Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd., **58** (2), S. 28–42, 2006, ISSN 0027-7479.
© Eugen Ulmer KG, Stuttgart

Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Institut für Ökotoxikologie und Ökochemie im Pflanzenschutz, Berlin

Chemisch-biologisches Monitoring zu Pflanzenschutzmittelbelastungen und Lebensgemeinschaften in Gräben des Alten Landes*)

Chemical and biological monitoring of the load of plant protection products and of zoocoenoses in ditches of the orchard region „Altes Land“

Angelika Süß, Gabriela Bischoff, Axel C. W. Mueller und Liselotte Buhr

Zusammenfassung

In einem parallelen chemisch-biologischen Monitoring von 2001 bis 2003 wurden die Belastungen mit Pflanzenschutzmitteln in Gräben des Alten Landes gemessen und der Zustand der Lebensgemeinschaften der Wassertiere erfasst. Es wurden vier repräsentative Untersuchungsstandorte mit abgestuftem Expositionsrisiko im integrierten und ökologischen Apfelanbau sowie im Grünland ausgewählt. Für die Erfassung der durch Abdrift verursachten Spitzenkonzentrationen sowie für die Erfassung der Rückstandsdynamik bzw. Hintergrundbelastung wurde ereignisorientiert nach einer Applikation bzw. wöchentlich beprobt. Mit den angewandten Analysenmethoden konnten 16 der 24 applizierten Wirkstoffe, aber auch 10 nie in den untersuchten Gräben eingesetzte Wirkstoffe quantifiziert werden. Bei 17 der gefundenen Wirkstoffe lagen die Konzentrationen zeitweise oberhalb der Vorsorgewerte zum Schutz der Oberflächengewässer, wobei bei 9 Stoffen die NOEC für aquatische Invertebraten überschritten wurde. In dem am stärksten exponierten Graben mit einem Abstand zur Obstanlage von < 3 m traten beta-Cyfluthrin, Pirimicarb und Thiacloprid in Konzentrationen oberhalb der EC_{50} auf. Im biologischen Monitoring wurden je Graben 105–119 Taxa des Makrozoobenthons und Zooplankton gefunden. Der am höchsten belastete Standort wies die geringste Artenvielfalt auf. Insbesondere die Wasserflöhe traten mit geringerer Artenzahl und Populationsdichte auf. Als direkte Folge einer Pflanzenschutzmittelbehandlung auf die vorhandene Zönose konnte ein kurzzeitiger Effekt von beta-Cyfluthrin, vor allen auf die Larven der Ruderfußkrebse, nachgewiesen werden. Längerfristige Effekte auf vorhandene Populationen waren nicht eindeutig zu belegen. Als mögliche Ursache für die unterschiedliche Ausprägung der Lebensgemeinschaften wurden auch Habitateigenschaften diskutiert.

Stichwörter: Monitoring, Pflanzenschutzmittel, Graben, Auswirkung, Makrozoobenthos, Zooplankton

Abstract

A parallel biological and chemical monitoring recorded the load of plant protection products and the condition of the aquatic zoocoenosis in ditches of the orcharding region “Altes Land” between 2001 and 2003. Four representative study sites with graduated risks of exposure were chosen within integrated and organically managed apple orchards, and within grassland. Samples were taken both immediately after applications to measure peak concentrations caused by spray-drift entries, and weekly in order to record the dynamic of residues and the background contamination of surface water. 16 of the 24 active substances actually applied as well as 10 substances never applied at the investigated ditches could be quantified. For 17 substances, the concentrations were higher than the proposed maximum (precautionary) values for the protection of aquatic communities, and for 9 substances they were above the NOEC for aquatic invertebrates. The concentration of beta-cyfluthrine, pirimicarb and thiacloprid exceeded even the LC_{50} at the most heavily exposed site with a distance < 3 m between orchard and ditch. The biological monitoring found 105–119 taxa of macrozoobenthos and zooplankton in the ditches. The ditch with the highest load showed the lowest variety of species. Particularly, cladocerans occurred at a lower number of species and a lower density of population. As an immediate consequence of a pesticide application, beta-cyfluthrine could be proved to have a short-term affect especially on copepod larvae. Long-term effects on populations that have already established in the ditches were not obvious. Properties of the habitat were discussed with regard to the differences in community structure.

Key words: Monitoring, pesticides, ditch, effect, macrozoobenthos, zooplankton

1 Einleitung

In gewässerreichen Gebieten mit intensivem Pflanzenbau ergeben sich häufig Konflikte zwischen der Notwendigkeit einer ausreichenden Schaderregerbekämpfung und der Notwendigkeit, zum Zweck des Gewässerschutzes die vorgeschriebenen Abstandsauflagen einzuhalten. Ein derartiger Konflikt spitzte sich vor einigen Jahren im Obstanbaugebiet Altes Land und benachbarten Regionen an der Niederelbe zu. Das seit Jahrhunderten obstbaulich genutzte Marschland durchzieht ein dichtes Netz von Entwässerungsgräben, die oft nur 18 m voneinander entfernt sind. Die Uferlänge der an Obstkulturen grenzenden Gräben beträgt nach neueren Berechnungen von ENZIAN (persönliche Mitteilung) 275 m/ha Anbaufläche (Gewässerindex). Die zwischen

*) Herrn Direktor und Professor Prof. Dr. agr. Dr. habil. W. PESTEMER zum 65. Geburtstag gewidmet.

den Gräben stehenden Obstbäume hatten stellenweise nur etwa 3 m Abstand zum Gewässer, so dass ein ordnungsgemäßer Pflanzenschutz mit Abstandsauflagen von zum Beispiel 10 m nicht möglich war.

