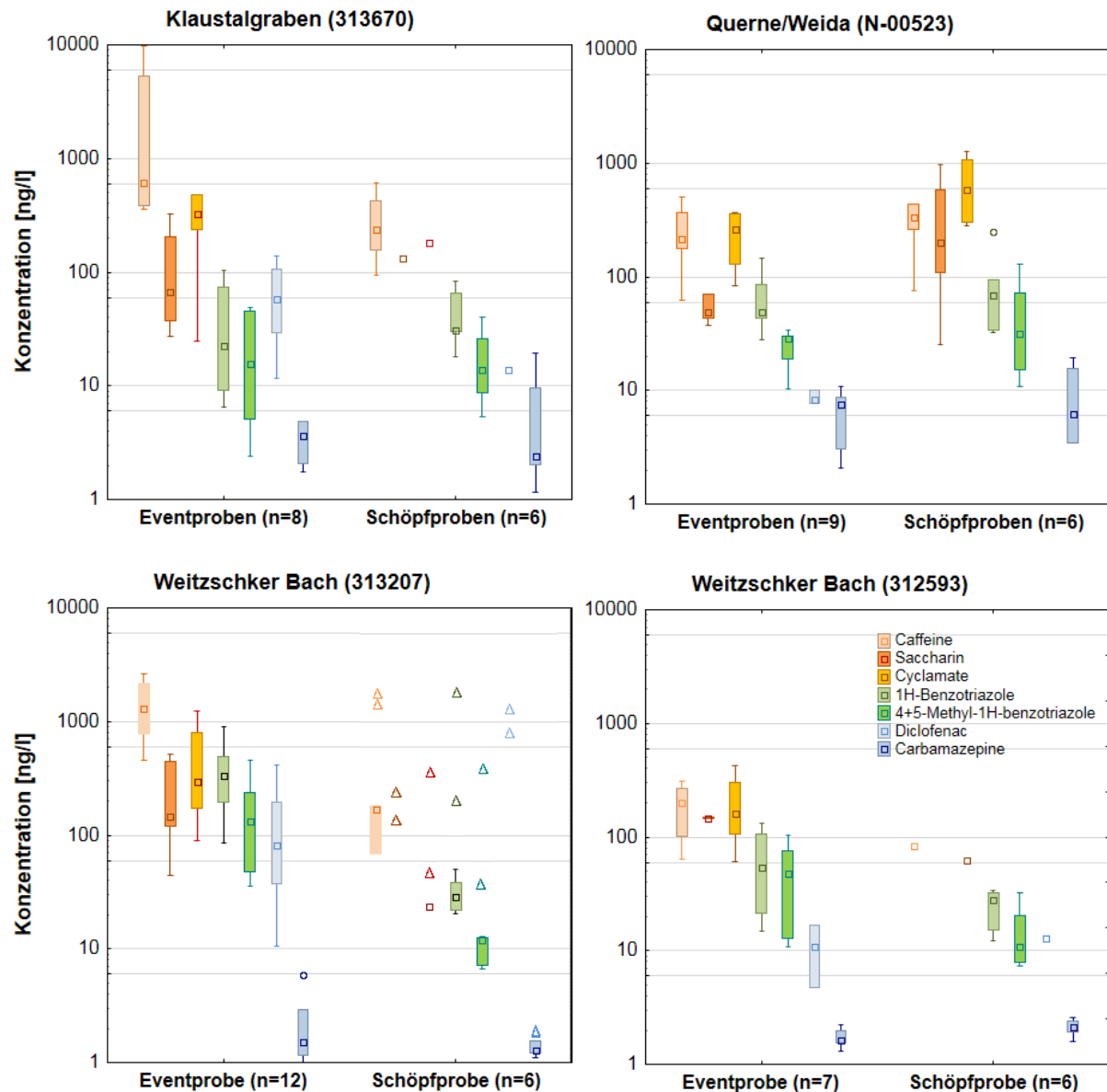


Abbildung 16: Konzentrationen von Abwassermarkern in ereignisgesteuerten Proben und Schöpfproben an vier Messstellen (Messdaten des UFZ)

Für den Standort Weidenbach (312592) lagen nur eine Schöpfprobe und eine ereignisgesteuerte Probe vor, für den Standort Kriebuschbach (N-00525) zwar sechs Schöpfproben, jedoch keine ereignisgesteuerte Probe, weshalb diese hier nicht dargestellt sind. Die offenen Dreiecke für den Standort Weitzschker Bach (313207) stellen zwei Schöpfproben vom 03.05.2016 dar, welche direkt während eines Abflussereignisses genommen wurden.

4.3. Vorkommen und Konzentrationen von PSM-Wirkstoffen

Von den 71 in die Untersuchung einbezogenen PSM-Wirkstoffen und Bioziden oder Transformationsprodukten konnten insgesamt 63 in mindestens einer Probe detektiert werden. In Abbildung 17 ist die Anzahl der Positivbefunde für die 20 am häufigsten detektierten Substanzen dargestellt. Diese umfassen vor allem landwirtschaftlich eingesetzte

Herbizide und deren Transformationsprodukte (Terbutylazin und zwei TP, Metolachlor und des TP Metolachlor-Ethansulfonsäure, Ethofumesat, Bentazon, Metamitron) sowie in der Landwirtschaft und/oder Siedlungsbereich eingesetzte Fungizide (Azol-Fungizide Epoxiconazol, Tebuconazol und das aktive TP Prothioconazole-desthio, sowie Boscalid und Azoxystrobin). Unter den im Siedlungsbereich eingesetzten Bioziden wurden Carbendazim und Terbutryn in etwa 90% aller Schöpfproben und ereignisgesteuerten Proben gefunden. In über 70% der Proben waren zudem Atrazin und zwei TPs zu finden, die nach wie vor in niedrigen Konzentrationen (Median < 10 ng/l, Maximum < 40 ng/l) aus Böden und Grundwasser in Fließgewässer eingetragen werden.

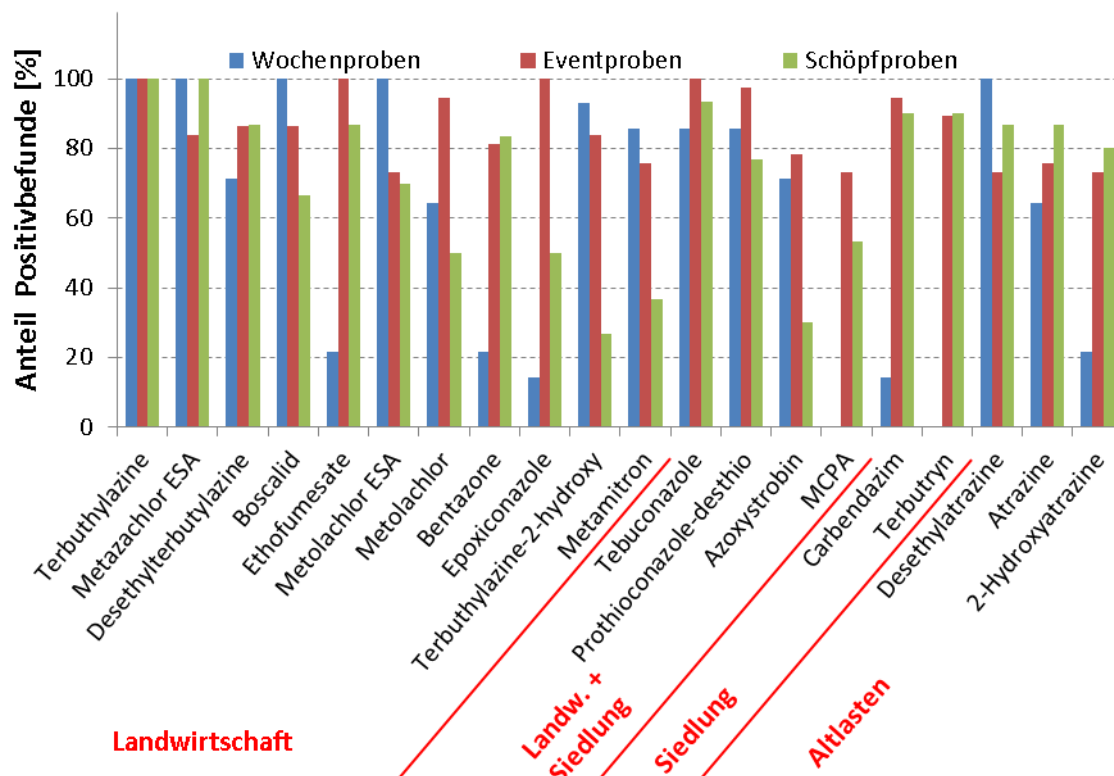


Abbildung 17: Positivbefunde der 20 am häufigsten detektierten PSM-Wirkstoffe in Wochenmischproben (Wochenproben), Schöpfproben und ereignisgesteuerten Proben

Die Konzentrationen der meisten PSM-Wirkstoffe zeigten eine sehr große Spannweite der Konzentrationen mit einzelnen Maximalkonzentrationen bis zu 160 µg/l, exemplarisch ist dies für Mecoprop, Chlormequat und Terbutylazin in Abbildung 18 dargestellt. Die Spitzenkonzentrationen traten dabei in den meisten Fällen in den ereignisgesteuerten Proben auf (Tabelle 5), wobei die ereignisgesteuerte Probe Weidenbach vom 18.04.2016 für die Mehrzahl der Spitzenkonzentrationen verantwortlich war (Mecoprop, Chlormequat, MCPA, Metamitron, Metazachlor ESA, Metolachlor, Tebuconazol, Quinmerac, Isoproturon,

Chlorotoluron, Ethofumesat und Spiroxamine). Unter den Substanzen mit den höchsten Spitzenkonzentrationen dominierten landwirtschaftlich eingesetzte Herbizide und Fungizide.

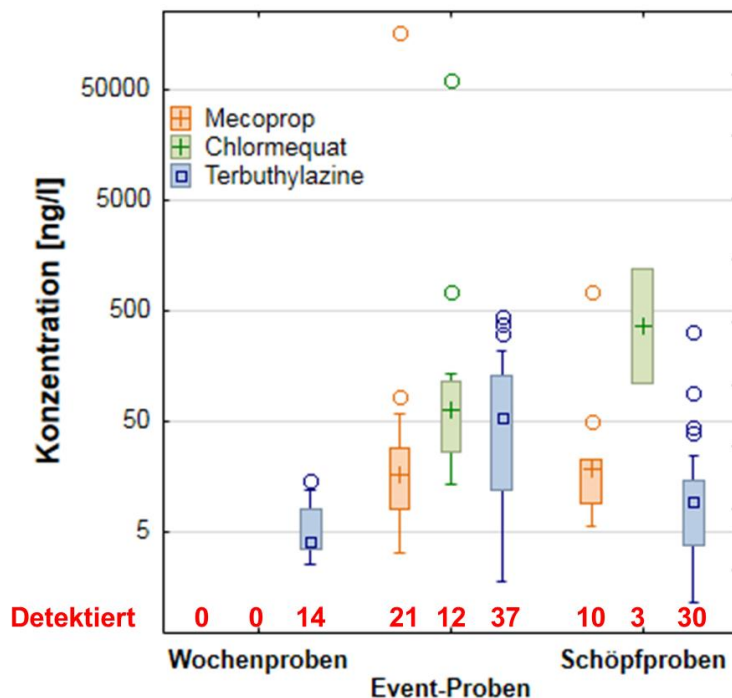


Abbildung 18: Konzentrationen Mecoprop, Chlormequat und Terbutylazin in Wochenmischproben (Wochenproben), ereignisgesteuerten Proben des UFZ und Schöpfproben des UFZ

Dargestellt sind Medianwerte (Quadrate/Kreuze), 25-75-Perzentile (Boxes), Ausreißerbereich ($75\text{-Perzentil} + 1.5 \times (75\text{-Perzentil} - 25\text{-Perzentil})$; Whisker) sowie Ausreißer (Kreise). Die Anzahl der Positivbefunde ist in roter Schrift aufgeführt.

Einzelne Substanzen (z.B. Quinmerac, Bifenox-Säure) wiesen dabei in Einzelproben hohe Konzentrationen auf, während sie in den meisten anderen Proben nicht detektiert werden konnten. Die große Variabilität der Konzentrationen in Zusammenhang mit wenigen hohen Konzentrationen resultiert in einer ausgeprägten Rechtsschiefe der Häufigkeitsverteilungen (Abbildung 19), welche sowohl landwirtschaftliche als auch im Siedlungsbereich eingesetzte Substanzen, jedoch auch abwasserbürtige Substanzen betrifft. Eine Ausnahme bilden die Altwirkstoffe, die eine geringere Variabilität der Konzentrationen zeigen. Dies bedeutet, dass sowohl landwirtschaftlich als auch im Siedlungsbereich eingesetzte Stoffe einer Regenereignisgetriebenen Dynamik in kleinen Fließgewässern unterliegen.

Tabelle 5: Maximalkonzentration und Positivbefunde von PSM-Wirkstoffen nach den verschiedenen Probenahmemethoden. Dargestellt sind die Substanzen mit den höchsten Maximalkonzentrationen.

Substanz	Maximalkonzentrationen (ng/l)			Positivbefunde		
	Wochenmisch-proben	Ereignis-gesteuerte Proben	Schöpf-proben	Wochenmisch h-proben (n=14)	Ereignis-gesteuerte Proben (n=37)	Schöpf-proben (n=30)
Mecoprop		161027	745		21	10
Chlormequat		60623	1157		12	3
MCPA		18104	666		27	16
Metamitron	40	8755	326	12	28	11
Metazachlor ESA	2341	184	1575	14	31	30
Metolachlor	5	1841	281	9	35	15
Tebuconazol	6	1779	243	12	37	28
Quinmerac	6	1678	22	1	2	4
2,4-D	1297	1547	609	4	13	9
Bentazone	32	1338	191	3	30	25
Metalaxyl	7	1206	5	1	19	11
Isoproturon	1	1196	72	1	19	12
Metribuzin		1136	10		9	7
Chlorotoluron	7	932	38	1	1	6
Bifenox free acid		902	517		1	2
Flufenacet		620	6		30	10
Terbuthylazine-2-hydroxy	15	576	64	13	31	8
Terbutryn		553	39		33	27
Ethofumesat	21	541	211	3	37	26
Spiroxamine		533	18		12	5
Boscalid	14	43	503	14	32	20
Terbuthylazin	15	429	313	14	37	30

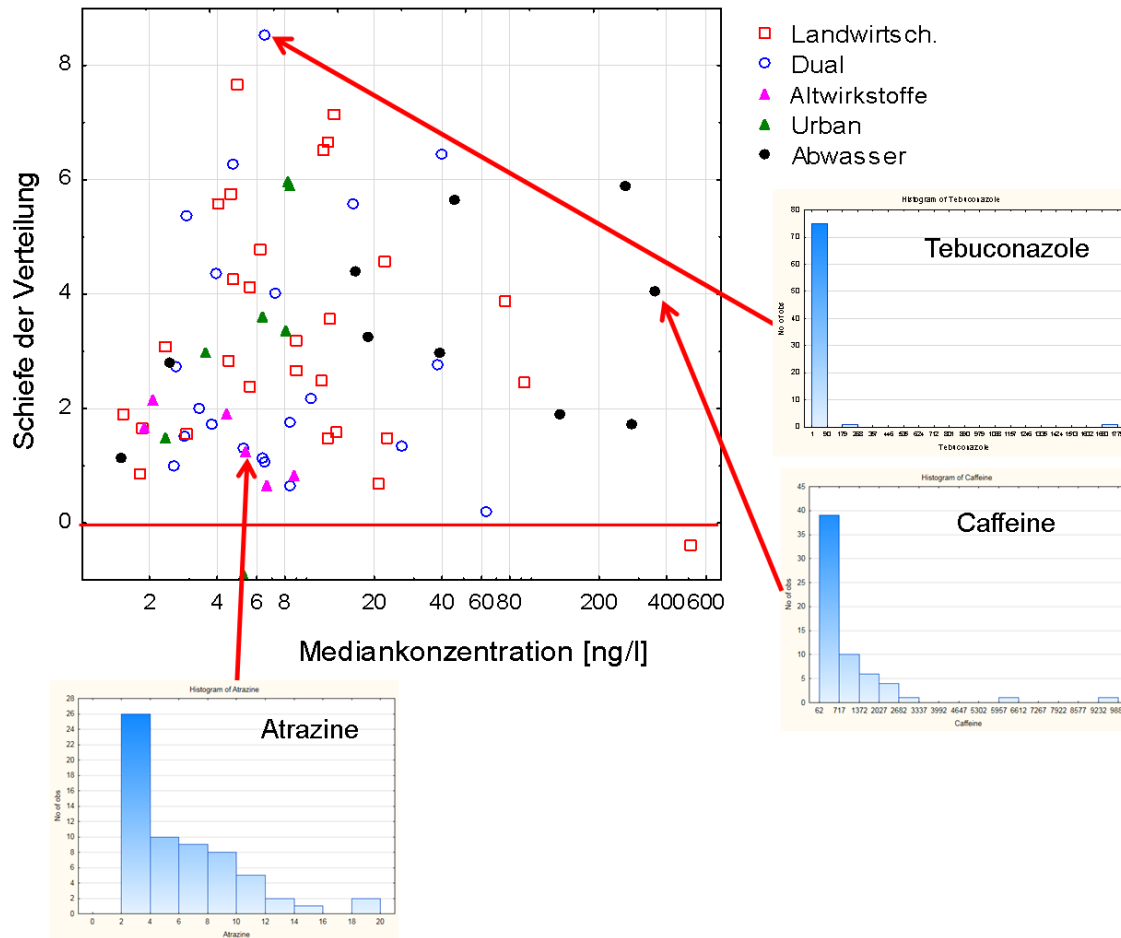


Abbildung 19: Schiefe der Häufigkeitsverteilung der Konzentrationen über alle Proben für die detektierten Substanzen und Beispiele für Häufigkeitsverteilungen von Konzentrationen mit unterschiedlicher Schiefe
Zunehmend positive Werte zeigen zunehmende Rechtsschiefe im Vergleich zur Normalverteilung (Schiefe = 0) an.