Um die wirtschaftliche Existenz der Bauern auf ca. 10 000 ha Obstanbaufläche mit den Belangen des Gewässerschutzes und der Einhaltung gesetzlicher Vorgaben zu vereinbaren, erfolgte im Jahre 2000 die Ausweisung eines Sondergebietes „Pflanzenschutz im Obstbau an der Niederelbe". Entsprechende Allgemeinverfügungen wurden erstmals für das niedersächsische Gebiet vom Pflanzenschutzamt der Landwirtschaftskammer Hannover am 24. 5. 2000 (RESCHKE, 2000) sowie für das Hamburger Gebiet von der Behörde für Wirtschaft und Arbeit in Hamburg am 9. 10. 2002 erlassen. Danach konnten die Abstandsauflagen abweichend von den bundeseinheitlichen Regelungen deutlich reduziert werden, wenn bestimmte Bedingungen eingehalten wurden, wie zum Beispiel die Verwendung verlustmindernder Technik, die Beschränkung auf ein ausgewähltes Spektrum von Pflanzenschutzmitteln (PSM) sowie die Erfüllung von Vorgaben bei Neupflanzungen. Die zuständigen Bundesbehörden stimmten unter der Voraussetzung zu, dass die Vertretbarkeit der Sondergebietsregelungen durch ein Überwachungsprogramm von den Landesbehörden überprüft wird.

Zur Erarbeitung von Grundlagen für derartige Monitoring-Programme und zur Erfassung des Zustandes der Gewässer im Alten Land führte die Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft von 2001 bis 2003 umfangreiche chemische und biologische Untersuchungen an ausgewählten Gräben durch. Es sollte geklärt werden, in welchem Maße unter den Sondergebiets-Bedingungen PSM-Wirkstoffe in die Gewässer eingetragen werden, ob das Schutzniveau für aquatische Lebensgemeinschaften eingehalten wird und inwieweit PSM-bedingte Auswirkungen auf Artenzusammensetzung und Populationsdichte von Wassertieren nachweisbar sind. Im Rahmen dieser Aufgabenstellung wurden auch Konzept und spezielle Methoden eines parallelen chemisch-biologischen Monitorings in Kleingewässern (PESTEMER et al., 2005) erarbeitet und erprobt.

2 Untersuchungsstandorte

2.1 Standortauswahl und -charakterisierung

Für die Studie wurden insgesamt vier repräsentative Untersuchungsgewässer im Alten Land bei Hamburg südlich der Niederelbe in den Gemarkungen von Neuenkirchen, Estebrügge und Jork ausgewählt (Übersicht in Tabelle 1). Die Gewässer waren ständig wasserführende, in ihrer Struktur ähnliche Parzellengräben, die an drei praxisüblich behandelte Apfelanlagen bzw. an einen Grünland-Standort angrenzten und sich in ihrer möglichen PSM-Belastung unterschieden.

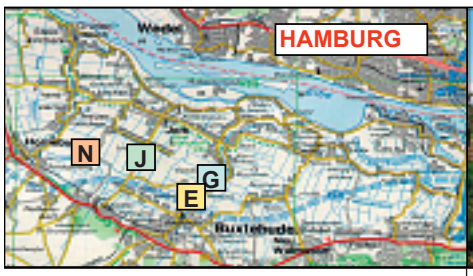
Die drei Gräben an Apfelanlagen wurden aus 40 Untersuchungsstandorten einer Studie des Industrieverbandes Agrar im Alten Land (DEMBINSKI, persönliche Mitteilung) ausgewählt. Auswahlkriterien waren Ähnlichkeit in gewässermorphologischen Merkmalen und Pflanzenbewuchs sowie Unterschiede in der potentiellen PSM-Exposition, die sich durch unterschiedliche Bewirtschaftungsweise und unterschiedliche Abstände zwischen Graben und Obstanlage ergeben können. Die Baumreihen verliefen an den drei Standorten parallel zum Gewässer.

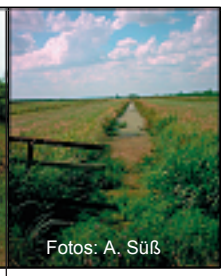
Der Untersuchungsstandort in **Neuenkirchen** war ein Graben inmitten integriert bewirtschafteter Apfelanlagen, der seit 1993 nicht mehr geräumt worden war und im Untersuchungsbereich keine deutliche Verbindung zu anderen Gewässern hatte. Durch den geringen Abstand zwischen Gewässerrand und Apfelanlage war kein Fahren neben dem Graben möglich, so dass die ersten Baumreihen links und rechts des Grabens nur durch gewässerzugewandte Spritzung behandelt werden konnten.

Der Graben in **Estebrügge** hatte einen größeren Abstand zu den ebenfalls beidseitig integriert bewirtschafteten Apfelanlagen, und die erste Baumreihe konnte gewässerabgewandt gespritzt werden. Dieser Parzellengraben war 1999 zum letzten Mal geräumt worden und stand mit einem Vorfluter in direkter Verbindung.