Für die meisten häufiger detektierten Substanzen sind die Konzentrationsunterschiede zwischen den Standorten nicht größer als diejenigen zwischen den verschiedenen Proben an einem Standort. Dies gilt sowohl für Altwirkstoffe wie Atrazin (Abbildung 20), welche vorrangig über den Grundwasserpfad eingetragen werden, als auch für viele derzeit eingesetzte Substanzen (Beispiel Metolachlor in Abbildung 20). Für die hier präsentierte Auswahl an Probestellen sind für die meisten Substanzen die Konzentration im Kriebuschbach am niedrigsten, im Weidenbach am höchsten, was auch für die Konzentrationen in den Schöpfproben LHW bestätigt wird (nicht dargestellt). Metazachlor ESA tritt dagegen in den höchsten Konzentrationen im Kriebuschbach auf (Abbildung 21), was auf spezifische Quellen hindeutet, jedoch waren die Konzentrationen der Ausgangssubstanz Metazachlor niedriger als an anderen Standorten. Da Metazachlor v.a. als Grundwasser-TP auftritt, scheint ein Eintrag über Grundwasser und/oder die ungesättigte Bodenzone der Haupteintragspfad in den Kriebuschbach zu sein, was auch das Ausbleiben von größeren Abflussereignissen im Untersuchungszeitraum bestätigt.

Dagegen zeigen siedlungsbürtige Substanzen wie Terbutryn die geringsten Konzentrationen im Kriebuschbach (im Einklang mit den niedrigsten Konzentrationen der Abwassermarker) sowie im Weidenbach (Abbildung 21), die höchsten Konzentrationen tendenziell im Weitzschker Bach unterhalb von Farnstädt.

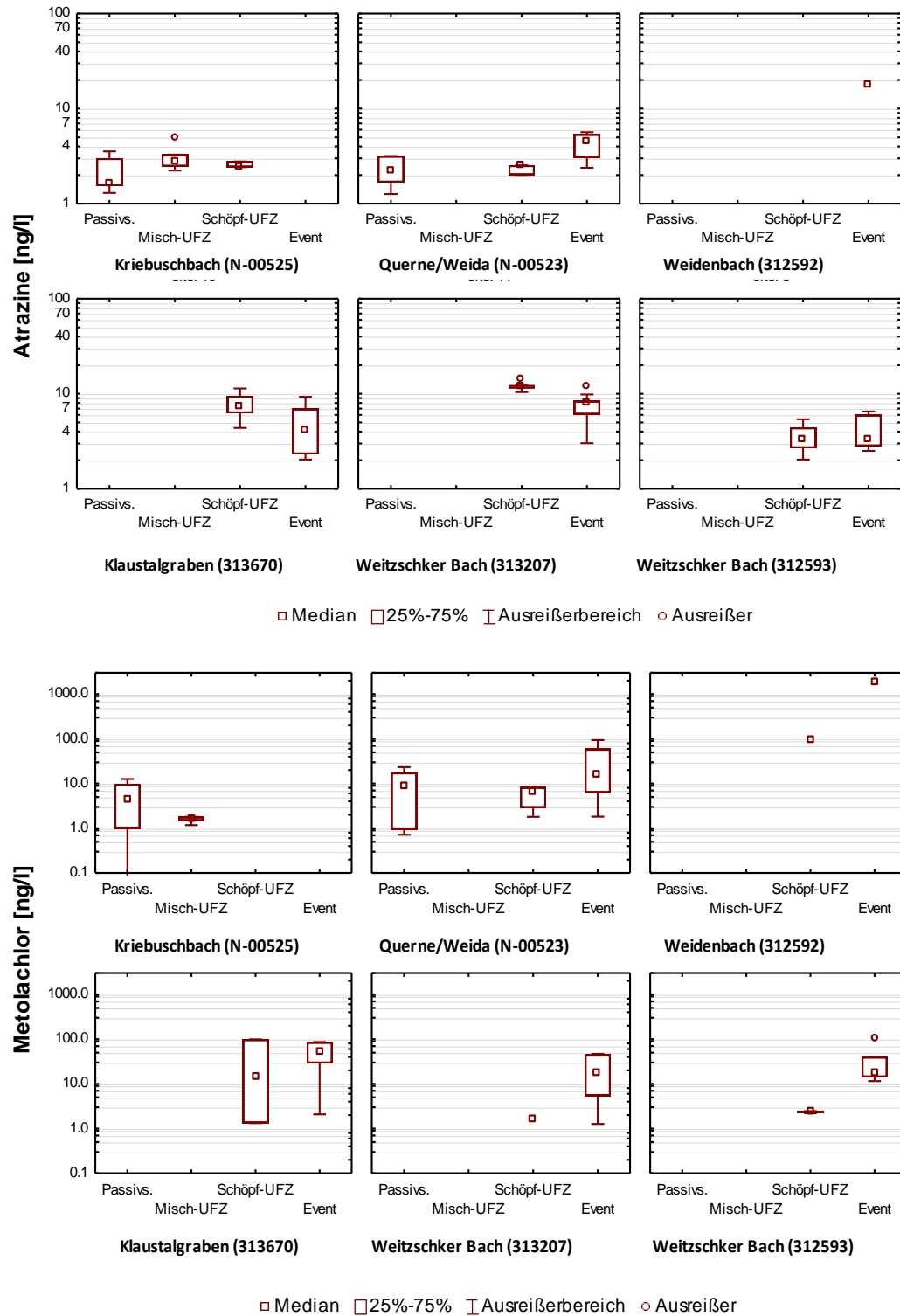


Abbildung 20: Konzentrationen von Atrazin und Metolachlor in den verschiedenen Probenahme-methoden an allen chemisch untersuchten Messstellen (Messdaten des UFZ)

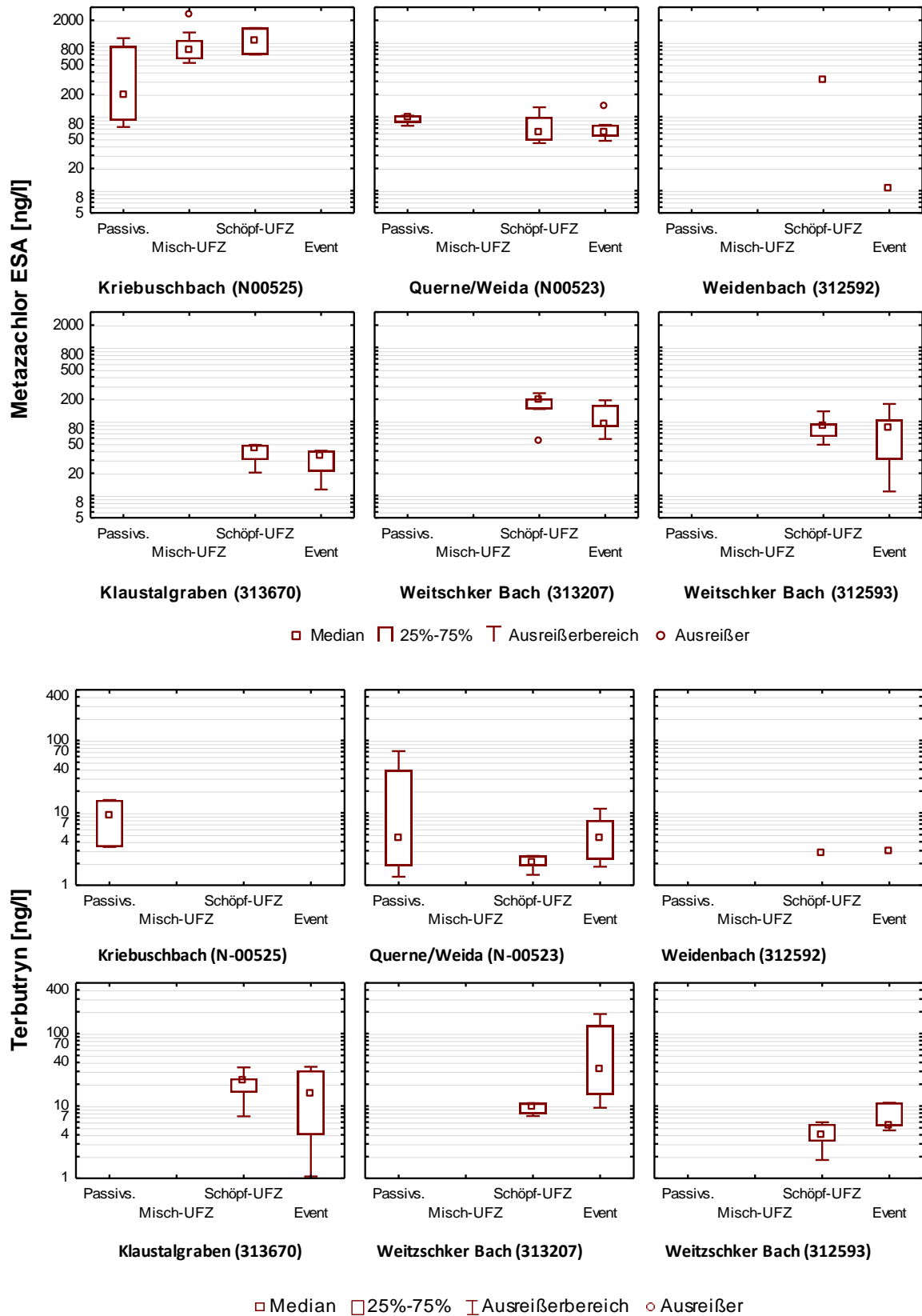


Abbildung 21: Konzentrationen von Metazachlor ESA und Terbutryn in den verschiedenen Probenahme-
methoden an allen chemisch untersuchten Messstellen (Messdaten des UFZ)

4.4. Herkunft und Eintragspfade der PSM

Im Hinblick auf die sowohl landwirtschaftlich als auch im Siedlungsbereich eingesetzten PSM war auf der Grundlage des vorliegenden Datensatzes keine eindeutige Zuordnung möglich, welche Substanzen vorwiegend aus dem landwirtschaftlichen bzw. Siedlungsbereich eingetragen wurden. Es wurden verschiedene multivariate statistische Analysemethoden wie z.B. Hauptkomponenten- oder Clusteranalyse getestet, basierend auf der Hypothese, dass die landwirtschaftlichen bzw. im Siedlungsbereich eingesetzten Substanzen jeweils separate Gruppen bilden und sich die in beiden Bereichen eingesetzten Substanzen jeweils einer Gruppe zuordnen.

Diese Hypothese konnte nicht bestätigt werden, da bei Einbeziehung unterschiedlicher Messstellen bzw. Probenahmemethoden (Schöpf- und ereignisgesteuerte Proben) die Gruppierung jeweils sehr unterschiedlich ausfiel. Eine Messstellen-spezifische Auswertung war aufgrund des zu kleinen Stichprobenumfangs ebenfalls nicht möglich.

4.5. Vorkommen und Konzentrationen von PSM-Wirkstoffe in Sedimentproben

In den Sedimentproben konnten insgesamt 37 der 71 untersuchten Substanzen in mindestens einer Probe detektiert werden. Die Konzentrationsverteilungen der am häufigsten detektierten Substanzen sind in Abbildung 22 dargestellt, vier Beispiele für Konzentrationen in den einzelnen Proben in Abbildung 23. Während viele der gefundenen Stoffe auch in den Wasserproben weit verbreitet waren (Atrazin, Terbutylazin, Tebuconazol, Terburyn, Prothioconazol-desthio), konnten einige Stoffe zusätzlich gefunden werden, wie etwa das nicht mehr zugelassene Herbizid Fenuron in allen Proben oder das Herbizid Pendimethalin in sieben von elf Proben. Während einige der Substanzen eine recht homogene Verteilung der Konzentrationen in den Proben aufwiesen, zeigten andere Substanzen eine hohe Variabilität (Fenpropimorph, Pendimethalin, Abbildung 22 und 23), oder Prochloraz (eine Probe, 246 ng/(g TOC) und Chlormequat (2 Proben, 151 bzw. 4 ng/(g TOC)). Auch unterschieden sich die Konzentrationen vieler Stoffe an derselben Probenstelle zwischen den Probenahmeterminen 05.03. und 01.06.2016, was auf eine erhebliche Dynamik der Sedimente in kleinen Fließgewässern hindeutet. Zwischen den einzelnen Standorten konnten keine systematischen Unterschiede im Hinblick auf die Höhe der Belastung und die Anzahl der detektierten Substanzen (zwischen 20 und 29) festgestellt werden.

Üblicherweise wird davon ausgegangen, dass sich in Sedimenten vorwiegend hydrophobe Substanzen im Vergleich zur Wasserphase anreichern, wie es zum Beispiel für Pendimethalin ($\log D$ 4.8 bei pH 7) der Fall ist, welches nicht in der Wasserphase gefunden wurde. In den untersuchten Proben konnten dagegen auch sehr hydrophile Substanzen wie

Chlormequat (log D -3.3 bei pH 7), Metazachlor ESA (log D -0.74 bei pH 7) oder Metolachlor ESA (log D -0.26 bei pH 7) gefunden werden. Dies lässt vermuten, dass es nach Eintragsereignissen von frischem Bodenmaterial auch eine Sedimentbelastung mit hydrophilen Substanzen möglich ist, welche sich im weiteren Zeitverlauf durch Desorption vermindert.

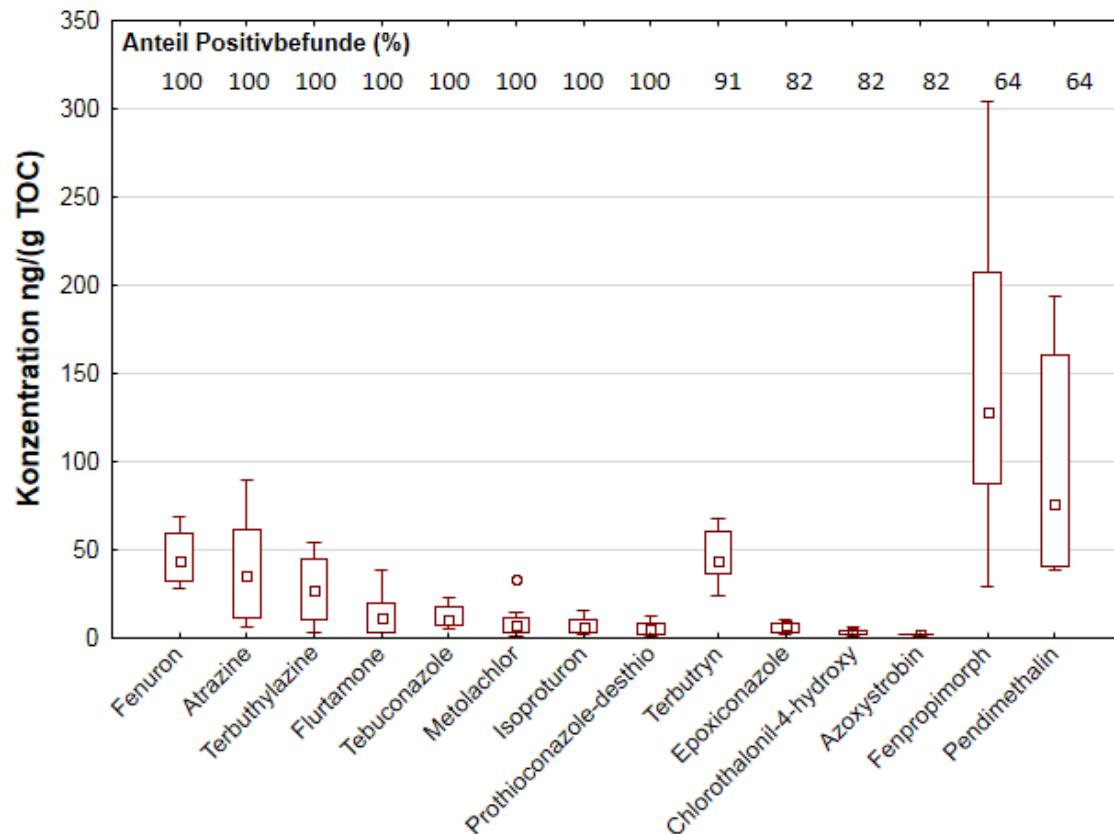


Abbildung 22: Konzentrationen der häufigsten PSM-Wirkstoffe in Sedimentproben

Dargestellt sind Medianwerte (Quadrat/Kreuze), 25-75-Perzentile (Boxes), Ausreißerbereich (75-Perzentil + 1.5 x (75-Perzentil - 25-Perzentil); Whisker) sowie Ausreißer (Kreise).