Der Graben in **Jork** war als Referenzstandort ohne chemischen Pflanzenschutz vorgesehen. Er lag innerhalb ökologisch bewirtschafteter Apfelanlagen und war ebenfalls zuletzt 1999 geräumt worden. Im ersten Untersuchungsjahr traten jedoch in

Tab. 1. Charakterisierung der untersuchten Gräben im Alten Land (2001 bis 2003)




Fotos: A. Süß

Standort Kulturart Pflanzenschutz	Neuenkirchen Apfel integriert	Estebrügge Apfel integriert	Jork Apfel ökologisch	Estebrügge Grünland –
Abstand zw. Anlage u. Wasser (m)	2,9	4,5	5,8	ca. 50
Abst. zw. Anlage u. Böschung (m)	2,4	3,8	3,8	ca. 50
mittlere Wasserbreite (m)	3,4	4,0	2,9	3,0
Wassertiefe (cm)	53 (36–70)	49 (20–71)	56 (40–89)	29 (10–47)
Wassertemperatur (°C)	18 (6–26)	17 (8–22)	17 (8–24)	17 (8–23)
pH-Wert	7,3 (6,5–9,2)	7,4 (6,4–9,2)	7,6 (6,9–9,5)	7,2 (7,0–8,1)
O_2-Gehalt (mg/l)	9,0 (3,2–14,3)	7,0 (1,1–17,8)	8,4 (2,7–16,9)	5,9 (0,8–11,3)
O_2-Gehalt (%)	93 (31–149)	70 (11–170)	87 (29–161)	61 (8–112)
Leitfähigkeit (µS)	361 (185–513)	914 (334–1378)	523 (312–939)	1101 (486–1750)
Ammonium (mg/l)	0,85 (0,3–1,7)	0,91 (0,2–2,2)	0,93 (0,2–2,1)	1,24 (0,3–2,3)
Orthophosphat (mg/l)	0,12 (0,01–0,49)	0,75 (0,01–2,1)	0,31 (0,01–1,5)	0,38 (0,03–0,78)
Härte (°dH)	8 (3–10)	12 (6–18)	12 (6–17)	9 (4–11)
DOC (mg C/l) (ab 2002)	24 (15–35)	20 (12–33)	18 (10–32)	39 (24–57)
Wassergüteklasse	I–II	II–III	II–III	II–III
Artenzahl der Wasserpflanzen	27	22	22	20

diesem Graben unerwartete Wirkstofffunde auf, die durch zusätzliche Beprobung auf den Zustrom von PSM-belastetem Wasser aus einem benachbarten Sammelgraben zurückgeführt werden konnten.

Ab 2002 wurde als neuer Referenzstandort ein ebenfalls in Estebrügge liegender gewässermorphologisch passender Graben ausgewählt, der von **Grünland** ohne PSM-Anwendungen umgeben war.

Alle Gräben wiesen eine zu vernachlässigende Fließgeschwindigkeit auf, so dass sie quasi als Stillgewässer betrachtet werden konnten. Sie fungierten einerseits als Entwässerungsgräben, dienen andererseits jedoch auch gelegentlich zur Entnahme größerer Wassermengen zum Zwecke der Beregnung der benachbarten Apfelanlagen. Die Sohle der Gräben bestand aus einer 40 bis 60 cm dicken Schicht von Detritus und Faulschlamm über Klei.

2.2 Physikalisch-chemische und biotische Gewässerparameter

An allen Parzellengräben wurde in 50 bis 100 m Entfernung vom Beginn des Grabens ein 100 m langer Gewässerabschnitt für die Untersuchungen ausgewählt, aus dem sämtliche Proben für die Erfassung der physikalisch-chemischen und biotischen Gewässerparameter, die Rückstandsanalyse von PSM und die Analyse der aquatischen Fauna entnommen wurden. Die in den Gräben von April bis September/Oktober der Jahre 2001 bis 2003 erfassten Wasserparameter sind als Mittelwerte (teilweise mit ihren Minima und Maxima) in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Messung von Temperatur, Sauerstoffgehalt, pH-Wert und Leitfähigkeit erfolgte in der Regel wöchentlich, die der anderen Werte 4- bis 6-mal jährlich.

Für die **Flora** der vier Gräben waren Arten der untergetauchten Laichkrautgesellschaft und Arten der Froschbiss- und Wasserlinsendecken charakteristisch, die mit hohen Abundanzen und hoher Stetigkeit auftraten. Die festgestellten Arten dieser Gesellschaften sind typisch für mäßig bis stark nährstoffreiche, windgeschützte und wenig bewegte Gewässer der Güteklasse II. Durch Ermittlung der Indikationswerte (Saprobie bzw. Trophie) des Makrozoobenthos im Jahr 2001 und der Kieselalgen im Jahr 2002 (BUHR, unveröffentlicht) konnte die Einstufung in die **Wassergüteklassen** differenziert werden (Tab. 1). Die Nährstoffbelastung ist insgesamt in Neuenkirchen als gering bis mäßig, in Jork als mäßig, in Estebrügge als mäßig bis stark und im Grünland-Standort als mäßig bis sehr stark einzuschätzen.