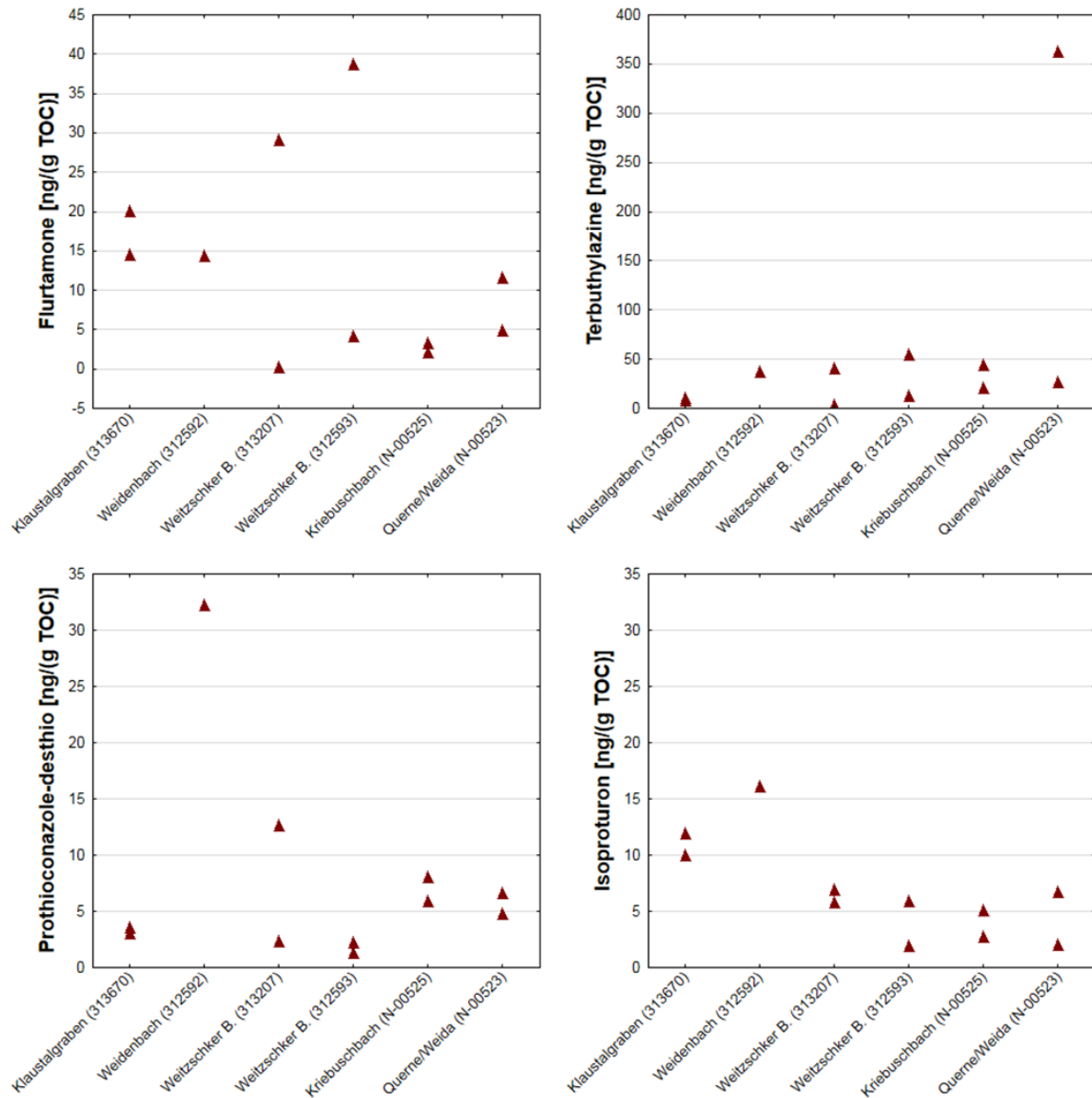


Abbildung 23: Konzentrationen von Flurtamon, Terbutylazin, Prothioconazole-desthio und Isoproturon in den einzelnen Proben (zwei Probenahmezeitpunkte pro Messstelle, 03.05.2016 und 01.06.2016, außer Weidenbach mit einer Probe vom 03.05.2016)

4.6. Effektbewertung der Pflanzenschutzmittel-Exposition

4.6.1. *Ökotoxikologisch relevante Substanzen*

Zur ökotoxikologischen Bewertung der gemessenen Substanzen wurden alle gemessenen Konzentrationen in toxische Einheiten (TU, siehe Kapitel 5.1) umgerechnet und nach ihrer Relevanz für die einzelnen Probestellen sortiert. In Tabelle 5 sind für jede Messstelle, an welcher ereignisgesteuerte Proben genommen und ausgewertet wurden, die Wirkstoffe mit einer $TU > 4$ für den gesamten Untersuchungszeitraum dargestellt. Die Auswertungen der TU beziehen sich im folgenden Abschnitt nur auf die ereignisgesteuerten Proben, da mit dieser Probenahmemethode oftmals die meisten Positivbefunde und höchsten Konzentrationen detektiert wurden (siehe auch Abbildung 9 und 10).

Beim Vergleich der Messstellen kann beobachtet werden, dass Insektizid-Wirkstoffe, wie zum Beispiel Neonicotinoide (Clothianidin, Acetamiprid, Thiacloprid) oder das Fungizid Carbendazim an allen Probestellen die höchsten TU ausmachen (Tabelle 6). Bis auf die Probestelle am Weidenbach wurden Herbizid-Wirkstoffe nur mit vergleichsweise geringen TU gemessen. Die geringe Bedeutung der Herbizid-Wirkstoffe in den vorliegenden Auswertungen basiert vor allem auf der Verwendung von Invertebraten als Referenzorganismen, welche relativ insensitiv gegenüber Herbiziden sind.

Der Nachweis von Neonicotinoiden im Querne/Weida Einzugsgebiet ist sehr bedeutsam, da diese Insektizide aufgrund ihrer Toxizität, Mobilität und Persistenz ein großes Problem für Nicht-Ziel-Organismen darstellen (Morrissey et al. 2015). Freilandstudien haben zudem gezeigt, dass Neonicotinoide nicht nur durch Oberflächenabfluss, sondern auch durch Punktquellen (Beispiel Kläranlagen, Münze et al. im Review) in Oberflächengewässer eingetragen werden. Aufgrund der hohen Gefährdung von Nicht-Ziel-Organismen wurden von der EU bereits für Clothianidin, Imidacloprid und Thiamethoxam Teilverbote erlassen (EU-Durchführungsverordnung Nr. 485/2013 vom 24. Mai 2013). Jedoch konnten auch die eingeschränkten Insektizide zum Teil im Querne/Weida- Einzugsgebiet in umweltrelevanten Konzentrationen gefunden werden.

Eine aktuelle Studie des Instituts für nachhaltige Landwirtschaft (INL) ermittelte im Auftrag des LHW ein PSM-Wirkstoffranking für das Land Sachsen-Anhalt (Heyer 2015). Das PSM-Wirkstoffranking basiert auf verschiedenen Parametern, wie zum Beispiel PSM-Verkaufszahlen, Anwendungsdaten und Anbaustrukturen aus der Landwirtschaft und auch Umwelteigenschaften der einzelnen PSM-Wirkstoffe. Laut dem Ranking von Heyer (2015) umfassen die wichtigsten PSM-Wirkstoffe vor allem Herbizide und Fungizide. Dieses Ranking findet sich auch zum Teil in den detektierten Maximalkonzentrationen aus Tabelle 5 wieder.

Mit Blick auf die TU zeigt sich jedoch ein anderes Bild. Ökotoxikologisch relevante Herbizidkonzentrationen für die Makroinvertebraten wurden in der folgenden Studie nur am Weidenbach gefunden. Insektizide erscheinen im Vergleich zu den Ergebnissen der vorliegenden Studie erst auf den hinteren Rängen (Beispiel Thiacloprid: Rang 67 oder Dimethoat: Rang 47). Diese Unterschiede können daran liegen, dass Insektizide in relativ geringen Mengen angewendet werden, aber wie zum Beispiel Neonicotinoide sehr mobil und toxisch für wirbellose Tiere sind. Darüber hinaus erfassen die TU nicht nur die detektierte Konzentration im Fließgewässer, sondern auch die direkte Toxizität für aquatische Organismen, wobei in der Studie von Heyer (2015) vor allem Anwendungsmengen und physiko-chemische Umwelteigenschaften berücksichtigt wurden.

Ähnliche Unterschiede konnten auch mit Blick auf die ermittelten Eintragswahrscheinlichkeiten für einzelne PSM-Wirkstoffe nach Heyer (2015) beobachtet werden. Für Wirkstoffe, wie zum Beispiel Thiacloprid, Pirimicarb oder Mecoprop, konnten mittlere bis hohe Eintragswahrscheinlichkeiten für das Querne/Weida-Einzugsgebiet gefunden werden. Im Vergleich dazu wurde Clothianidin trotz geringer Eintragswahrscheinlichkeiten an mehreren Stellen und mit hohen TU gemessen. Die Eintragswahrscheinlichkeiten nach Heyer (2015) beziehen sich auf Vergleichsgebiete, wodurch es natürlich zu Abweichungen kommen kann.

Die unterschiedlichen Ansätze zeigen, dass die Relevanz der einzelnen PSM-Wirkstoffe von den spezifischen Fragestellungen abhängt. Ist es das Ziel, wie in der hier präsentierten Studie, PSM bezüglich ihrer potentiellen Effekte für aquatische Gemeinschaften zu bewerten, so spielen ökotoxikologische Referenzdaten eine wichtige Rolle.

Tabelle 6: Überblick über alle PSM-Wirkstoffe, welche mit einer TU > -4 im Untersuchungsgebiet und Untersuchungszeitraum in ereignisgesteuerten Proben detektiert wurden

* LW = Anwendung in der Landwirtschaft

Probestelle	Messstelle	Wirkstoff	Wirkstoff Klasse	Anwendung*	TU	Rang
Weitzschkerbach	313207	Thiacloprid	Insektizid	Dual	-2,98	1
Weitzschkerbach	313207	Acetamiprid	Insektizid	Dual	-3,59	2
Weitzschkerbach	313207	Imidacloprid	Insektizid	Dual	-3,71	3
Weitzschkerbach	313207	Carbendazim	Fungizid	Urban	-3,96	4
Klaustalgraben	313670	Carbendazim	Fungizid	Urban	-3,40	1
Klaustalgraben	313670	Acetamiprid	Insektizid	Dual	-3,61	2
Querne/Weida Pegelhaus	N-00523	Clothianidin	Insektizid	Dual	-1,82	1
Querne/Weida Pegelhaus	N-00523	Pirimicarb	Insektizid	Dual	-3,28	2
Querne/Weida Pegelhaus	N-00523	Isoproturon	Herbizid	Dual	-3,65	3
Querne/Weida Pegelhaus	N-00523	Thiacloprid	Insektizid	Dual	-3,86	4
Weitzschkerbach	312593	Clothianidin	Insektizid	Dual	-3,56	1
Weitzschkerbach	312593	Carbendazim	Fungizid	Urban	-3,85	2
Weidenbach	312592	Clothianidin	Insektizid	Dual	-1,76	1
Weidenbach	312592	Pirimicarb	Insektizid	Dual	-2,32	2
Weidenbach	312592	Chlormequat	Herbizid	LW	-2,44	3
Weidenbach	312592	Mecoprop	Herbizid	Dual	-2,79	4
Weidenbach	312592	Metamitron	Herbizid	LW	-2,81	5
Weidenbach	312592	Isoproturon	Herbizid	Dual	-2,92	6
Weidenbach	312592	Thiacloprid	Insektizid	Dual	-3,15	7
Weidenbach	312592	Tebuconazol	Fungizid	Dual	-3,20	8
Weidenbach	312592	Thiamethoxam	Insektizid	Dual	-3,37	9
Weidenbach	312592	Carbendazim	Fungizid	Urban	-3,44	10

Urban = Anwendung im Siedlungsbereich

Dual = Anwendung in der Landwirtschaft und im Siedlungsbereich

4.6.2. Einschätzung der PSM-Konzentration nach Umweltqualitätskriterien

Für 28 der untersuchten Substanzen lagen Umweltqualitätsnormen beziehungsweise Umweltqualitätsnorm-Vorschläge vor, für 40 RAK-Werte des Umweltbundesamtes, und für 34 bzw. 35 Substanzen akute bzw. chronische Qualitätskriterien des Schweizer Ökotoxizentrums. Die gefundenen Überschreitungen dieser Werte für die einzelnen Substanzen und Probenahmemethoden sind in Abbildung 24 zusammengestellt.

Für 15 Substanzen wurde in keiner Probe eine Überschreitung der UQN-Werte festgestellt, für 13 Substanzen in mindestens einer ereignisgesteuerten Probe oder Schöpfprobe. In den Wochenmischproben wurden keine Überschreitungen der UQN-Werte festgestellt. Die UQN-Überschreitungen der anderen Probenahmemethoden betreffen in erster Linie landwirtschaftlich genutzte Herbizide, zudem das Insektizid Imidacloprid und die Fungizide

Fenpropimorph und Tebuconazol. Für Diflufenican und Imidacloprid lagen die MDL-Werte der eingesetzten Methode etwa um den Faktor drei über den UQN-Werten, so dass für diese Stoffe eine noch höhere Anzahl an Überschreitungen möglich ist.

Im Hinblick auf die RAK-Werte zeigen sich Überschreitungen vor allem bei Insektiziden, wie zum Beispiel Thiacloprid in zehn Proben, sowie in wenigen Fällen bei Herbiziden und Fungiziden. Während die akuten Qualitätskriterien (AQK) nur in jeweils einer Probe von einer Substanz überschritten werden, zeigen die chronischen Qualitätskriterien (CQK) Überschreitungen für Diclofenac in elf Proben, für mehrere Herbizide in einer bis fünf Proben sowie für Tebuconazol und die Neonicotinoide Imidacloprid und Thiacloprid. Insgesamt werden alle Qualitätswerte in den häufigsten Fällen in ereignisgesteuerten Proben, gefolgt von Schöpfproben überschritten.

Die sehr unterschiedlichen Ergebnisse im Hinblick auf die Überschreitung von Qualitätswerten für Fließgewässer spiegeln zum einen Datenlücken wieder (z.B. gibt es keinen UQN-Wert für Thiacloprid), zum anderen die unterschiedlichen Methoden und Datengrundlagen zur Ableitung solcher Werte, worauf jedoch im Rahmen dieses Berichts nicht detailliert eingegangen werden soll.

Überschreitungen der Qualitätswerte traten an allen untersuchten Standorten auf (Tabelle 7), am häufigsten am Standort Weitzschker Bach (313207). In den meisten Proben betrafen diese Überschreitungen eine oder zwei, selten drei Substanzen, in der ereignisgesteuerten Probe Weidenbach (312592) vom 18.04.2016 wurden jedoch insgesamt für elf Substanzen UQN-Werte, für sieben Substanzen RAK-Werte und für 10 Substanzen CQK-Werte überschritten.

Die Überschreitungen der Qualitätskriterien passen zum Teil zu den gemessenen TU-Werten in Tabelle 6. Neonicotinoide (Imidacloprid, Thiacloprid), wurden mit $TU > 4$ gemessen und zeigten auch bei den RAK-Werten und CQK-Werten Überschreitungen an. Konzentrationen für Tebuconazol und Herbizide (Mecoprop) wurden bei fast allen Qualitätskriterien überschritten. Für Clothianidin jedoch, für was die höchsten TU in der Querne und im Weidenbach gemessen wurde, konnten nur bei den RAK-Werten Überschreitungen ermittelt werden. Die RAK-Werte basieren insbesondere bei Insektizid-Wirkstoffen auch auf Effektkonzentrationen von aquatischen Invertebraten (*Daphnia magna*, Insekten) und können so die ähnlichen Ergebnisse erklären.

Tabelle 7: Anzahl der Proben mit einer oder mehr Überschreitungen von Qualitätswerten für Oberflächengewässer nach Probenahmemethode (nur UFZ) und Messstelle

	RAK			UQN			CQK		
	WOMI	EDS	Schöpf	WOMI	EDS	Schöpf	WOMI	EDS	Schöpf
Klaustalgraben (313670)	NA	1	2	NA	3	5	NA	1	0
Weidenbach (312592)	NA	1	1	NA	1	1	NA	1	1
Weitzschker Bach (313207)	NA	7	1	NA	6	2	NA	10	1
Weitzschker Bach (312593)	NA	1	0	NA	4	1	NA	4	0
Querne/Weida (N-00523)	NA	4	1	NA	3	2	NA	5	2
Kriebuschbach (N-00525)	2	NA	0	0	NA	0	3	NA	0

RAK = Regulatorisch akzeptable Konzentrations-Werte des UBA (Stand 2016)

UQN = Umweltqualitätsnorm

CQK = chronisches Qualitätskriterium des Schweizer Ökotoxenzentrums,

NA= nicht analysiert

WOMI = Wochenmischproben

EDS = Ereignisgesteuerte Proben

Schöpf = Schöpfproben

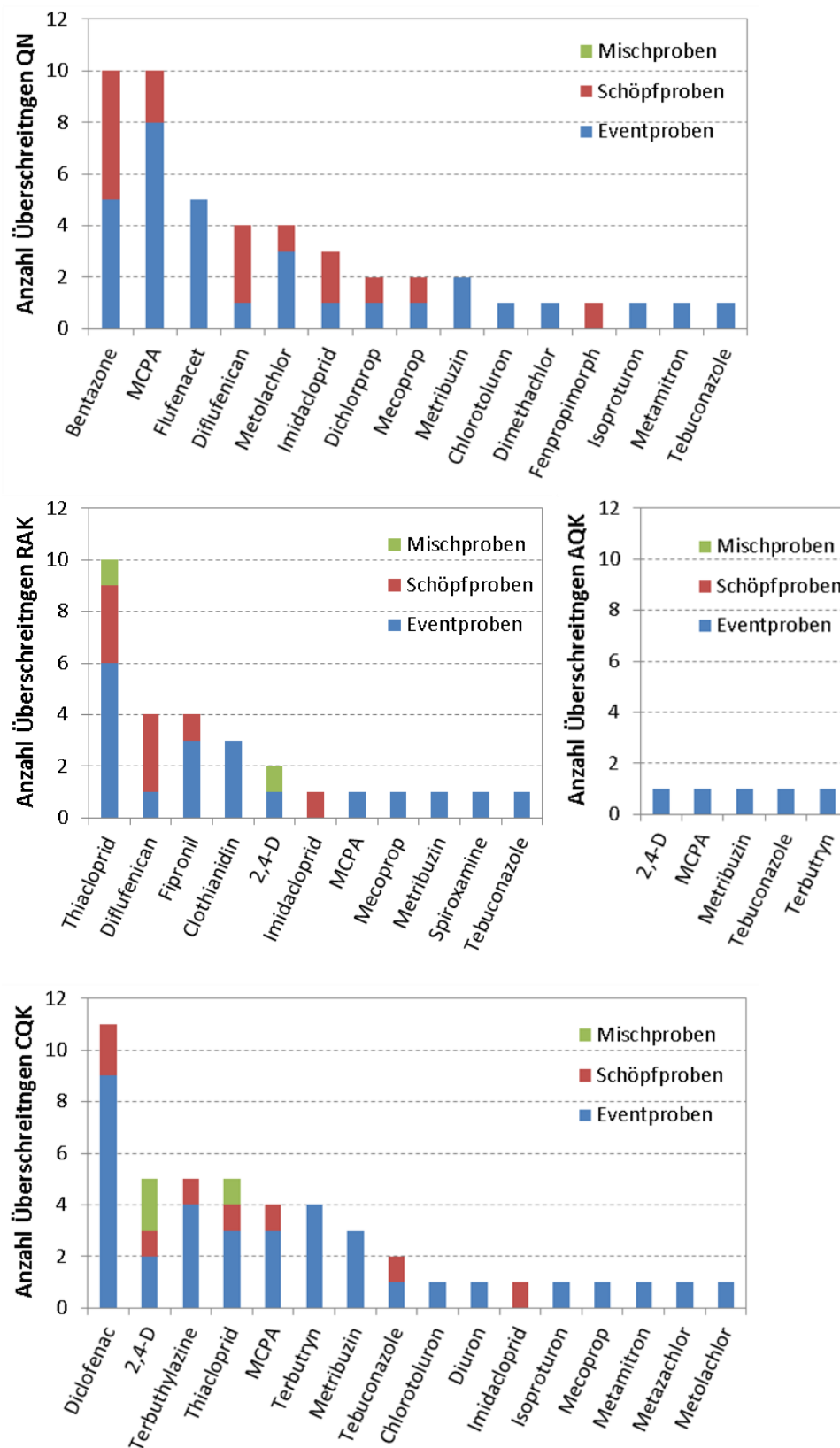


Abbildung 24: Anzahl der Überschreitungen der Umweltqualitätsnorm-Werte (UQN), der RAK-Werte (UBA 2016) und der akuten bzw. chronischen Qualitätskriterien des Schweizer Ökotoxenzentrums (AQK bzw. CQK)

Die Proben umfassen Wochenmischproben, Ereignisgesteuerte Proben (Eventproben) und Schöpfproben, welche am UFZ analysiert wurden.