2.3 PSM-Einsatz

Im Rahmen des Monitoring-Projektes meldeten die Bewirtschafter der Apfelanlagen alle PSM-Anwendungen an den ausgewählten Gräben an das Obstbau-Versuchs- und Beratungszentrum Jork, das vor Ort für die zeitnahe Erfassung der Initialrückstände nach Applikation verantwortlich war. Insgesamt wurden rund 200 Spritzungen (meist beiderseits des Grabens) mit insgesamt 27 Wirkstoffen angegeben, die in ihrer Häufigkeit in Tabelle 2 aufgeführt sind.

Die Behandlungshäufigkeit war mit ca. 15 Spritzungen chemischer PSM an jeder Grabenseite im Mittel der Jahre in allen Apfelanlagen gleich. Auch die Anzahl der Wirkstoffeinsätze war an den integriert bewirtschafteten Standorten mit etwa 30 an jeder Grabenseite im Mittel der Jahre vergleichbar. Allein ein Drittel der Wirkstoffeinsätze erfolgte dort mit dem Fungizidwirkstoff Captan. In Estebrügge wurden von 2001 bis 2003 insgesamt 18 Wirkstoffe eingesetzt. In Neuenkirchen ergaben sich aufgrund der unterschiedlichen Bewirtschafter links bzw. rechts des Grabens unterschiedliche Spritztermine und mit 24 Wirkstoffen ein breiteres Spektrum. An diesem Standort war im Jahr 2003 das Maximum der Wirkstoffeinsätze zu verzeichnen. Am ökologisch bewirtschafteten Standort Jork waren durchschnittlich 22 Wirkstoffeinsätze je Grabenseite mit Kupfer- und Schwefelpräparaten zu verzeichnen. Die dort außerdem applizierten biologischen Mittel, wie NeemAzal, Madex, Algen- und Schachtelhalmextrakt, wurden nicht berücksichtigt.

3 Chemisches Monitoring

3.1 Material und Methoden

3.1.1 Wasserprobenahme

Um die Initialkonzentrationen von potentiell in die Gewässer eingetragenen PSM ermitteln zu können, wurde eine Handprobenahme ereignisorientiert nach Applikation durchgeführt. Dazu wurden entlang der 100 m langen Beprobungsstrecke im Abstand von ca. 20 m fünf Schöpfproben von etwa 0,5 l Wasser aus der oberen Wasserschicht (ca. 0–20 cm) entnommen. Die einzelnen Proben wurden gemischt und in eine braune 2,5-Liter-Glasflasche gefüllt. Nach Anwendung eines kupferhaltigen Präparates wurden die Proben in PE-Flaschen abgefüllt. In Wochen ohne Behandlung der Apfelanlagen erfolgte eine routinemäßige Beprobung zur Erfassung von Rückstandsdynamik bzw. Hintergrundbelastung.

Im Jahr 2001 kamen zusätzlich automatische Probenehmer zum Einsatz, die in regelmäßigen Zeitabständen Wasserproben aus den Gräben entnahmen und zu Tagesmischproben abfüllten. Diese wurden direkt bzw. nach Herstellung von Wochenmischproben analysiert.

Der Beprobungszeitraum erstreckte sich jährlich über die gesamte Vegetationsperiode (April bis September/Oktober). Die Lagerung der Proben erfolgte bis zur Analyse bei ca. 4 °C im Dunkeln, der Transport in der Regel 14-tägig.

3.1.2 Analytik

Alle Wasserproben wurden mittels einer modularen **Multimethode** auf die Anwesenheit applizierter und weiterer relevanter, mit der Methode erfassbarer organisch-chemischer PSM analysiert. Die Methode war für ca. 80 Wirkstoffe (29 Herbizide, 28 Fungizide, 20 Insektizide und 3 Akarizide) validiert. Die Wasserproben wurden filtriert (Faltenfilter, Rückhaltebereich 4–7 µm) und mit Surrogaten (siehe 3.1.3) versetzt. Nach Festphasenextraktion (Chromabond HR-P) wurden Screening und Quantifizierung mittels GC/MS und/oder LC/MS/MS durchgeführt. Die Auswertung erfolgte quantitativ nach der Methode des internen Standards unter Verwendung von Standardlösungen in Lösungsmittel (BISCHOFF et al., 2003).

Nicht analysiert wurden Wachstumsregler (Naphthylessigsäureamid, Ethephon), Glyphosat, Metiram, Schwefel und Präparate des ökologischen Anbaus.

Das **Pyrethroid** beta-Cyfluthrin war mit der Multimethode nicht ausreichend erfassbar und wurde daher nach Applikationen mit einer Extramethode nachgewiesen. Dafür wurden die Wasserproben sofort vor Ort filtriert und mit Lösungsmittel extrahiert. Die Quantifizierung wurde mittels GC/ECD und die Identitätsabsicherung mit GC/MS/MS durchgeführt.

Auch **Kupfer** wurde mit einer Extramethode erfasst, im Jahre 2001 zunächst stichprobenartig in Jork und in den folgenden Jahren an allen Standorten. In den Jahren 2001 und 2002 wurden die Kupfergehalte mittels Emissionsspektrometrie (ICP) bestimmt. Dafür wurden die Wasserproben filtriert (Celluloseacetat-Membranfilter, 0,45 µm) und angesäuert. Die Bestimmungsgrenze dieses Messverfahrens lag bei 20 µg/l. Die Kupfer-Konzentrationen im Wasser lagen jedoch in der Regel darunter, so dass im Jahr 2003 alle Messungen mittels Atomabsorptionsspektrome-

Tab. 2. Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und Zahl der Einsätze in Apfelanlagen an drei Gräben im Alten Land (2001 bis 2003)

		Standort	Neuenkirchen (integriert)						Estebrügge (integriert)						Jork (ökologisch)					
		Untersuchungsjahr	2001		2002		2003		2001		2002		2003		2001		2002		2003	
	Wirkstoff	Präparat	li.*	re.*	li.	re.	li.	re.	li.	re.	li.	re.	li.	re.	li.	re.	li.	re.	li.	re.
Insektizide/Akarizide	beta-Cyfluthrin	Bulldock	1	1			1	1	1	1			1	1						
	Fenoxycarb	Insegar					1													
	Fenpyroximat	Kiron							1	1			1	1						
	Indoxacarb	STEWARD						2												
	Methoxyfenozide	Runner						1												
	Oxydemeton-methyl	Metasystox R		1	1	1			1	1	1	1								
	Pirimicarb	Blattlausfrei Pirimor G				1		1			2	2								
	Tebufenozid	Mimic		1		1		1												
	Thiacloprid	Calypso					1						1	1						
Fungizide	Benomyl	Du Pont Benomyl		1	1				1	1	1	1								
	Captan	Malvin	8	8	7	13	7	8	9	9	9	9	11	11						
		Merpan 80 WDG			1		1	1					2	2						
	Cyprodinil	Chorus				1	1						1	1						
	Dichlofluanid	Euparen	1	4	1	1	2	1	1	1	1	1	2	2						
	Dithianon	Delan SC 750	1	3		1	2	3												
	Fluquinconazol	Vision**	1	1	1	1	2	2	2	2	1	1	1	1						
	Kresoxim-methyl	Discus							1	1	1	1								
	Kupfer***	Funguran u. a.	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	6	21***	6	6	4	4
	Metiram	Polyram WG	4		2			3	3	3	1	1	2	2						
	Penconazol	Omnex	2	1	1	1	3	3			1	1	1	1						
	Pyrimethanil	Scala		1																
		Vision**	1	1	1	1	2	2	2	2	1	1	1	1						
	Triadimenol	Bayfidan	1						1	1										
	Trifloxystrobin	Flint				1														
	Schwefel	Netzschwefel	6	2	4	6	7	7	7	7	10	10	7	7	2	21	19	19	12	12
He.	Glyphosat	Roundup		2																
		Spritztermine/Jahr	**15**	**20**	**11**	**16**	**14**	**14**	**16**	**16**	**13**	**13**	**17**	**17**	**8**	**21**	**20**	**20**	**12**	**12**
		Wirkstoffeinsätze/Jahr	**27**	**28**	**21**	**30**	**31**	**37**	**31**	**31**	**30**	**30**	**32**	**32**	**8**	**42**	**25**	**25**	**16**	**16**

* Anzahl der Applikationen in der Anlage links bzw. rechts vom Graben
** Vision enthält **zwei** Wirkstoffe, die beide gezählt wurden
*** Kupferoxychlorid in Neuenkirchen und Estebrügge / Kupfersulfat in Jork (2001: 21 experimentelle Applikationen mit maximal 2,1 kg/ha auf Teilflächen)

trie (AAS, Bestimmungsgrenze: 0,3 µg/l) durchgeführt wurden. Hierfür wurden die Wasserproben weder filtriert noch angesäuert.

3.1.3 Validierung

Die **Multimethode** wurde im gesamten Untersuchungszeitraum in regelmäßigen Abständen überprüft, um einerseits die Datenbasis für bereits in die Methode einbezogene Stoffe zu erweitern und andererseits die Eignung der Methode für neue Substanzen zu testen. Die Zusatzversuche wurden mit verschiedenen Konzentrationen im Bereich von 0,05 µg/l bis 5,0 µg/l durchgeführt. Die Zahl der Wiederholungen reichte von n = 4 (für die erstmals im Jahr 2003 applizierten Insektizide Fenoxycarb, Indoxacarb, Methoxyfenozide und Thiacloprid) bis n = 16.

Die mittleren Wiederfindungsraten für die in den Wasserproben nachgewiesenen Wirkstoffe sind im unteren Teil der Abbildung 1 zusammengefasst. Sie lagen überwiegend zwischen 70 % und 110 % mit relativen Standardabweichungen von in der Regel unter 10 %, womit die Vorgaben der EU-Richtlinie 96/46/EG (ANONYM, 1996) erfüllt waren.

Wiederfindungsraten über 100 % wie zum Beispiel für Tebufenozid können auf Matrixeffekte zurückgehen und möglicherweise kann daraus eine Überschätzung der Rückstände in der Probe resultieren. Die Verwendung von Matrixstandards zur Quantifizierung der PSM-Rückstände, um die Einflüsse der Probenmatrix zu reduzieren oder auszuschalten, war aufgrund der Hintergrundbelastung in den Wasserproben nicht möglich. Deutlich unter 100 % liegende Wiederfindungsraten wie zum Beispiel für Methoxyfenozide oder Carbendazim weisen auf eine potentielle Unterschätzung der ermittelten Werte hin.