4.7. Zusammenhang zwischen PSM-Exposition und ökologischen Effekten

4.7.1. $SPEAR_{pesticides}$

Der $SPEAR_{pesticides}$ -Indikator wurde für die elf Probestellen im März (vor Belastung), Mai und Juni (während der Belastung) berechnet. Auch nach der dritten MZB-Probenahme im Juni wurden noch PSM-Einträge detektiert (Abbildung 2), für den Zusammenhang zwischen Exposition und $SPEAR_{pesticides}$ haben wir jedoch lediglich die bis Anfang Juni gemessene PSM-Konzentrationen berücksichtigt, welche vor der MZB-Probenahme erfolgten und somit zeitlich zueinander passen. Für die Referenzstelle (N-00524) im Wald wurde dabei auch ohne chemischen Analysen ein TU-Wert von -4,5 (= keine Belastung) angenommen. Aus den Untersuchungen wird ein signifikanter Zusammenhang zwischen $SPEAR_{pesticides}$ und TU_{max} basierend auf ereignisgesteuerten Proben deutlich. Dieser Zusammenhang wurde an den Probestellen während oder kurz nach (MZB-Probenahme im Juni) einem Belastungsereignis beobachtet. Im Vergleich dazu konnte kein Zusammenhang zwischen TU_{max} aus Schöpfproben und $SPEAR_{pesticides}$ festgestellt werden (Abbildung 25). Der Zusammenhang auf Basis der ereignisgesteuerten Proben lässt sich damit erklären, dass ereignisgesteuerte Proben darauf ausgelegt sind, die ökologisch relevanten maximalen PSM-Konzentrationen im Gewässer zu erfassen. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Maximalkonzentrationen die MZB-Effekte besser erklären können, als die Konzentrationen aus den Schöpfproben.

Neben TU_{max} (basierend auf der Substanz mit dem höchsten TU-Wert) wurden auch Relationen zwischen TU_{Summe} (Summe aller TU-Werte in einer Mischung) und $SPEAR_{pesticides}$ untersucht. Da die Zusammenhänge ähnlich, jedoch zwischen TU_{max} und $SPEAR_{pesticides}$ leicht besser waren, wird hier nur TU_{max} dargestellt. Die Ähnlichkeit zwischen TU_{max} und TU_{Summe} kann durch die ökotoxikologische Dominanz weniger/ einzelner Wirkstoffkonzentrationen in einer Mischung verursacht werden.

Gleichermaßen wurde der Zusammenhang zwischen TU_{max} und $SPEAR_{pesticides}$ vor Belastung untersucht, um Hinweise auf Langzeiteffekte zu erfassen. Die $SPEAR_{pesticides}$ -Werte im März waren jedoch noch sehr niedrig und führten damit eher zu einer Verbesserung des $SPEAR_{pesticides}$ -Werts während bzw. nach der Belastung im Juni (Tabelle 8). Die niedrigen Werte im März können daran liegen, dass die Proben zu früh genommen wurden und so die einzelnen MZB-Populationen noch nicht gut entwickelt, bzw. vorhanden waren. Existierende Langzeiteffekte vor Belastungen sind jedoch aus anderen Freilandstudien bekannt (Liess und von der Ohe 2005; Orlinskiy et al. 2015) und resultieren (i) aus langen Generationszeiten oder (ii) verzögerter Wiedererholung unter biotischen sowie abiotischen Stressbedingungen sensibler Arten (Knillmann et al. 2012, Liess und Foit 2010). Diese Faktoren verhindern, dass sich geschädigte Fließgewässertaxa innerhalb von einem Jahr oder wenigen Monaten erholen können.

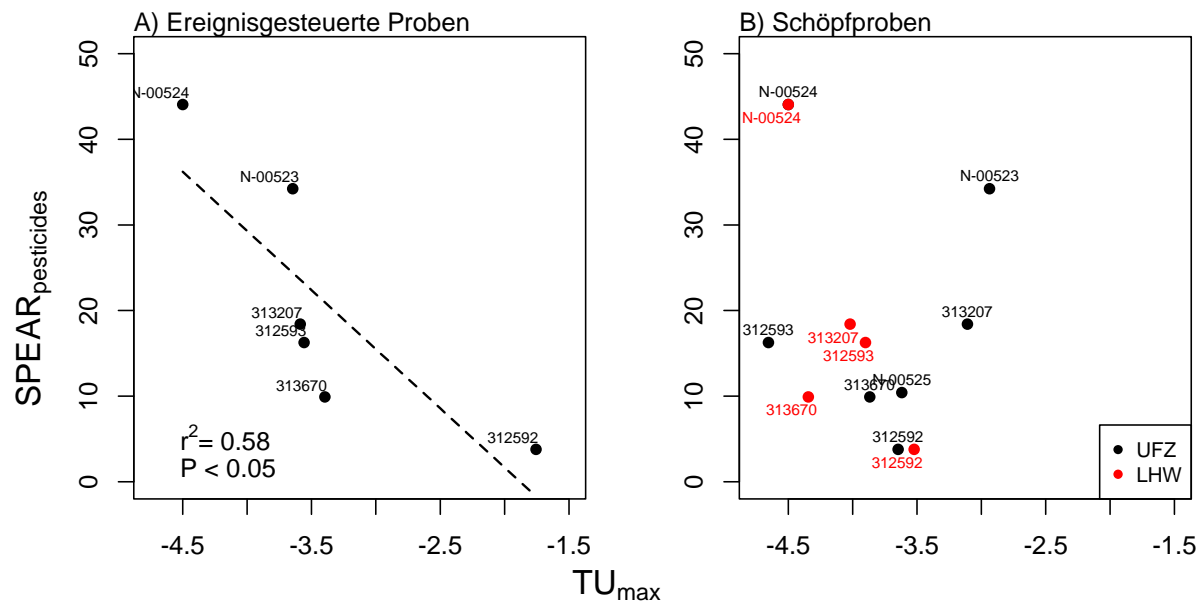


Abbildung 25: Zusammenhang zwischen dem Indikator $\text{SPEAR}_{\text{pesticides}}$ und der gemessenen Belastung als TU_{max} auf Basis von ereignisgesteuerten Proben (A) und Schöpfproben (B) für die Messkampagne Querne/Weida

Für die Bestimmung von TU_{max} wurden PSM-Konzentrationen bis Anfang Juni erfasst und mit dem $\text{SPEAR}_{\text{pesticides}}$ -Wert von Mitte Juni korreliert. Messstellennummern wurden über dem Messpunkt vermerkt. Für die signifikante Regressionsanalyse ist die Regressionsgerade, r^2 und der p-Wert angegeben.

Tabelle 8: Berechnete $\text{SPEAR}_{\text{pesticides}}$ -Werte für die drei MZB-Aufnahmen im März, Mai und Juni 2016 an den elf untersuchten Messstellen

Gewässer	Messstelle	Datum	$\text{SPEAR}_{\text{pesticides}}$
Klaustalgraben	313668	04.03.16	0,00
Klaustalgraben	313668	03.05.16	0,00
Klaustalgraben	313668	09.06.16	0,00
Klaustalgraben	313670	04.03.16	5,93
Klaustalgraben	313670	03.05.16	12,97
Klaustalgraben	313670	09.06.16	9,91
Kriebuschbach	N-00525	04.03.16	20,00
Kriebuschbach	N-00525	04.05.16	18,30
Kriebuschbach	N-00525	10.06.16	10,41
Querne / Weida	N-00523	08.03.16	21,43
Querne / Weida	N-00523	03.05.16	17,27
Querne / Weida	N-00523	09.06.16	34,23
Querne / Weida (Referenzstelle)	N-00524	04.03.16	48,72
Querne / Weida (Referenzstelle)	N-00524	04.05.16	51,96
Querne / Weida (Referenzstelle)	N-00524	10.06.16	44,07
Querne / Weida	313650	04.03.16	8,88
Querne / Weida	313650	04.05.16	17,01

Gewässer	Messstelle	Datum	SPEAR _{pesticides}
Querne / Weida	313650	10.06.16	17,56
Querne/Weida	310660	04.03.16	8,11
Querne/Weida	310660	04.05.16	15,21
Querne/Weida	310660	10.06.16	28,22
Weidenbach	313598	08.03.16	0,00
Weidenbach	313598	03.05.16	12,42
Weidenbach	313598	09.06.16	10,69
Weidenbach	312592	08.03.16	0,00
Weidenbach	312592	03.05.16	4,39
Weidenbach	312592	09.06.16	3,78
Weitzschker Bach	312593	08.03.16	11,31
Weitzschker Bach	312593	03.05.16	19,89
Weitzschker Bach	312593	09.06.16	16,27
Weitzschker Bach	313207	09.03.16	3,57
Weitzschker Bach	313207	02.05.16	19,75
Weitzschker Bach	313207	09.06.16	18,41

4.7.2. Allgemeine Degradation und andere Indizes

Neben dem Indikator SPEAR_{pesticides} wurden über die ASTERICS-Software weitere Effekt-Indikatoren berechnet, um mögliche Interkorrelationen mit SPEAR_{pesticides} und der PSM-Exposition zu erfassen. Die zusätzlich ausgewerteten Indikatoren umfassen den Deutschen Faunaindex (DFI), EPT [%], Rheoindex, Epirhithral [%], SI für Sauerstoffzehrung und den Score für allgemeine Degradation (AD). Die Einzelergebnisse zu den Indikatoren wurden zusammen mit den anderen Messdaten als Excel-Tabelle dem LHW übergeben.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Indikator SPEAR_{pesticides} auch signifikant mit den anderen biologischen Indikatoren zusammenhängt (Tabelle 9). Zusätzlich wurden signifikante Korrelationen zwischen den verschiedenen Indikatoren (Tabelle 9) identifiziert. Im Vergleich dazu wurden jedoch bis auf den SI keine signifikanten Zusammenhänge zwischen den oben genannten Indizes und der gemessenen PSM-Exposition gefunden (Tabelle 10). Die Zusammenhänge zwischen den Indikatoren und SI mit TU_{max} können daher resultieren, dass viele Stressoren aus dem Siedlungsbereich und der Landwirtschaft (Beispiel Nährstoffe, Verschlechterung der Strukturgüte, PSM, Abwassereinträge) gleichzeitig auftreten und somit interkorreliert sind. Zudem scheint der SI auch auf PSM-Belastung zu reagieren.

Entsprechend empfehlen wir in zukünftigen Untersuchungen die Spezifität des SI zu identifizieren, da dieser Index offensichtlich neben der Saprobie auch von der im Gewässer vorhandenen PSM-Toxizität beeinflusst wird.

Die relativ geringe Probenanzahl von sechs, bzw. elf Messstellen ermöglicht an dieser Stelle keine genauere Interpretation der Interkorrelationen und müsste mit weiteren chemisch-biologischen Daten sowie Sauerstoffminimalwerten für den SI ergänzend untersucht werden.

Tabelle 9: Korrelationsmatrix von SPEAR_{pesticides} und den verschiedenen ökologischen Indizes auf der Basis von allen MZB-Probenahmen in März, Mai und Juni 2016

	SPEAR	DFI	Epirhithral [%]	Rheoindex	EPT [%]	AD	SI
SPEAR	1,00	0,81	0,15	0,31	0,83	0,73	-0,68
DFI	0,81	1,00	0,11	0,40	0,78	0,78	-0,75
Epirhithral [%]	0,15	0,11	1,00	-0,07	0,13	0,36	-0,10
Rheoindex	0,31	0,40	-0,07	1,00	0,40	0,55	-0,52
EPT [%]	0,83	0,78	0,13	0,40	1,00	0,71	-0,71
AD	0,73	0,78	0,36	0,55	0,71	1,00	-0,53
Saprobienindex	-0,68	-0,75	-0,10	-0,52	-0,71	-0,53	1,00

Tabelle 10: Ergebnis der linearen Regressionen zwischen TU_{max} (ereignisgesteuerte Proben März bis Anfang Juni) und den ökologischen Indizes im Juni

Indikator	TU_{max} (R²)
DFI	N.S.
Epirhithral [%]	N.S.
Rheoindex	N.S.
EPT [%]	N.S.
Score AD	N.S.
Saprobienindex	0,68 *
SPEAR _{pesticides}	0,58 *

N.S. = nicht signifikant

* = P < 0,05

4.7.3. Strukturgüte und andere Abiotikparameter

Hinsichtlich der Strukturgüte wurde nach dem LAWA-Verfahren für alle Messstellen die gleiche Gesamtstrukturgüte von Klasse 6 angegeben. Klasse 6 steht dabei für „sehr stark veränderte“ Gewässerstrukturen, wie zum Beispiel durch Eingriffe in den Gewässerverlauf, Uferverbau oder stark veränderte Landnutzung im Auebereich (LAWA 1999).

Daher stellt die Gewässerstruktur einen zusätzlichen Stressfaktor für die MZB-Gemeinschaften an allen Probestellen dar (Bunzel et al. 2014). Es können jedoch keine Interaktionen mit der PSM-Belastung oder den Effekt-Indikatoren ausgewertet werden, da alle Probestellen nach der LAWA-Einteilung die gleiche Gewässerstrukturgüte aufzeigen. Hinsichtlich der gemessenen abiotischen Parameter pH-Wert, Leitfähigkeit, Sauerstoffgehalt und Temperatur wurden hingegen für die sechs ökologisch-chemisch untersuchten Stellen deutliche Unterschiede gemessen (Abbildung 26). Besonders die Stelle am Weidenbach

(312592) zeigte im Vergleich zu den anderen Messstellen geringe Sauerstoffgehalte, niedrige pH-Werte und eine erhöhte Leitfähigkeit im Untersuchungszeitraum. An der Weidenbach-Messstelle wurden ebenfalls die niedrigsten $\text{SPEAR}_{\text{pesticides}}$ -Werte gemessen. Davon abgesehen konnten jedoch keine signifikanten Zusammenhänge zwischen den abiotischen Messwerten und dem Indikator $\text{SPEAR}_{\text{pesticide}}$ ermittelt werden.

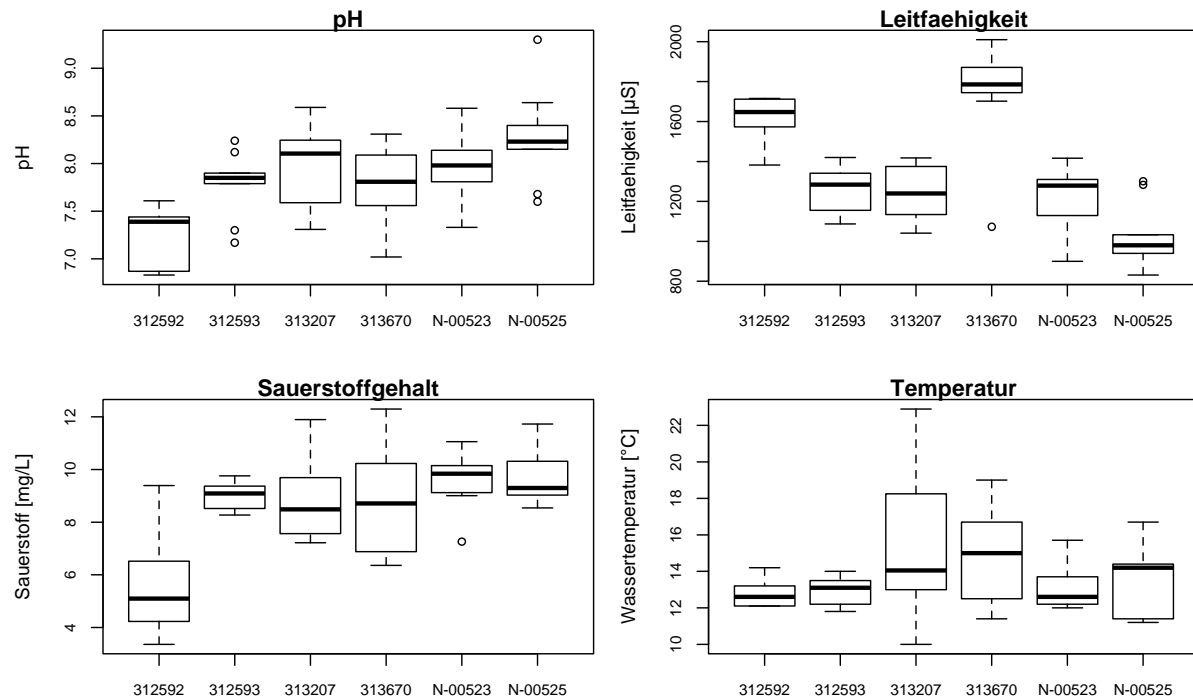


Abbildung 26: Darstellung der gemessenen Parameter pH, Leitfähigkeit, Sauerstoffgehalt und Temperatur für alle Stellen bis auf die Referenzstelle (N-00524, keine Daten)

Die Werte wurden über alle Messzeitpunkte pro Messstelle gemittelt dargestellt.