Für alle PSM – ausgenommen Dichlofluanid, Methoxyfenozide und Thiacloprid – ergab sich aus den Untersuchungen eine Bestimmungsgrenze von 0,05 µg/l. Dichlofluanid ist ein hydrolytisch instabiler Stoff, der erst in höheren Konzentrationen im Wasser sicher nachgewiesen werden konnte. Im Falle von Methoxyfenozide und Thiacloprid liegen bislang nur wenige Daten vor, hier sind weitere Zusatzversuche zur gesicherten Ermittlung der Bestimmungsgrenze erforderlich.

Durch Einsatz von Surrogaten (Stellvertretersubstanzen) wurde kontrolliert, ob jede Probe innerhalb der festgelegten Anforderungen an die Methode analysiert wurde. Beim Surrogat handelt es sich um einen Standard, der vor der Aufarbeitung jeder Probe zugesetzt und zur Kontrolle des gesamten Analysenverfahrens anhand seiner Wiederfindungsrate verwendet wird. Der Surrogat-Standard muss unter den gegebenen methodischen Bedingungen möglichst quantitativ (zwischen 70 % und 110 %) im Probenextrakt wiedergefunden werden. Proben, bei denen das Ergebnis für das Surrogat nicht den geforderten Kriterien entspricht, können nicht oder nur eingeschränkt berücksichtigt werden. In 97 % der 406 untersuchten Proben lag die Wiederfindungsrate für das Surrogat Acetochlor zwischen 70 % und 110 %, im Mittel bei 93 % (relative Standardabweichungen von 7 % bis 13 %). Insgesamt traten 7 Überschreitungen (Maximalwert 126 %) und 6 Unterschreitungen (Minimalwert 18 %) auf. Nur bei 4 Proben war auf Grund dessen eine deutliche Unterschätzung der Wirkstoffgehalte in den Wasserproben möglich. Keine dieser Proben wurde jedoch direkt nach einer Applikation gezogen, so dass daraus keine Unterschätzung der Initialkonzentration resultierte. Eine Korrektur der Ergebnisse anhand derer für das Surrogat wurde nicht vorgenommen.

Die Zusatzversuche zur Validierung der Methode zur Bestimmung des **Pyrethroids** beta-Cyfluthrin wurden mit den Konzentrationen 0,1 µg/l (n = 6) und 1,0 µg/l (n = 4) durchgeführt (SEEFELD, persönliche Mitteilung). Die Wasserproben aus dem Alten Land wurden dotiert, filtriert und extrahiert. Die Wiederfindungsraten lagen bei 85 % bzw. 81 % mit relativen Standardabweichungen von 18 % bzw. 8 %. Die Filter mit den Filtrationsrückständen wurden ebenfalls analysiert, um die Höhe

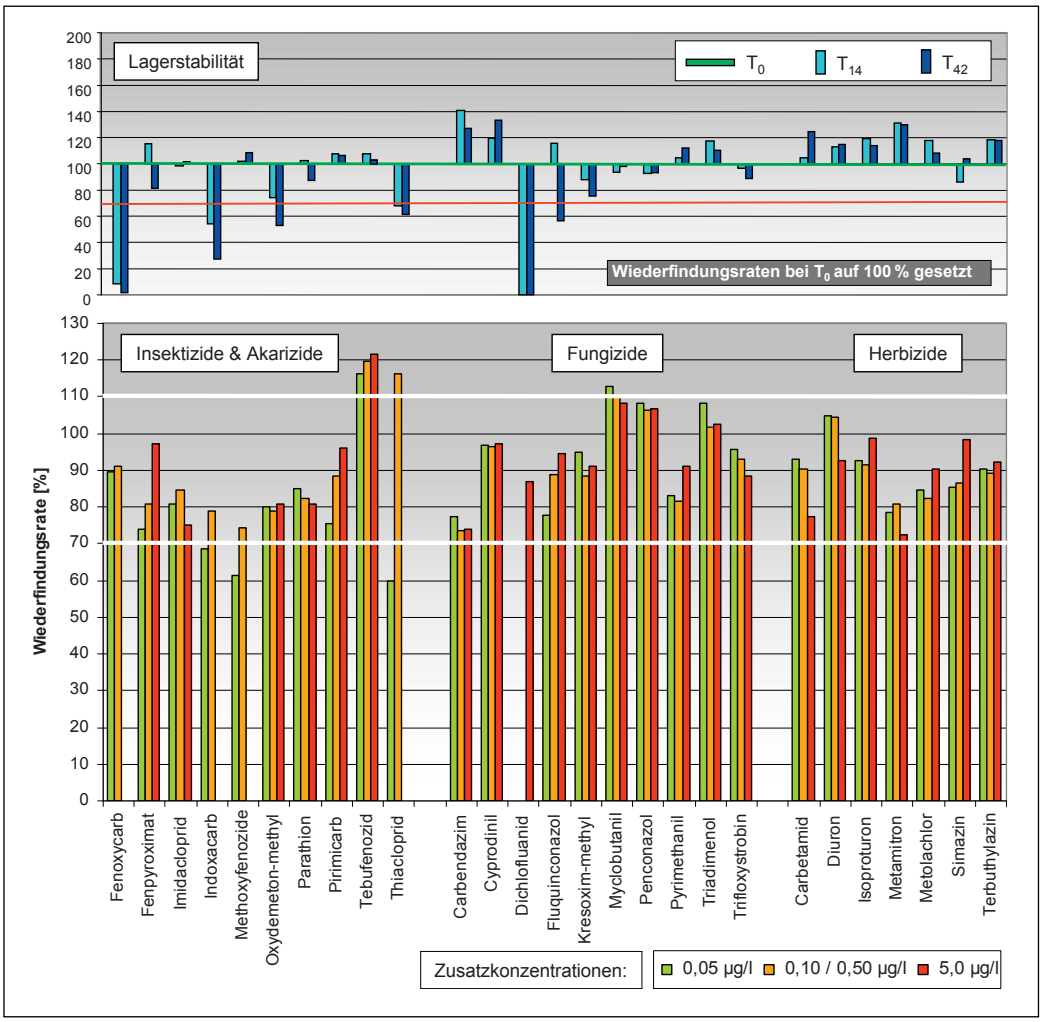


Abb. 1. Wiederfindungsraten (unten) und Lagerstabilität (oben) der im Alten Land in den Jahren 2001 bis 2003 mit der Multimethode nachgewiesenen PSM-Wirkstoffe.

eventueller Wirkstoff-Verluste durch Filtration zu ermitteln. Bei der unteren Konzentration lagen die Wirkstoff-Rückstände im Filter unter der Nachweisgrenze. Bei der oberen Konzentration betrug der Anteil der beta-Cyfluthrin-Rückstände im Filter durchschnittlich 4 %.

3.1.4 Lagerstabilität

Um zu überprüfen, ob die im Monitoring untersuchten Substanzen unter den gewählten Transport-, Lager- und Aufarbeitungsbedingungen und über den erforderlichen Zeitrahmen stabil blieben, wurden Lagerstabilitätstests durchgeführt. Dazu wurde Oberflächenwasser aus dem Grünlandgraben verwendet, das vor Beginn der Applikationen gezogen wurde. Die Dotierlösung enthielt alle PSM-Wirkstoffe, nach denen in den Proben mit der Multimethode gesucht wurde. Die Konzentration der Zusätze betrug im Allgemeinen 5,0 µg/l bzw. 0,5 µg/l für Fenoxycarb, Indoxacarb, Methoxyfenozide und Thiacloprid. Nach der Dotierung wurden die Proben 14 bzw. 42 Tage bei ca. 4 °C im Dunkeln gelagert. Die Zeiträume wurden entsprechend den realen Transport- und Lagerbedingungen im Projekt ausgewählt. Durchschnittlich 70 % der Proben wurden bis zu 14 Tagen und weitere 20 % bis zu 21 Tagen gelagert. Bei den Wasserproben, die bis zur Analyse noch länger gelagert wurden, handelte es sich um Routineproben, die in der Regel lange nach den Behandlungen genommen wurden oder Proben nach Anwendungen von Präparaten, deren Wirkstoffe analytisch ohnehin nicht erfassbar waren (zum Beispiel Captan und Dichlofluanid).

Die Ergebnisse der Stabilitätsprüfung sind im oberen Teil der Abbildung 1 normiert auf den Ausgangswert T_0 = 100 % dargestellt. Die Lagerstabilität wird für einen gegebenen Zeitraum als gesichert angesehen, wenn die Wiederfindungsrate in der gelagerten Probe mindestens noch 70 % gegenüber der frisch angesetzten Probe beträgt (ANONYM, 1997).

Die Herbizide und der überwiegende Teil der Fungizide erwiesen sich über die Lagerungsdauer hinweg als ausreichend stabil. Die Überbefunde sind mit den bereits oben erwähnten Matrixeffekten zu erklären, die erfahrungsgemäß in gelagerten Proben verstärkt auftreten können. Dichlofluanid war in den gelagerten Proben nicht mehr nachweisbar. Bei Fluquinconazol und Kresoxim-methyl wurde erst nach 42-tägiger Lagerung die 70 %-Marke erreicht bzw. unterschritten. Bei den Insektiziden war die Zahl der instabilen Wirkstoffe deutlich größer. Dies gilt insbesondere für Indoxacarb und Fenoxycarb, die nach 14-tägiger Lagerung bereits zu ca. 40 % bzw. 90 % abgebaut waren.

3.2 Ergebnisse

Durch die Rückstandsanalyse von insgesamt 406 ereignisbezogenen und wöchentlichen Proben wurden sowohl die Wirkstoffe der aktuellen als auch der vorangegangenen Applikationen erfasst. Die angestrebte zeitnahe Handprobenahme nach Applikation konnte in den drei Untersuchungsjahren aus organisatorischen Gründen nicht durchgehend realisiert werden. Die Zeitspanne zwischen Applikation und Probenahme reichte von 2 Stunden bis 123 Stunden und betrug im Mittel 24 Stunden. Die Handschöpfproben enthielten in der Regel die höchsten Wirk-

Tab. 3. Maximalwerte der an allen Standorten in den Jahren 2001 bis 2003 untersuchten Wirkstoffe und Anzahl der Befunde in den analysierten Wasserproben