4.7.4. Landnutzung

$\text{SPEAR}_{\text{pesticides}}$ wurde auch auf eine Abhängigkeit von dem Anteil an Ackerland oder Siedlungsfläche analysiert. Während kein Einfluss der Siedlungsfläche auf $\text{SPEAR}_{\text{pesticides}}$ zu beobachten war, so ist der Zusammenhang zwischen $\text{SPEAR}_{\text{pesticides}}$ und dem Anteil an Ackerland im Oberlauf sehr signifikant (Abbildung 27).

Zusätzlich wurde untersucht, ob signifikante Zusammenhänge zwischen der Landnutzung und den Indikatoren DFI, EPT [%], SI sowie dem Score für allgemeine Degradation (AD) beobachtet werden können. Für den Flächenanteil an Siedlung und den Indizes wurde kein Zusammenhang detektiert. Bezüglich des Anteils an Ackerland konnte ein signifikanter Zusammenhang mit dem Anteil an EPT-Arten und dem SI nachgewiesen werden (Abbildung 27). Beide Zusammenhänge sind jedoch schwächer als die Abhängigkeit des $\text{SPEAR}_{\text{pesticides}}$ -Indikators vom Anteil an Ackerland. Zudem deutet der Zusammenhang zwischen dem Anteil

an Ackerland und AD darauf hin, dass die AD auch durch eine PSM-belastung hervorgerufen sein kann. Für zukünftige Arbeiten wäre es daher interessant, die genauen Parameter zu identifizieren, welche eine ökologische Degradation letztendlich verursachen.

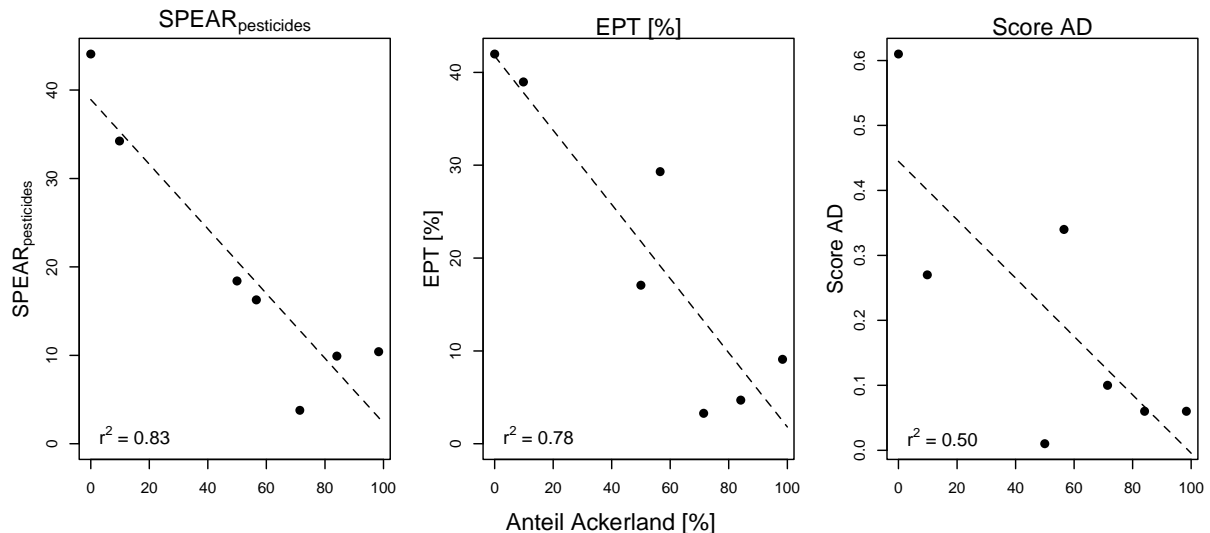


Abbildung 27: Zusammenhang zwischen dem Indikator SPEAR_{pesticides}, EPT [%], Score für Allgemeine Degradation (AD) und dem Anteil an Ackerland

Für die signifikanten Regressionsanalysen ist die Regressionsgerade und R^2 angegeben.

5. Schlussfolgerungen und Handlungsempfehlungen

Der Vergleich der Probenahmemethoden zeigt deutliche Unterschiede hinsichtlich der Positivbefunde und der Konzentrationsmessbereiche für alle PSM-Wirkstoffe, aber auch für einzelne Wirkstoffgruppen. Für die ereignisgesteuerten Proben konnten in den meisten Fällen (vier von fünf Messstellen mit Abflussereignissen) die höchsten Positivbefunde sowie die höchsten Konzentrationen an PSM-Wirkstoffen nachgewiesen werden. Zudem war der Zusammenhang zwischen SPEAR_{pesticides} und der PSM-Exposition basierend auf den ereignisgesteuerten Proben signifikant ($r^2 = 0.58$), der Zusammenhang mit den Schöpfproben nicht. Daraus lässt sich ableiten, dass die Konzentrationsspitzen vorrangig den ökologischen Effekt in den untersuchten Gewässern erklären können und somit verstärkt für eine ökologische Bewertung von Gewässern herangezogen werden sollten. Auch Passivsammler sind trotz der Unsicherheiten bei der Umrechnung von Wasserkonzentrationen geeignet, um mittlere Expositionen abzuschätzen. Jedoch sind auch substanzspezifische Unterschiede zu kontinuierlicher Beprobung mit automatischen Sammlern möglich.

Aus ökotoxikologischer Sicht wurden insbesondere Insektizide (Neonicotinoide, Pirimicarb) in Konzentrationen gemessen, welche negative Effekte auf die Struktur und Diversität der Invertebratengemeinschaften haben. Auch das Fungizid Carbendazim wurde an mehreren

Messstellen detektiert, jedoch mit geringeren TU-Werten als die Insektizide.

Ökotoxikologisch relevante Herbizidkonzentrationen hinsichtlich der Makroinvertebraten wurden im Vergleich nur am Weidenbach gefunden. Anhand der Daten konnte nicht eindeutig geklärt werden, in welchem Umfang der PSM-Einsatz in Haus- und Kleingärten bzw. der Einsatz von Biozidprodukten zur Exposition und den ökologischen Effekten beiträgt. Das Auftreten des nur noch in Biozidprodukten zugelassenen Fungizids Carbendazim zeigt aber, dass auch Einträge aus dem Siedlungsbereich (durch Oberflächenabfluss oder Abwasser) berücksichtigt werden müssen. Hier sind weitere Untersuchungen zu den Eintragswegen von Substanzen aus dem Siedlungsbereich notwendig, die jedoch eine detaillierte, ortsspezifische Erfassung der Eintragswege (Oberflächenabfluss, Kleinkläranlagen, undichte Kanalsysteme, Direkteinleiter) einschließen müssen.

Die ökologische Gewässergüte im Querne/Weida-Einzugsgebiet lässt sich aufgrund des SPEAR_{pesticides}-Indikators als sehr gut (Referenzstelle) bis schlecht (Weidenbach, Klaustalgraben) einordnen. Trotz des geringen Probestellenumfangs konnte für den eigenschaftsbasierten Indikator SPEAR_{pesticides} ein deutlicher Zusammenhang mit der PSM-Exposition und dem Anteil an Ackerland nachgewiesen werden. Zwar wurden auch Interkorrelationen zwischen SPEAR_{pesticides} und anderen biologischen Effektindizes festgestellt, jedoch konnte bis auf den Saprobienindex (SI) kein signifikanter Zusammenhang mit der PSM-Exposition auf Basis der ereignisgesteuerten Proben detektiert werden. Die Korrelation von SPEAR_{pesticides} und SI kann durch das gemeinsame Auftreten von Stressoren (PSM-Belastung, Sauerstoffzehrung) hervorgerufen werden. Weiterhin scheint der Saprobienindex durch die PSM-Belastung im Gewässer beeinflusst zu werden. Diese Kreuzempfindlichkeit sollte Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein.

Es konnte mit der Studie gezeigt werden, dass die beobachteten ökologischen Effekte mit der PSM-Exposition zusammenhängen und eintragsvermindernde Maßnahmen die chemische und ökologische Gewässergüte langfristig verbessern könnten (Verminderung von Abwassereinfluss oder Einträgen aus der Landwirtschaft). Weitere Maßnahmen, welche bereits zur Umsetzung der EU-Richtlinie 2009/128/EC diskutiert werden, können auf eine Reduktion der PSM-Anwendungen spezifischer Wirkstoffe oder PSM allgemein, sowie die Förderung nicht-chemischer Alternativen zum Pflanzenschutz abzielen.

Die Ergebnisse der ergänzenden Untersuchungen im Querne/Weida-Einzugsgebiet stellen letztendlich auch eine wertvolle Datengrundlage für andere Projekte, wie zum Beispiel Vorhaben zur Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von PSM, dar. Eine Teilstudie befasst sich dabei im Auftrag des Umweltbundesamtes mit der Konzeption eines repräsentativen Monitorings zur Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft, wobei unter anderem über das UFZ die Daten der vorliegenden Studie einfließen werden.

6. Referenzen

- Beketov, M.A., Foit, K., Schäfer, R.B., Schriever, C.A., Sacchi, A., Capri, E., Biggs, J., Wells, C., Liess, M. (2009) SPEAR indicates pesticide effects in streams - Comparative use of species- and family-level biomonitoring data. *Environmental Pollution* 157, 1841-1848.
- Buerge, I. J., T. Poiger, M. D. Müller and H.-R. Buser (2003). "Caffeine, an Anthropogenic Marker for Wastewater Contamination of Surface Waters." *Environmental Science & Technology* **37**(4): 691-700.
- Bunzel, K., Liess, M., Kattwinkel, M. (2014) Landscape parameters driving aquatic pesticide exposure and effects. *Environmental Pollution* 186, 90-97
- de la Cal, A., Kuster, M., de Alda, M.L., Eljarrat, E., Barceló, D. (2008) Evaluation of the aquatic passive sampler Chemcatcher for the monitoring of highly hydrophobic compounds in water. *Talanta* 76, 327-332.
- Deutsches Institut für Normung (2010) Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Allgemeine Angaben (Gruppe A) - Teil 15: Probenahme aus Fließgewässern. Beuth Verlag, Berlin.
- Escher, B.I., Lawrence, M., Macova, M., Mueller, J.F., Poussade, Y., Robillot, C., Roux, A., Gernjak, W. (2011) Evaluation of Contaminant Removal of Reverse Osmosis and Advanced Oxidation in Full-Scale Operation by Combining Passive Sampling with Chemical Analysis and Bioanalytical Tools. *Environmental Science & Technology* 45, 5387-5394.
- Europäische Kommission (2000) RICHTLINIE 2000/60/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik
- Heyer, W., (2015) PBSM-Wirkstofffranking Sachsen-Anhalt. Privates Institut für nachhaltige Landwirtschaft GmbH.
- Kingston, J.K., Greenwood, R., Mills, G.A., Morrison, G.M., Persson, L.B. (2000) Development of a novel passive sampling system for the time-averaged measurement of a range of organic pollutants in aquatic environments. *Journal of Environmental Monitoring* 2, 487-495.
- Knillmann, S., Stampfli, N.C., Noskov, Y.A., Beketov, M.A., Liess, M. (2012) Interspecific competition delays recovery of *Daphnia* spp. populations from pesticide stress. *Ecotoxicology* 21, 1039-1049.
- LAWA, Wasser, L. (1999) Gewässerstrukturgütekartierung in der Bundesrepublik Deutschland, Verfahren für kleine und mittelgroße Fließgewässer.

- LHW, L.f.H.u.W.S.-A., (2015) Fortschreibung des Konzeptes zum Umgang mit Schadstoffen im Grundwasser und Oberflächenwasser in Sachsen-Anhalt aus diffusen und Punktquellen (2015 – 2021).
- Liess, M., von der Ohe, P.C. (2005) Analyzing effects of pesticides on invertebrate communities in streams. *Environmental Toxicology and Chemistry* 24, 954-965.
- Liess, M., Schäfer, R.B., Schriever, C.A. (2008) The footprint of pesticide stress in communities - species traits reveal community effects of toxicants. *Science of the Total Environment* 406, 484-490.
- Liess, M., Beketov, M. (2011) Traits and stress - keys to identify community effects at low toxicant level. *Ecotoxicology* 20, 1328-1340.
- Liess, M., Schulz, R., Berenzen, N., Nanko-Drees, J., Wogram, J., (2001) Pesticide contamination and macroinvertebrate communities in running waters in agricultural areas, UBA Texte 65. Umweltbundesamt, Berlin, p. 227.
- Liess, M., Foit, K. (2010) Intraspecific competition delays recovery of population structure. *Aquatic Toxicology* 97, 15-22.
- Mauch, E., Schmedtje, U., Maetze, A. & Fischer, F. (2003) Taxaliste der Gewässerorganismen Deutschlands. Informationsberichte des Bayerischen Landesamtes für Wasserwirtschaft 01/03.388 S.
- Meier, C., Haase, P., Rolaufts, P., Schindehütte, K., Schöll, F., Sundermann, A., Hering, D., (2006) Methodisches Handbuch Fließgewässerbewertung: Handbuch zur Untersuchung und Bewertung von Fließgewässern auf der Basis des Makrozoobenthos vor dem Hintergrund der EG-Wasserrahmenrichtlinie.
- Morrissey, C.A., Mineau, P., Devries, J.H., Sanchez-Bayo, F., Liess, M., Cavallaro, M.C., Liber, K. (2015) Neonicotinoid contamination of global surface waters and associated risk to aquatic invertebrates: A review. *Environment International* 74, 291-303.
- Münze, R., Orlinskiy, P., Gunold, R., Paschke, A., Kaske, O., Beketov, M.A., Hundt, M., Bauer, C., Schüürmann, G., Möder, M., Liess, M. (2015) Pesticide impact on aquatic invertebrates identified with Chemcatcher® passive samplers and the SPEAR pesticides index. *Science of The Total Environment* 537, 69-80.
- Münze, R., Hannemann, C., Orlinskiy, P., Gunold, R., Paschke, A., Foit, K., Becker, J., Kaske, O., Paulsson, E., Peterson, M., Jernstedt, H., Kreuger, J., Schüürmann, G., Liess, M., (in Press) Point source pollution by pesticides affects the structure and functional role of stream macroinvertebrate communities. *Science of the Total Environment*.
- O'Brien, D., Chiswell, B., Mueller, J.F. (2009) A novel method for the in situ calibration of flow effects on a phosphate passive sampler. *Journal of Environmental Monitoring* 11, 212-219.

- O'Brien, D., Bartkow, M., Mueller, J.F. (2011) Determination of deployment specific chemical uptake rates for SDB-RPD Empore disk using a passive flow monitor (PFM). *Chemosphere* 83, 1290-1295.
- Ockleford, C. D. (2013) Guidance on tiered risk assessment for plant protection products for aquatic organisms in edge-of-field surface waters. *EFSA Journal*, 11(7).
- Orlinskiy, P., Münze, R., Beketov, M., Gunold, R., Paschke, A., Knillmann, S., Liess, M. (2015) Forested headwaters mitigate pesticide effects on macroinvertebrate communities in streams: Mechanisms and quantification. *Science of The Total Environment* 524–525, 115-123.
- Persson, L.B., Morrison, G.M., Friemann, J.U., Kingston, J., Mills, G., Greenwood, R. (2001) Diffusional behaviour of metals in a passive sampling system for monitoring aquatic pollution. *Journal of Environmental Monitoring* 3, 639-645.
- Peterson D.R. (1994) Calculating the aquatic toxicity of hydrocarbon mixtures. *Chemosphere* 29:2493–2506.
- Reichenberger, S., Bach, M., Skitschak, A., Frede, H.G. (2007) Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground- and surface water and their effectiveness; A review. *Science of the Total Environment* 384, 1-35.
- 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. *Environmental Science & Technology* 46, 5134-5142.
- Scheurer, M., H. J. Brauch and F. T. Lange (2009) Analysis and occurrence of seven artificial sweeteners in German waste water and surface water and in soil aquifer treatment (SAT). *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **394**(6): 1585-1594.
- Schulz, R., Peall, S.K.C., Dabrowski, J.M., Reinecke, A.J. (2001) Current-use insecticides, phosphates and suspended solids in the Lourens River, Western Cape, during the first rainfall event of the wet season. *Water SA* 27, 65-70.
- Stephens, B.S., Kapernick, A., Mueller, J., Eaglesham, G. (2005) Aquatic passive sampling of herbicides on naked particle loaded membranes: Accelerated measurement and empirical estimation of kinetic parameters. *Environmental Science and Technology* 39, 8891-8897.
- Thurman, E.M., Snively, K. (2000) Advances in solid-phase extraction disks for environmental chemistry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 19, 18-26.
- UBA-RAK-Liste (Stand 15.11.2016) und Erläuterungen zur RAK-Liste. <https://webetox.uba.de/webETOX/index.do> (Abfragedatum 27.02.2017).

- Vrana, B., Mills, G., Greenwood, R., Knutsson, J., Svensson, K., Morrison, G. (2005) Performance optimisation of a passive sampler for monitoring hydrophobic organic pollutants in water. *Journal of Environmental Monitoring* 7, 612-620.
- Wurbs, D., (2005) Vergleichende Untersuchungen zu den Folgewirkungen von Klima-und Landnutzungsänderungen auf den Wasserhaushalt in Flusseinzugsgebieten. ULB Sachsen-Anhalt.

7. Tabellarische Anhänge

Tabelle 11: Probestellen und Zeitpunkt der Entnahme der UFZ-Schöpfproben

Messstellennummer	Gewässer	Datum
313670	Klaustalgraben	18.04.2016
		18.05.2016
		25.05.2016
		14.06.2016
		22.06.2016
312592	Weidenbach	18.04.2016
313207	Weitzschker Bach	18.04.2016
		03.05.2016
		03.05.2016
		18.05.2016
		25.05.2016
		01.06.2016
		22.06.2016
312593	Weitzschker Bach	18.04.2016
		25.05.2016
		01.06.2016
		14.06.2016
		22.06.2016
N-00525	Kriebuschbach	18.04.2016
N-00523	Querne/Weida	18.04.2016
		03.05.2016
		25.05.2016
		01.06.2016
		14.06.2016
		22.06.2016

Tabelle 12: Probestellen und Zeitpunkt der Entnahme der ereignisgesteuerten Proben sowie Installationshöhe über Normalwasserpegel der entnommenen Flasche

Bei jeder Entnahme wurden wieder neue Flaschen ausgebracht.

Messstelle	Gewässer	Datum	Flaschen- höhe	Niederschlags- ereignis
312592	Weidenbach	18.04.2016	5 cm	15.-17.04.2016
313670	Klaustalgraben	18.04.2016	5 cm	15.-17.04.2016
313207	Weitzschker Bach	18.04.2016	5 cm	15.-17.04.2016
313207	Weitzschker Bach	18.04.2016	15 cm	15.-17.04.2016
312593	Weitzschker Bach	18.04.2016	5 cm	15.-17.04.2016
N-00523	Querne/Weida	18.04.2016	5 cm	15.-17.04.2016
313207	Weitzschker Bach	03.05.2016	5 cm	24.-28.4.2016/ 03.05.2016
N-00523	Querne/Weida	03.05.2016	5 cm	24.-28.4.2016/ 03.05.2016
313207	Weitzschker Bach	18.05.2016	5 cm	14.-16.5.2016
313670	Klaustalgraben	18.05.2016	5 cm	14.-16.5.2016
313207	Weitzschker Bach	25.05.2016	5 cm	22.-24.5.2016
313207	Weitzschker Bach	25.05.2016	15 cm	22.-24.5.2016
313670	Klaustalgraben	25.05.2016	5 cm	22.-24.5.2016
312593	Weitzschker Bach	25.05.2016	5 cm	22.-24.5.2016
N-00523	Querne/Weida	25.05.2016	5 cm	22.-24.5.2016
313207	Weitzschker Bach	01.06.2016	5 cm	27.-29.5.2016
313207	Weitzschker Bach	01.06.2016	15 cm	27.-29.5.2016
312593	Weitzschker Bach	01.06.2016	5 cm	27.-29.5.2016
N-00523	Querne/Weida	01.06.2016	5 cm	27.-29.5.2016
312593	Weitzschker Bach	14.06.2016	5 cm	12.-14.6.2016
N-00523	Querne/Weida	14.06.2016	5 cm	12.-14.6.2016
313670	Klaustalgraben	14.06.2016	5 cm	12.-14.6.2016
313670	Klaustalgraben	14.06.2016	15 cm	12.-14.6.2016
312593	Weitzschker Bach	22.06.2016	5 cm	17.-21.6.2016
N-00523	Querne/Weida	22.06.2016	5 cm	17.-21.6.2016
313207	Weitzschker Bach	22.06.2016	5 cm	17.-21.6.2016
313207	Weitzschker Bach	22.06.2016	15 cm	17.-21.6.2016
313670	Klaustalgraben	22.06.2016	5 cm	17.-21.6.2016

Tabelle 13: Zeitpunkte der Chemcatcher-Probenahme und Expositionszeit im Gewässer

Proben-Nummer	Messstelle	Gewässer	Ausbringung	Einholung	Expositionszeit [h]	Bemerkung
Cc 1	N-00525	Kriebusch-bach	04.04.2016 11:00	18.04.2016 13:00	338	
Cc 2			04.04.2016 11:00	18.04.2016 13:00	338	
Cc 3			04.04.2016 11:00	18.04.2016 13:00	338	
Cc 4						Trip blank
Cc 5	N-00523	Querne/ Weida, Pegelhaus				Trip blank
Cc 6			04.04.2016 16:00	18.04.2016 16:00	336	
Cc 7			04.04.2016 16:00	18.04.2016 16:00	336	
Cc 8			04.04.2016 16:00	18.04.2016 16:00	336	
Cc 25		-				Fabrication Blank
Cc 26		-				Fabrication Blank
Cc 43	N-00525	Kriebusch-bach	18.04.2016 13:00	03.05.2016 12:00	359	
Cc 44			18.04.2016 13:00	03.05.2016 12:00	359	
Cc 45						Trip blank
Cc 46			18.04.2016 13:00	03.05.2016 12:00	359	
Cc 47	N-00523	Querne/ Weida, Pegelhaus				Trip blank
Cc 48			18.04.2016 16:00	03.05.2016 16:30	361	
Cc 49			18.04.2016 16:00	03.05.2016 16:30	361	
Cc 50			18.04.2016 16:00	03.05.2016 16:30	361	
Cc 51		-				Fabrication Blank
Cc 52		-				Fabrication Blank
Cc 69	N-00525	Kriebusch-bach	03.05.2016 12:00	18.05.2016 12:25	360	
Cc 70						Trip blank
Cc 71			03.05.2016 12:00	18.05.2016 12:25	360	
Cc 72			03.05.2016 12:00	18.05.2016 12:25	360	
Cc 73	N-00523	Querne/Wei da, Pegelhaus	03.05.2016 16:30	18.05.2016 17:05	361	
Cc 74						Trip blank
Cc 75						
Cc 76						
Cc 93	N-00525	Kriebusch-bach	18.05.2016 12:25	01.06.2016 16:00	340	
Cc 94			18.05.2016 12:25	01.06.2016 16:00	340	
Cc 95			18.05.2016 12:25	01.06.2016 16:00	340	
Cc 96						Trip blank
Cc 97	N-00523	Querne/ Weida, Pegelhaus	18.05.2016 17:05	01.06.2016 12:00	331	
Cc 98			18.05.2016 17:05	01.06.2016 12:00	331	
Cc 99						Trip blank
Cc 100			18.05.2016 17:05	01.06.2016 12:00	331	
Cc 101		-				Fabrication

Proben-Nummer	Messstelle	Gewässer	Ausbringung	Einholung	Expositionszeit [h]	Bemerkung
						Blank
Cc 102	N-00525	Kriebusch-bach	01.06.2016 16:00	14.06.2016 11:50	308	
Cc 103			01.06.2016 16:00	14.06.2016 11:50	308	
Cc 104						Trip blank
Cc 105			01.06.2016 16:00	14.06.2016 11:50	308	
Cc 106	N-00523	Querne/ Weida, Pegelhaus	01.06.2016 12:00	14.06.2016 10:32	311	
Cc 107			01.06.2016 12:00	14.06.2016 10:32	311	
Cc 108						Trip blank
Cc 109			01.06.2016 12:00	14.06.2016 10:32	311	
Cc 128	N-00525	Kriebusch-bach	14.06.2016 11:50	28.06.2016 15:30	337	
Cc 129			14.06.2016 11:50	28.06.2016 15:30	337	
Cc 130			14.06.2016 11:50	28.06.2016 15:30	337	
Cc 131						Trip blank
Cc 132	N-00523	Querne/Wei da, Pegelhaus	14.06.2016 10:32	28.06.2016 12:30	338	
Cc 133			14.06.2016 10:32	28.06.2016 12:30	338	
Cc 134						Trip blank
Cc 135			14.06.2016 10:32	28.06.2016 12:30	338	

Tabelle 14: Überblick über alle gemessenen Stoffe, Anwendungsbereich, Nachweisgrenzen und Qualitätskriterien

Substanz	Klasse ¹⁾	Quelle ²⁾	log <i>K</i> _{OW} ³⁾	log <i>D</i> _{OW} pH 8 ³⁾	MDL Wasser [ng/l] ⁴⁾	MDL Chemcatcher [ng/l] ⁵⁾	UQN [ng/l] ⁶⁾	UBA RAK [ng/l] ⁶⁾	AQK [ng/l] ⁶⁾	CQK [ng/l] ⁶⁾	<i>LC</i> ₅₀ <i>D.magna</i> [ng/L]
1,2-Benzisothiazolinone	F	Dual	1.41	1.41	14	2					4.40E+06
2,4-Dichlorophenoxyacetic acid	H	Dual	2.84	-0.72	3	0.2		1100	1300	200	6.54E+07
2-Hydroxy-Atrazine	H-TP	AW	-0.74	-1.22	2	0.5					
2-Hydroxycarbamazepine	P-TP	Abw.	2.01	2.00	2	0.1					
3,5,6-Trichloro-2-pyridinol	I-TP	Dual	0.96	-1.01	1.7	0.1					1.04E+07
4-/5-Methylbenzotriazole	Sonst.	Abw.	1.77	1.66	1.2	0.2			425000	20000	
Acetamidrid	I	Dual	1.06	1.06	1.5	0.1		240			2.09E+04
Acetyl-sulfamethoxazole	P-TP	Abw.	1.06	-0.65	4.5	0.1					
Ametryn	H	AW	3.04	3.04	1.5	0.1					3.40E+07
Atrazine	H	AW	2.66	2.66	2	0.1					3.73E+07
Azoxystrobin	F	Dual	3.54	3.54	1	0		550	550	200	2.50E+07
Bentazone	H	LW	2.04	0.04	2	0.1	100	535000	470000	270000	1.25E+08
Benzotriazole	Sonst.	Abw.	1.48	1.33	3	0.5			158000	19000	
Bifenox free acid	H-TP	LW	4.57	1.43	5	0.1					
Boscalid	F	LW	4.69	4.69	1.5	0.1		12500	11600	11600	5.33E+06
Caffeine	Sonst.	Abw.	0.28	0.28	35	2.5					
Carbamazepine	P	Abw.	2.28	2.28	0.8	0.1			2000000	2000	
Carbendazim	F	Urban	1.62	1.62	1.3	2	200	150	700	440	2.30E+05
Chloridazon	H	LW	0.92	0.92	1.5	0.1	100		190000	10000	1.32E+08
Chlormequat	H	LW	-3.04	-3.04	7	0.1	(100)				
Chlorothalonil-4-hydroxy	F-TP	Dual	3.46	0.31	1.2	0.1					
Chlorotoluron	H	LW	2.48	2.48	2	0.1	400	2300	2400	600	6.70E+07
Chloroxuron	H	AW	3.26	3.26	1	0.1					2.95E+06
Clothianidin	I	LW	0.23	-0.36	1.8	0.3		7			2.20E+04
Cyclamate	Sonst.	Abw.	-0.01	-3.50	20	0.1					
Cyproconazole	F	Dual	2.95	2.95	2	0.2			1250	1250	2.20E+07
Desethylatrazine	H-TP	AW	1.54	1.54	2	0.1					
Desethylterbutylazine	H-TP	LW	1.96	1.96	2	0.1					4.20E+07
Desisopropylatrazine	H-TP	AW	1.26	1.26	3	0.1					
Diazinone	I	AW	3.80	3.80	1	0.1					1.12E+03
Dichlorprop	H	LW	3.06	-0.49	4	0.1			20	12	5.83E+06
Diclofenac	P	Abw.	4.48	1.00	4.5	0.3	100				
Diethyltoluamid (DEET)	I	Urban	2.24	2.24	1.5	0.1				50	7.50E+07
Difenoconazole	F	Dual	4.00	4.00	3.5	0.1		360			7.70E+05
Diiflufenican	H	Dual	4.10	4.06	15	0.5	9	25			2.40E+05
Dimethachlor	H	LW	2.63	2.63	1	0.1	50	3500			2.40E+07
Dimethenamid	H	LW	2.45	2.45	1.2	0.1		1350			1.20E+07
Dimethoate	I	Dual	1.03	1.03	1.8	0.2	100	4000	977	70	2.90E+06
Diphenhydramine	P	Abw.	3.71	2.88	5	2.5					
Diuron	H	Urban	2.75	2.75	1.5	0.1	200	790	250	70	8.40E+06
Epoxiconazole	F	LW	3.72	3.72	1.5	0.1	200	537.5	240	200	8.69E+06

Vertiefende Gewässeruntersuchungen - Projekt Querne/Weida

Substanz	Klasse ¹⁾	Quelle ²⁾	log K _{OW} ³⁾	log D _{OW} pH 8 ³⁾	MDL Wasser [ng/l] ⁴⁾	MDL Chemcatcher [ng/l] ⁵⁾	UQN [ng/l] ⁶⁾	UBA RAK [ng/l] ⁶⁾	AQK [ng/l] ⁶⁾	CQK [ng/l] ⁶⁾	LC ₅₀ <i>D.magna</i> [ng/L]
Ethofumesate	H	LW	2.14	2.14	2	0.1		24000	260000	3100	1.40E+07
Fenpropimorph	F	Dual	5.03	4.94	1.5	0.2	20	195			2.24E+06
Fenuron	H	AW	1.24	1.24	1	0.1					
Fipronil	I	Urban	3.71	3.71	1.5	0.1		0.77			1.00E+05
Fipronil desulfinyl	I-TP	Urban	4.56	4.56	1	0.1					
Fipronil sulfide	I-TP	Urban	4.80	4.80	1.2	0.1					
Fipronil sulfone	I-TP	Urban	4.86	4.86	0.8	0.1					
Flufenacet	H	LW	3.01	3.01	1	0.1	40	2400			3.09E+07
Flurtamone	H	LW	3.90	3.90	1	0.1	100	990			1.30E+07
Icaridin	I	Urban	1.87	1.87	2	0.1					1.00E+08
Imidacloprid	I	Dual	0.38	0.38	2	0.1	2	9	100	13	4.44E+04
Imidacloprid-guanidine	I-TP	Dual	0.17	0.06	2	1.5					
Imidacloprid-urea	I-TP	Dual	0.90	0.90	2	0.2					
Isoproturon	H	Dual	2.45	2.45	1.2	0.1	300	1300	1700	640	1.00E+06
MCPA	H	Dual	2.55	-0.95	2	0.2		9000	6400	660	1.80E+08
Mecoprop	H	Dual	2.97	-0.74	3	0.1	100	160000	187000	3600	1.00E+08
Metalaxyl	F	LW	1.88	1.88	1.7	0	120000	46000	98000	98000	4.04E+07
Metamitron	H	LW	0.87	0.87	2.5	0.6	4000	38000	39000	4000	5.70E+06
Metazachlor	H	LW	2.28	2.28	1.5	0.1	400	880	280	20	3.30E+07
Metazachlor ESA	H-TP	LW	-0.48	-3.98	10	0.6					9.38E+07
Metolachlor	H	LW	3.22	3.22	1	0.1	200		3300	690	1.66E+07
Metolachlor ESA	H-TP	LW	0.16	-3.34	2	0.4					
Metolachlor OA	H-TP	LW	2.03	-1.72	4	0.1					
Metribuzin	H	LW	1.50	1.50	2	0.1	200	584	870	58	5.21E+07
Monensin	PV	LW	3.50	0.05	10	0.2					
Pendimethalin	H	LW	4.83	4.83	15	0.5	270	630			2.69E+06
Phenylbenzimidazolesulfonic acid	Sonst.	Abw.	0.54	-2.96	6	0.5					
Pirimicarb	I	Dual	1.73	1.73	4	0.7	90	90	1800	90	1.70E+04
Prochloraz	F	LW	4.08	4.08	1.5	1		5000			4.51E+06
Propiconazole	F	Dual	3.52	3.52	2	0.1	1000	2000			4.90E+06
Prothioconazole-desthio	F-TP	Dual	3.06	3.06	1.3	0.1		334			
Pyraclostrobin	F	LW	4.07	4.07	1	0.1					1.60E+04
Quinmerac	H	LW	2.77	-0.37	3	0.3		316000			1.00E+08
Quinoxifen	F	LW	5.62	5.62	1.5	0.1	150				8.00E+04
Saccharin	Sonst.	Abw.	0.70	-1.30	15	0.2					1.00E+08
Spiroxamine	F	LW	4.78	3.94	2	2		130			6.80E+06
Sucralose	Sonst.	Abw.	-0.17	-0.17	120	70					
Sulfadimethoxine	PV	LW	1.46	-0.53	3	0.1					
Sulfamethazine	PV	LW	0.44	0.04	1.5	1			30000	30000	
Sulfamethoxazole	P (PV)	Abw.	0.65	-0.97	1	0.1			2700	600	
Sulfapyridine	P	Abw.	0.47	0.26	1.1	0.2					
Sulfathiazole	PV	LW	0.42	-0.39	5	0.5					
Tebuconazole	F	Dual	3.74	3.74	1	0.1	1000	578	1400	240	2.79E+06

Substanz	Klasse ¹⁾	Quelle ²⁾	log K _{OW} ³⁾	log D _{OW} pH 8 ³⁾	MDL Wasser [ng/l] ⁴⁾	MDL Chemcatcher [ng/l] ⁵⁾	UQN [ng/l] ⁶⁾	UBA RAK [ng/l] ⁶⁾	AQK [ng/l] ⁶⁾	CQK [ng/l] ⁶⁾	LC ₅₀ <i>D.magna</i> [ng/L]
Terbutylazine	H	LW	2.99	2.99	1	0.1	500	1200	1280	220	2.12E+07
Terbutryn	H	Urban	3.35	3.35	1	0.7			340	65	7.10E+06
Terbutylazine-2-hydroxy	H-TP	LW	-0.39	-0.84	2.5	1					2.80E+06
Thiacloprid	I	Dual	1.22	1.22	1	0.1		4	80	10	
Thiacloprid amide	I-TP	Dual	0.37	0.37	1.5	0.2					
Thiamethoxam	I	Dual	-0.33	-0.33	1.5	0.7		43	1400	42	3.50E+04
Triclosan	F	Urban	5.27	5.21	6	0.2			20	20	3.90E+05
Triethylcitrate	Sonst.	Abw.	1.09	1.09	50	1.3					
Trifloxystrobin	F	Dual	4.85	4.85	2.5	0.1		86			1.10E+04

¹⁾ Klasse: F – Fungizide; H – Herbizide; I – Insektizide; Sonst. - Sonstige; P – Pharmaka; PV – Veterinärpharmaka, TP - Transformationsprodukt

²⁾ Einsatzbereiche/Eintragspfade: **Dual**: Verwendung in Landwirtschaft und Hausgärten/als Biozid; **LW**: Verwendung in der Landwirtschaft; **Urban**: Verwendung als Biozid in Siedlungsgebieten, Eintrag über Oberflächenabfluss oder häusliches Abwasser; **Abw**: Eintrag über häusliches Abwasser; **AW**: Altwirkstoff (nicht mehr zugelassen; Eintrag z.B. über Grundwasser)

³⁾ K_{OW}: Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient bzw. D_{OW}: pH-abhängiger K_{OW}, beide berechnet mit ACD/Labs Percepta.

⁴⁾ Method Detection Limit (Methodennachweisgrenze) der Schöpf-, Wochenmisch- und ereignisgesteuerten Proben

⁵⁾ Method Detection Limit der Chemcatcher-Proben (bezogen auf die Wasserkonzentration)

⁶⁾ Umweltqualitätswerte für (kleine) Fließgewässer: **UQN**: Umweltqualitätsnormen bzw. UQN-Vorschläge; **UBA RAK**: RAK-Werte des Umweltbundesamtes (UBA 2016); **AQK** bzw. **CQK**: Akute und Chronische Qualitätskriterien des Schweizer Ökotoxizitätszentrums.

Tabelle 15: Taxa-Liste pro Messstelle über alle drei MZB-Probenahmen. Die Zuweisung der DV-Nummern basiert auf Mauch et al. (2003)

Gewässer	Messstelle verbal	Messstelle	Klasse/Ordnung	Taxon	DV-Nummer
Klaustalgraben	4	313670	Coleoptera	Haliphus lineatocollis	3
Klaustalgraben	4	313670	Coleoptera	Agabus paludosus	48
Klaustalgraben	4	313670	Coleoptera	Agabus didymus	49
Klaustalgraben	4	313670	Coleoptera	Anacaena globulus	129
Klaustalgraben	4	313670	Coleoptera	Agabus	165
Klaustalgraben	4	313670	Coleoptera	Anacaena limbata	172
Klaustalgraben	4	313670	Coleoptera	Elmis aenea	289
Klaustalgraben	4	313670	Coleoptera	Laccobius bipunctatus	694
Klaustalgraben	4	313670	Coleoptera	Hydrophilidae	888
Klaustalgraben	4	313670	Coleoptera	Ochthebius	10014
Klaustalgraben	4	313670	Coleoptera	Anacaena bipustulata	10100
Klaustalgraben	4	313670	Coleoptera	Elodes	20163
Klaustalgraben	4	313670	Coleoptera	Elodes minuta-Gruppe	20607
Klaustalgraben	4	313670	Crustacea	Gammarus pulex	1002
Klaustalgraben	4	313670	Crustacea	Proasellus coxalis	1107
Klaustalgraben	4	313670	Diptera	Ptychoptera	260
Klaustalgraben	4	313670	Diptera	Ceratopogonidae	493
Klaustalgraben	4	313670	Diptera	Pilaria	498
Klaustalgraben	4	313670	Diptera	Stratiomyidae	555
Klaustalgraben	4	313670	Diptera	Prodiamesa olivacea	604
Klaustalgraben	4	313670	Diptera	Dixa nebulosa	705
Klaustalgraben	4	313670	Diptera	Paratanytarsus	10041
Klaustalgraben	4	313670	Diptera	Psectrocladius	10044
Klaustalgraben	4	313670	Diptera	Pseudolimnophila	10092
Klaustalgraben	4	313670	Diptera	Sciomyzidae	10127
Klaustalgraben	4	313670	Diptera	Anopheles	10149
Klaustalgraben	4	313670	Diptera	Simulium (Nevermannia)	10191
Klaustalgraben	4	313670	Diptera	Apsectrotanytus trifascipennis	10385
Klaustalgraben	4	313670	Diptera	Conchapelopia	10396
Klaustalgraben	4	313670	Diptera	Conchapelopia melanops	10397
Klaustalgraben	4	313670	Diptera	Macropelopia nebulosa	10409
Klaustalgraben	4	313670	Diptera	Micropsectra	10411
Klaustalgraben	4	313670	Diptera	Orthocladius	10413
Klaustalgraben	4	313670	Diptera	Paratendipes albimanus	10421
Klaustalgraben	4	313670	Diptera	Diamesa insignipes	10557
Klaustalgraben	4	313670	Diptera	Paracladius conversus	10704
Klaustalgraben	4	313670	Diptera	Micropsectra atrofasciata	10889
Klaustalgraben	4	313670	Diptera	Tvetenia	10919
Klaustalgraben	4	313670	Diptera	Zavrelimyia	20002
Klaustalgraben	4	313670	Diptera	Simulium ornatum-Gruppe	20033
Klaustalgraben	4	313670	Diptera	Limnophyes	20067
Klaustalgraben	4	313670	Diptera	Orthocladius (Euorthocladius)	20080
Klaustalgraben	4	313670	Diptera	Procladius (Holotanytus)	20081
Klaustalgraben	4	313670	Diptera	Eukiefferiella devonica/ilkeyensis	20179
Klaustalgraben	4	313670	Diptera	Helius	20489
Klaustalgraben	4	313670	Ephemeroptera	Baetis rhodani	107
Klaustalgraben	4	313670	Ephemeroptera	Baetis vernus	278
Klaustalgraben	4	313670	Gastropoda	Potamopyrgus antipodarum	1036
Klaustalgraben	4	313670	Gastropoda	Radix balthica	1409
Klaustalgraben	4	313670	Gastropoda	Physella acuta	1958
Klaustalgraben	4	313670	Heteroptera	Hydrometra stagnorum	96
Klaustalgraben	4	313670	Heteroptera	Gerris lacustris	134
Klaustalgraben	4	313670	Heteroptera	Velia	474
Klaustalgraben	4	313670	Heteroptera	Nepa cinerea	657
Klaustalgraben	4	313670	Heteroptera	Velia saulii	10250
Klaustalgraben	4	313670	Hirudinea	Erpobdella octoculata	1000
Klaustalgraben	4	313670	Hirudinea	Haemopsis sanguisuga	1025
Klaustalgraben	4	313670	Hirudinea	Erpobdella vilnensis	1266
Klaustalgraben	4	313670	Lamellibranchiata	Pisidium subtruncatum	1075
Klaustalgraben	4	313670	Lamellibranchiata	Pisidium casertanum	1102
Klaustalgraben	4	313670	Lamellibranchiata	Pisidium personatum	1979
Klaustalgraben	4	313670	Odonata	Ischnura elegans	159
Klaustalgraben	4	313670	Odonata	Coenagrionidae	909

Vertiefende Gewässeruntersuchungen - Projekt Querne/Weida

Gewässer	Messstelle verbal	Messstelle	Klasse/Ordnung	Taxon	DV-Nummer
Klaustalgraben	4	313670	Oligochaeta	Oligochaeta	1938
Klaustalgraben	4	313670	Trichoptera	Anabolia nervosa	14
Klaustalgraben	4	313670	Trichoptera	Hydropsyche saxonica	116
Klaustalgraben	4	313670	Trichoptera	Limnephilus lunatus	220
Klaustalgraben	4	313670	Turbellaria	Dugesia gonocephala	1011
Kriebuschbach	10	N-00525	Acari	Hydrachnidia	15273
Kriebuschbach	10	N-00525	Coleoptera	Platambus maculatus	21
Kriebuschbach	10	N-00525	Coleoptera	Limnius volckmari	28
Kriebuschbach	10	N-00525	Coleoptera	Agabus paludosus	48
Kriebuschbach	10	N-00525	Coleoptera	Agabus didymus	49
Kriebuschbach	10	N-00525	Coleoptera	Elmis maugetii	79
Kriebuschbach	10	N-00525	Coleoptera	Anacaena globulus	129
Kriebuschbach	10	N-00525	Coleoptera	Agabus	165
Kriebuschbach	10	N-00525	Coleoptera	Anacaena limbata	172
Kriebuschbach	10	N-00525	Coleoptera	Elmis aenea	289
Kriebuschbach	10	N-00525	Coleoptera	Laccobius bipunctatus	694
Kriebuschbach	10	N-00525	Coleoptera	Elodes minuta-Gruppe	20607
Kriebuschbach	10	N-00525	Crustacea	Gammarus pulex	1002
Kriebuschbach	10	N-00525	Crustacea	Asellus aquaticus	1004
Kriebuschbach	10	N-00525	Diptera	Orthocladiinae	106
Kriebuschbach	10	N-00525	Diptera	Ptychoptera	260
Kriebuschbach	10	N-00525	Diptera	Chironomus	409
Kriebuschbach	10	N-00525	Diptera	Ceratopogonidae	493
Kriebuschbach	10	N-00525	Diptera	Eloeophila	496
Kriebuschbach	10	N-00525	Diptera	Pilaria	498
Kriebuschbach	10	N-00525	Diptera	Ptychoptera lacustris	510
Kriebuschbach	10	N-00525	Diptera	Oxycera	541
Kriebuschbach	10	N-00525	Diptera	Prodiamesa olivacea	604
Kriebuschbach	10	N-00525	Diptera	Tanytarsini	605
Kriebuschbach	10	N-00525	Diptera	Odontomyia	726
Kriebuschbach	10	N-00525	Diptera	Simulium	762
Kriebuschbach	10	N-00525	Diptera	Oxycera pardalina	838
Kriebuschbach	10	N-00525	Diptera	Psectrocladius	10044
Kriebuschbach	10	N-00525	Diptera	Pseudolimnophila	10092
Kriebuschbach	10	N-00525	Diptera	Simulium (Nevermannia) angustitarse	10174
Kriebuschbach	10	N-00525	Diptera	Apsectrotanytus trifascipennis	10385
Kriebuschbach	10	N-00525	Diptera	Conchapelopia	10396
Kriebuschbach	10	N-00525	Diptera	Conchapelopia melanops	10397
Kriebuschbach	10	N-00525	Diptera	Micropsectra	10411
Kriebuschbach	10	N-00525	Diptera	Orthocladus	10413
Kriebuschbach	10	N-00525	Diptera	Thienemanniella	10444
Kriebuschbach	10	N-00525	Diptera	Paracladius conversus	10704
Kriebuschbach	10	N-00525	Diptera	Micropsectra atrofasciata	10889
Kriebuschbach	10	N-00525	Diptera	Syrphidae	20050
Kriebuschbach	10	N-00525	Diptera	Orthocladus (Euorthocladus)	20080
Kriebuschbach	10	N-00525	Diptera	Tipula (Yamatotipula)	20117
Kriebuschbach	10	N-00525	Diptera	Chironomus riparius-Gruppe	20201
Kriebuschbach	10	N-00525	Diptera	Heliopsis	20489
Kriebuschbach	10	N-00525	Diptera	Tanytarsus	20530
Kriebuschbach	10	N-00525	Ephemeroptera	Baetis rhodani	107
Kriebuschbach	10	N-00525	Ephemeroptera	Baetis vernus	278
Kriebuschbach	10	N-00525	Gastropoda	Galba truncatula	1020
Kriebuschbach	10	N-00525	Gastropoda	Potamopyrgus antipodarum	1036
Kriebuschbach	10	N-00525	Gastropoda	Radix balthica	1409
Kriebuschbach	10	N-00525	Heteroptera	Velia caprai	147
Kriebuschbach	10	N-00525	Heteroptera	Velia	474
Kriebuschbach	10	N-00525	Heteroptera	Nepa cinerea	657
Kriebuschbach	10	N-00525	Heteroptera	Velia saulii	10250
Kriebuschbach	10	N-00525	Hirudinea	Glossiphonia complanata	1017
Kriebuschbach	10	N-00525	Hirudinea	Haemopsis sanguisuga	1025
Kriebuschbach	10	N-00525	Hirudinea	Erpobdella vilnensis	1266
Kriebuschbach	10	N-00525	Lamellibranchiata	Pisidium nitidum	1056
Kriebuschbach	10	N-00525	Lamellibranchiata	Pisidium casertanum	1102
Kriebuschbach	10	N-00525	Lamellibranchiata	Pisidium personatum	1979
Kriebuschbach	10	N-00525	Nematoda	Nematoda	5008
Kriebuschbach	10	N-00525	Odonata	Orthetrum	615
Kriebuschbach	10	N-00525	Oligochaeta	Limnodrilus hoffmeisteri	1093

Vertiefende Gewässeruntersuchungen - Projekt Querne/Weida

Gewässer	Messstelle verbal	Messstelle	Klasse/Ordnung	Taxon	DV-Nummer
Kriebuschbach	10	N-00525	Oligochaeta	Oligochaeta	1938
Kriebuschbach	10	N-00525	Oligochaeta	Naididae	5891
Kriebuschbach	10	N-00525	Trichoptera	Hydropsyche angustipennis	125
Kriebuschbach	10	N-00525	Trichoptera	Plectrocnemia conspersa	144
Kriebuschbach	10	N-00525	Trichoptera	Halesus radiatus	194
Kriebuschbach	10	N-00525	Trichoptera	Limnephilus lunatus	220
Kriebuschbach	10	N-00525	Trichoptera	Ithytrichia lamellaris	714
Kriebuschbach	10	N-00525	Trichoptera	Limnephilus nigriceps	860
Kriebuschbach	10	N-00525	Trichoptera	Limnephilini	20923
Kriebuschbach	10	N-00525	Turbellaria	Dugesia gonocephala	1011
Kriebuschbach	10	N-00525	Turbellaria	Turbellaria	1276
Kriebuschbach	10	N-00525	Turbellaria	Dugesia	1946
Querne / Weida	11	N-00523	Coleoptera	Orectochilus villosus	26
Querne / Weida	11	N-00523	Coleoptera	Elmis maugetii	79
Querne / Weida	11	N-00523	Coleoptera	Elmis	112
Querne / Weida	11	N-00523	Coleoptera	Elmis aenea	289
Querne / Weida	11	N-00523	Coleoptera	Limnius	359
Querne / Weida	11	N-00523	Coleoptera	Elodes minuta-Gruppe	20607
Querne / Weida	11	N-00523	Crustacea	Gammarus pulex	1002
Querne / Weida	11	N-00523	Crustacea	Asellus aquaticus	1004
Querne / Weida	11	N-00523	Diptera	Dicranota	132
Querne / Weida	11	N-00523	Diptera	Eloeophila	496
Querne / Weida	11	N-00523	Diptera	Prodiamesa olivacea	604
Querne / Weida	11	N-00523	Diptera	Tanytarsini	605
Querne / Weida	11	N-00523	Diptera	Simulium	762
Querne / Weida	11	N-00523	Diptera	Paratanytarsus	10041
Querne / Weida	11	N-00523	Diptera	Micropsectra apposita	10135
Querne / Weida	11	N-00523	Diptera	Orthocladius	10413
Querne / Weida	11	N-00523	Diptera	Polypedilum convictum	10425
Querne / Weida	11	N-00523	Diptera	Potthastia gaedii	10565
Querne / Weida	11	N-00523	Diptera	Brillia flavifrons	10584
Querne / Weida	11	N-00523	Diptera	Parametrioctenemus stylatus	10715
Querne / Weida	11	N-00523	Diptera	Cladotanytarsus mancus-Gruppe	20037
Querne / Weida	11	N-00523	Diptera	Cladotanytarsus	20057
Querne / Weida	11	N-00523	Diptera	Orthocladius (Euorthocladius)	20080
Querne / Weida	11	N-00523	Diptera	Tanytarsus	20530
Querne / Weida	11	N-00523	Ephemeroptera	Ephemerella ignita	1
Querne / Weida	11	N-00523	Ephemeroptera	Baetis rhodani	107
Querne / Weida	11	N-00523	Ephemeroptera	Baetis vernus	278
Querne / Weida	11	N-00523	Gastropoda	Potamopyrgus antipodarum	1036
Querne / Weida	11	N-00523	Hirudinea	Erpobdella octoculata	1000
Querne / Weida	11	N-00523	Hirudinea	Glossiphonia complanata	1017
Querne / Weida	11	N-00523	Hirudinea	Erpobdella vilnensis	1266
Querne / Weida	11	N-00523	Lamellibranchiata	Pisidium milium	1074
Querne / Weida	11	N-00523	Lamellibranchiata	Pisidium subtruncatum	1075
Querne / Weida	11	N-00523	Oligochaeta	Tubificidae	1013
Querne / Weida	11	N-00523	Oligochaeta	Psammoryctides barbatus	1077
Querne / Weida	11	N-00523	Oligochaeta	Tubifex tubifex	1087
Querne / Weida	11	N-00523	Oligochaeta	Limnodrilus hoffmeisteri	1093
Querne / Weida	11	N-00523	Oligochaeta	Lumbricidae	1099
Querne / Weida	11	N-00523	Oligochaeta	Stylodrilus heringianus	1106
Querne / Weida	11	N-00523	Oligochaeta	Limnodrilus	1110
Querne / Weida	11	N-00523	Oligochaeta	Potamothenis hammoniensis	1191
Querne / Weida	11	N-00523	Oligochaeta	Nais elinguis	5003
Querne / Weida	11	N-00523	Trichoptera	Hydropsyche	9
Querne / Weida	11	N-00523	Trichoptera	Halesus digitatus/tesselatus	15
Querne / Weida	11	N-00523	Trichoptera	Chaetopteryx villosa	42
Querne / Weida	11	N-00523	Trichoptera	Hydropsyche saxonica	116
Querne / Weida	11	N-00523	Trichoptera	Limnephilidae	126
Querne / Weida	11	N-00523	Trichoptera	Halesus radiatus	194
Querne / Weida	11	N-00523	Trichoptera	Lepidostoma hirtum	207
Querne / Weida	11	N-00523	Trichoptera	Limnephilus lunatus	220
Querne / Weida	11	N-00523	Trichoptera	Hydroptila	331
Querne / Weida	11	N-00523	Trichoptera	Rhyacophila-Rhyacophila	611
Querne / Weida	11	N-00523	Trichoptera	Hydropsyche siltalai	848
Querne / Weida	11	N-00523	Trichoptera	Hydropsyche instabilis	849
Querne / Weida	11	N-00523	Trichoptera	Lype reducta	858

Vertiefende Gewässeruntersuchungen - Projekt Querne/Weida

Gewässer	Messstelle verbal	Messstelle	Klasse/Ordnung	Taxon	DV-Nummer
Querne / Weida	11	N-00523	Trichoptera	Lepidostoma basale	30291
Querne / Weida	11	N-00523	Turbellaria	Dendrocoelum lacteum	1007
Querne / Weida	11	N-00523	Turbellaria	Dugesia gonocephala	1011
Querne / Weida	11	N-00523	Turbellaria	Dugesia	1946
Querne / Weida	12	N-00524	Coleoptera	Platambus maculatus	21
Querne / Weida	12	N-00524	Coleoptera	Elmis maugetii	79
Querne / Weida	12	N-00524	Coleoptera	Elmis	112
Querne / Weida	12	N-00524	Coleoptera	Elmis aenea	289
Querne / Weida	12	N-00524	Coleoptera	Elodes minuta-Gruppe	20607
Querne / Weida	12	N-00524	Crustacea	Gammarus pulex	1002
Querne / Weida	12	N-00524	Crustacea	Asellus aquaticus	1004
Querne / Weida	12	N-00524	Diptera	Dixa	70
Querne / Weida	12	N-00524	Diptera	Dicranota	132
Querne / Weida	12	N-00524	Diptera	Tipula s. l.	146
Querne / Weida	12	N-00524	Diptera	Ptychoptera	260
Querne / Weida	12	N-00524	Diptera	Ceratopogonidae	493
Querne / Weida	12	N-00524	Diptera	Eloeophila	496
Querne / Weida	12	N-00524	Diptera	Prodiamesa olivacea	604
Querne / Weida	12	N-00524	Diptera	Tanytarsini	605
Querne / Weida	12	N-00524	Diptera	Psectrocladius	10044
Querne / Weida	12	N-00524	Diptera	Micropsectra apposita	10135
Querne / Weida	12	N-00524	Diptera	Apsectrotanytus trifascipennis	10385
Querne / Weida	12	N-00524	Diptera	Conchapelopia	10396
Querne / Weida	12	N-00524	Diptera	Micropsectra	10411
Querne / Weida	12	N-00524	Diptera	Orthocladius	10413
Querne / Weida	12	N-00524	Diptera	Paratendipes albimanus	10421
Querne / Weida	12	N-00524	Diptera	Polypedilum scalaenum	10429
Querne / Weida	12	N-00524	Diptera	Heterotrissocladius marcidus	10659
Querne / Weida	12	N-00524	Diptera	Parametriochnemus stylatus	10715
Querne / Weida	12	N-00524	Diptera	Paratrissocladius excerptus	10723
Querne / Weida	12	N-00524	Diptera	Micropsectra atrofasciata	10889
Querne / Weida	12	N-00524	Diptera	Tvetenia	10919
Querne / Weida	12	N-00524	Diptera	Zavrelimyia	20002
Querne / Weida	12	N-00524	Diptera	Orthocladius (Euorthocladius)	20080
Querne / Weida	12	N-00524	Diptera	Microtendipes chloris/pedellus-Gruppe	20196
Querne / Weida	12	N-00524	Diptera	Chironomus riparius-Gruppe	20201
Querne / Weida	12	N-00524	Diptera	Brillia bifida	20496
Querne / Weida	12	N-00524	Diptera	Ceratopogoninae/Palpomyiinae	20965
Querne / Weida	12	N-00524	Ephemeroptera	Ephemerella danica	47
Querne / Weida	12	N-00524	Ephemeroptera	Baetis rhodani	107
Querne / Weida	12	N-00524	Ephemeroptera	Centroptilum luteolum	252
Querne / Weida	12	N-00524	Ephemeroptera	Leptophlebia submarginata	20929
Querne / Weida	12	N-00524	Heteroptera	Gerris lacustris	134
Querne / Weida	12	N-00524	Heteroptera	Velia	474
Querne / Weida	12	N-00524	Hirudinea	Erpobdella vilnensis	1266
Querne / Weida	12	N-00524	Lamellibranchiata	Pisidium milium	1074
Querne / Weida	12	N-00524	Lamellibranchiata	Pisidium subtruncatum	1075
Querne / Weida	12	N-00524	Lamellibranchiata	Pisidium casertanum	1102
Querne / Weida	12	N-00524	Lamellibranchiata	Pisidium personatum	1979
Querne / Weida	12	N-00524	Megaloptera	Sialis fuliginosa	249
Querne / Weida	12	N-00524	Nematomorpha	Gordius	1134
Querne / Weida	12	N-00524	Oligochaeta	Eiseniella tetraedra	1092
Querne / Weida	12	N-00524	Oligochaeta	Lumbriculidae	1937
Querne / Weida	12	N-00524	Plecoptera	Leuctra	29
Querne / Weida	12	N-00524	Plecoptera	Nemoura (excl. N. cinerea)	142
Querne / Weida	12	N-00524	Plecoptera	Nemoura cinerea	225
Querne / Weida	12	N-00524	Plecoptera	Capnia	280
Querne / Weida	12	N-00524	Trichoptera	Chaetopteryx villosa	42
Querne / Weida	12	N-00524	Trichoptera	Hydropsyche saxonica	116
Querne / Weida	12	N-00524	Trichoptera	Rhyacophila nubila	117
Querne / Weida	12	N-00524	Trichoptera	Rhyacophila fasciata	119
Querne / Weida	12	N-00524	Trichoptera	Plectrocnemia conspersa	144
Querne / Weida	12	N-00524	Trichoptera	Halesus radiatus	194
Querne / Weida	12	N-00524	Trichoptera	Silo pallipes	265
Querne / Weida	12	N-00524	Trichoptera	Sericostoma personatum/schneideri	408
Querne / Weida	12	N-00524	Trichoptera	Lithax obscurus	446
Querne / Weida	12	N-00524	Trichoptera	Potamophylax cingulatus	784

Vertiefende Gewässeruntersuchungen - Projekt Querne/Weida

Gewässer	Messstelle verbal	Messstelle	Klasse/Ordnung	Taxon	DV-Nummer
Querne / Weida	12	N-00524	Trichoptera	Hydropsyche instabilis	849
Querne / Weida	12	N-00524	Trichoptera	Lype reducta	858
Querne / Weida	12	N-00524	Trichoptera	Beraeodes minutus	965
Querne / Weida	12	N-00524	Turbellaria	Dugesia gonocephala	1011
Weidenbach	6	312592	Coleoptera	Haliphus lineatocollis	3
Weidenbach	6	312592	Coleoptera	Agabus didymus	49
Weidenbach	6	312592	Coleoptera	Hydrobius fuscipes	95
Weidenbach	6	312592	Coleoptera	Haliphus	102
Weidenbach	6	312592	Coleoptera	Anacaena globulus	129
Weidenbach	6	312592	Coleoptera	Agabus	165
Weidenbach	6	312592	Coleoptera	Anacaena limbata	172
Weidenbach	6	312592	Coleoptera	Anacaena lutescens	588
Weidenbach	6	312592	Coleoptera	Laccobius bipunctatus	694
Weidenbach	6	312592	Coleoptera	Hydrophilidae	888
Weidenbach	6	312592	Coleoptera	Ilybius	985
Weidenbach	6	312592	Crustacea	Gammarus pulex	1002
Weidenbach	6	312592	Crustacea	Proasellus coxalis	1107
Weidenbach	6	312592	Diptera	Tipula lateralis	271
Weidenbach	6	312592	Diptera	Ceratopogonidae	493
Weidenbach	6	312592	Diptera	Pilaria	498
Weidenbach	6	312592	Diptera	Stratiomyidae	555
Weidenbach	6	312592	Diptera	Prodiamesa olivacea	604
Weidenbach	6	312592	Diptera	Tanytarsini	605
Weidenbach	6	312592	Diptera	Dixa dilatata	687
Weidenbach	6	312592	Diptera	Cricotopus	10036
Weidenbach	6	312592	Diptera	Cryptochironomus	10037
Weidenbach	6	312592	Diptera	Eukiefferiella	10039
Weidenbach	6	312592	Diptera	Anopheles	10149
Weidenbach	6	312592	Diptera	Simulium ornatum	10187
Weidenbach	6	312592	Diptera	Apsectrotanypus trifascipennis	10385
Weidenbach	6	312592	Diptera	Conchapelopia	10396
Weidenbach	6	312592	Diptera	Conchapelopia melanops	10397
Weidenbach	6	312592	Diptera	Macropelopia nebulosa	10409
Weidenbach	6	312592	Diptera	Psectrotanypus varius	10432
Weidenbach	6	312592	Diptera	Monopelopia tenuicalcar	10515
Weidenbach	6	312592	Diptera	Zavrelimyia nubila	10550
Weidenbach	6	312592	Diptera	Paracladius conversus	10704
Weidenbach	6	312592	Diptera	Micropsectra atrofasciata	10889
Weidenbach	6	312592	Diptera	Limnophyes	20067
Weidenbach	6	312592	Diptera	Procladius (Holotanypus)	20081
Weidenbach	6	312592	Diptera	Chironomus riparius-Gruppe	20201
Weidenbach	6	312592	Ephemeroptera	Baetis rhodani	107
Weidenbach	6	312592	Gastropoda	Galba truncatula	1020
Weidenbach	6	312592	Gastropoda	Radix balthica	1409
Weidenbach	6	312592	Gastropoda	Physella acuta	1958
Weidenbach	6	312592	Gastropoda	Stagnicola	1963
Weidenbach	6	312592	Heteroptera	Velia	474
Weidenbach	6	312592	Hirudinea	Erpobdella octoculata	1000
Weidenbach	6	312592	Hirudinea	Helobdella stagnalis	1008
Weidenbach	6	312592	Hirudinea	Erpobdella vilnensis	1266
Weidenbach	6	312592	Lamellibranchiata	Pisidium personatum	1979
Weidenbach	6	312592	Oligochaeta	Tubificidae	1013
Weidenbach	6	312592	Oligochaeta	Tubifex tubifex	1087
Weidenbach	6	312592	Oligochaeta	Lumbriculus variegatus	1094
Weidenbach	6	312592	Oligochaeta	Lumbriculidae	1937
Weidenbach	6	312592	Oligochaeta	Nais elinguis	5003
Weidenbach	6	312592	Trichoptera	Goera pilosa	190
Weidenbach	6	312592	Trichoptera	Limnephilus lunatus	220
Weidenbach	6	312592	Turbellaria	Dugesia lugubris/polychroa	1177
Weitzschker Bach	8	312593	Coleoptera	Limnius volckmari	28
Weitzschker Bach	8	312593	Coleoptera	Elmis maugetii	79
Weitzschker Bach	8	312593	Coleoptera	Elmis	112
Weitzschker Bach	8	312593	Coleoptera	Limnebius truncatellus	218
Weitzschker Bach	8	312593	Coleoptera	Elmis aenea	289
Weitzschker Bach	8	312593	Coleoptera	Elodes minuta-Gruppe	20607
Weitzschker Bach	8	312593	Crustacea	Gammarus pulex	1002
Weitzschker Bach	8	312593	Diptera	Limoniidae	120

Gewässer	Messstelle verbal	Messstelle	Klasse/Ordnung	Taxon	DV-Nummer
Weitzschker Bach	8	312593	Diptera	Dicranota	132
Weitzschker Bach	8	312593	Diptera	Ptychoptera	260
Weitzschker Bach	8	312593	Diptera	Eloeophila	496
Weitzschker Bach	8	312593	Diptera	Prodiamesa olivacea	604
Weitzschker Bach	8	312593	Diptera	Dixa nebulosa	705
Weitzschker Bach	8	312593	Diptera	Simulium	762
Weitzschker Bach	8	312593	Diptera	Eukiefferiella	10039
Weitzschker Bach	8	312593	Diptera	Psectrocladius	10044
Weitzschker Bach	8	312593	Diptera	Simulium (Nevermannia) angustitarse	10174
Weitzschker Bach	8	312593	Diptera	Simulium ornatum	10187
Weitzschker Bach	8	312593	Diptera	Micropsectra	10411
Weitzschker Bach	8	312593	Diptera	Polypedilum convictum	10425
Weitzschker Bach	8	312593	Diptera	Odontomesa fulva	10580
Weitzschker Bach	8	312593	Diptera	Parametriocnemus stylatus	10715
Weitzschker Bach	8	312593	Diptera	Micropsectra atrofasciata	10889
Weitzschker Bach	8	312593	Diptera	Tvetenia	10919
Weitzschker Bach	8	312593	Diptera	Brillia bifida	20496
Weitzschker Bach	8	312593	Ephemeroptera	Baetis rhodani	107
Weitzschker Bach	8	312593	Gastropoda	Radix balthica	1409
Weitzschker Bach	8	312593	Heteroptera	Velia caprai	147
Weitzschker Bach	8	312593	Heteroptera	Nepa cinerea	657
Weitzschker Bach	8	312593	Hirudinea	Theromyzon tessulatum	1057
Weitzschker Bach	8	312593	Hirudinea	Erpobdella vilnensis	1266
Weitzschker Bach	8	312593	Lamellibranchiata	Pisidium subtruncatum	1075
Weitzschker Bach	8	312593	Lamellibranchiata	Pisidium casertanum	1102
Weitzschker Bach	8	312593	Lamellibranchiata	Pisidium personatum	1979
Weitzschker Bach	8	312593	Oligochaeta	Tubificidae	1013
Weitzschker Bach	8	312593	Oligochaeta	Psammoryctides barbatus	1077
Weitzschker Bach	8	312593	Oligochaeta	Tubifex tubifex	1087
Weitzschker Bach	8	312593	Oligochaeta	Lumbricidae	1099
Weitzschker Bach	8	312593	Plecoptera	Nemurella pictetii	228
Weitzschker Bach	8	312593	Trichoptera	Hydropsyche	9
Weitzschker Bach	8	312593	Trichoptera	Chaetopteryx villosa	42
Weitzschker Bach	8	312593	Trichoptera	Tinodes	105
Weitzschker Bach	8	312593	Trichoptera	Hydropsyche saxonica	116
Weitzschker Bach	8	312593	Trichoptera	Rhyacophila nubila	117
Weitzschker Bach	8	312593	Trichoptera	Limnephilidae	126
Weitzschker Bach	8	312593	Trichoptera	Plectrocnemia conspersa	144
Weitzschker Bach	8	312593	Trichoptera	Halesus radiatus	194
Weitzschker Bach	8	312593	Trichoptera	Silo nigricornis	264
Weitzschker Bach	8	312593	Trichoptera	Hydropsyche instabilis	849
Weitzschker Bach	8	312593	Trichoptera	Micropterna lateralis/sequax	978
Weitzschker Bach	8	312593	Trichoptera	Lepidostoma basale	30291
Weitzschker Bach	8	312593	Turbellaria	Dugesia gonocephala	1011
Weitzschker Bach	7	313207	Coleoptera	Halipilus lineatocollis	3
Weitzschker Bach	7	313207	Coleoptera	Anacaena globulus	129
Weitzschker Bach	7	313207	Coleoptera	Anacaena limbata	172
Weitzschker Bach	7	313207	Coleoptera	Elmis aenea	289
Weitzschker Bach	7	313207	Coleoptera	Helophorus obscurus	319
Weitzschker Bach	7	313207	Coleoptera	Helophorus minutus	566
Weitzschker Bach	7	313207	Coleoptera	Anacaena bipustulata	10100
Weitzschker Bach	7	313207	Coleoptera	Elodes minuta-Gruppe	20607
Weitzschker Bach	7	313207	Crustacea	Gammarus pulex	1002
Weitzschker Bach	7	313207	Crustacea	Asellus aquaticus	1004
Weitzschker Bach	7	313207	Diptera	Tipulidae	123
Weitzschker Bach	7	313207	Diptera	Dicranota	132
Weitzschker Bach	7	313207	Diptera	Pilaria	498
Weitzschker Bach	7	313207	Diptera	Psectrocladius	10044
Weitzschker Bach	7	313207	Diptera	Simulium (Nevermannia) angustitarse	10174
Weitzschker Bach	7	313207	Diptera	Simulium ornatum	10187
Weitzschker Bach	7	313207	Diptera	Apsectrotanytus trifascipennis	10385
Weitzschker Bach	7	313207	Diptera	Brillia bifida	20496
Weitzschker Bach	7	313207	Ephemeroptera	Baetis rhodani	107
Weitzschker Bach	7	313207	Ephemeroptera	Baetis vernus	278
Weitzschker Bach	7	313207	Heteroptera	Hydrometra stagnorum	96
Weitzschker Bach	7	313207	Heteroptera	Velia caprai	147
Weitzschker Bach	7	313207	Heteroptera	Notonecta	150

Gewässer	Messstelle verbal	Messstelle	Klasse/Ordnung	Taxon	DV-Nummer
Weitzschker Bach	7	313207	Heteroptera	Nepa cinerea	657
Weitzschker Bach	7	313207	Heteroptera	Corixidae	10150
Weitzschker Bach	7	313207	Heteroptera	Plea minutissima	10343
Weitzschker Bach	7	313207	Hirudinea	Helobdella stagnalis	1008
Weitzschker Bach	7	313207	Hirudinea	Haemopsis sanguisuga	1025
Weitzschker Bach	7	313207	Hirudinea	Erpobdella vilnensis	1266
Weitzschker Bach	7	313207	Lamellibranchiata	Pisidium subtruncatum	1075
Weitzschker Bach	7	313207	Lamellibranchiata	Pisidium casertanum	1102
Weitzschker Bach	7	313207	Odonata	Calopteryx splendens	124
Weitzschker Bach	7	313207	Odonata	Calopteryx	310
Weitzschker Bach	7	313207	Oligochaeta	Tubificidae	1013
Weitzschker Bach	7	313207	Oligochaeta	Psammoryctides barbatus	1077
Weitzschker Bach	7	313207	Oligochaeta	Tubifex tubifex	1087
Weitzschker Bach	7	313207	Oligochaeta	Eiseniella tetraedra	1092
Weitzschker Bach	7	313207	Oligochaeta	Lumbricidae	1099
Weitzschker Bach	7	313207	Trichoptera	Limnephilidae	126
Weitzschker Bach	7	313207	Trichoptera	Limnephilus	148
Weitzschker Bach	7	313207	Trichoptera	Limnephilus lunatus	220
Weitzschker Bach	7	313207	Trichoptera	Limnephilus extricatus	351