Maximalwerte [µg/l]		Neuenkirchen integriert – 2,9 m Abstand			Estebrügge integriert – 4,5 m Abstand			Jork ökologisch			Estebrügge Grünland	
		2001	2002	2003	2001	2002	2003	2001	2002	2003	2002	2003
Anzahl Proben		**76**	**24**	**36**	**25**	**21**	**34**	**39**	**21**	**31**	**22**	**27**
Akarizide / Insektizide	Beta-Cyfluthrin	**0,4** (3)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	---	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	Fenoxycarb	n.a.	n.a.	**0,05** (1)	n.a.	n.a.	---	n.a.	n.a.	---	n.a.	---
	Fenpyroximat	---	---	---	---	---	**0,12** (1)	---	---	---	---	---
	Imidacloprid	---	1,4 (9)	0,09 (3)	---	---	---	0,13 (10)	---	---	---	---
	Indoxacarb	n.a.	n.a.	---	n.a.	n.a.	---	n.a.	n.a.	---	n.a.	---
	Methoxyfenozide	n.a.	n.a.	**2,5** (20)	n.a.	n.a.	0,20 (14)	n.a.	n.a.	---	n.a.	---
	Oxydemeton-methyl	**31** (16)	**22** (3)	---	**13** (7)	**0,47** (3)	---	1,0 (12)	---	0,07 (2)	---	---
	Parathion	0,09 (1)	---	---	---	---	---	0,22 (5)	---	---	---	---
	Pirimicarb	0,26 (6)	**16** (21)	**2,7** (27)	0,17 (6)	**0,65** (16)	0,25 (8)	0,66 (28)	0,27 (13)	0,51 (19)	---	0,07 (2)
	Tebufenozid	**20** (67)	**6,5** (24)	**11** (36)	0,19 (5)	---	0,46 (23)	0,84 (38)	0,08 (4)	1,0 (29)	---	0,13 (13)
	Thiacloprid	n.a.	n.a.	**4,5** (21)	n.a.	n.a.	**0,45** (7)	n.a.	n.a.	---	n.a.	---
Fungizide	Carbendazim[1]	**1,0** (69)	**0,08** (1)	0,35 (28)	**0,16** (20)	**0,12** (8)	1,6 (9)	0,43 (29)	0,19 (4)	0,20 (12)	---	---
	Cyprodinil	1,0 (63)	**0,20** (2)	**1,0** (16)	1,1 (18)	---	**2,2** (14)	0,74 (36)	---	0,38 (13)	---	---
	Captan	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	Dichlofluanid	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	Dithianon	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	Fluquinconazol	**5,0** (56)	**4,0** (22)	**1,5** (35)	**5,6** (11)	**0,35** (11)	---	0,18 (12)	0,20 (5)	0,07 (6)	---	---
	Kresoxim-methyl	---	---	---	**2,3** (2)	**0,43** (2)	---	---	---	---	0,05 (1)	---
	Kupfer	n.a.	**52** (8)	**56** (35)	n.a.	**263** (8)	**35** (34)	**70** (5)	**53** (6)	**53** (31)	**107** (8)	**39** (27)
	Myclobutanil	---	0,12 (6)	0,09 (2)	---	0,05 (1)	---	---	---	0,31 (16)	---	---
	Penconazol	**2,5** (26)	**0,79** (24)	**1,5** (23)	---	**0,38** (8)	**0,25** (7)	0,13 (6)	---	0,09 (2)	---	---
	Pyrimethanil	**51** (73)	**19** (24)	**6,2** (33)	**27** (25)	**1,5** (21)	**1,2** (22)	4,5 (39)	1,9 (19)	0,72 (26)	0,13 (6)	0,07 (2)
	Triadimenol	**0,91** (37)	---	---	**0,18** (4)	---	---	0,46 (5)	---	---	---	---
	Trifloxystrobin	n.a.	---	---	n.a.	---	---	n.a.	---	---	---	---
Herbizide	Carbetamid	---	---	---	---	---	---	---	---	0,05 (2)	---	---
	Diuron	0,38 (28)	0,20 (11)	---	0,31 (4)	---	---	1,8 (39)	0,15 (7)	0,19 (21)	0,07 (1)	0,06 (2)
	Isoproturon	---	---	---	0,37 (2)	---	---	---	---	---	---	---
	Metamitron	---	---	0,09 (1)	9,2 (1)	---	---	---	---	---	---	---
	Metolachlor	---	---	---	0,06 (1)	---	---	---	---	---	0,19 (1)	0,10 (1)
	Simazin	0,99 (33)	---	---	0,38 (15)	---	---	0,77 (28)	0,09 (13)	0,13 (11)	---	---
	Terbuthylazin	---	---	---	0,06 (1)	---	---	---	---	---	---	0,05 (1)

stoffgehalte verglichen mit den Proben, die im Untersuchungsjahr 2001 durch automatische Probenehmer gezogen wurden. Die Wirkstoffspektren beider Methoden waren vergleichbar.

In Tabelle 3 sind die an den einzelnen Standorten jeweils höchsten gemessenen Wirkstoffgehalte (≥ 0,05 µg/l) aufgeführt. Abbildung 2 stellt zusätzlich das Auftreten und die Abnahme der einzelnen Wirkstoffe sowie deren Überlagerung in der jeweils am höchsten belasteten Wasserprobe pro Kalenderwoche und Jahr als Stapelgraphik dar.

Insgesamt wurden 26 PSM-Wirkstoffe (einschließlich Kupfer) gefunden. Neben den als appliziert gemeldeten Stoffen (grau unterlegt) wurden 10 weitere Wirkstoffe (vor allem Herbizide) nachgewiesen, die wahrscheinlich durch Wasseraustausch bzw. Ferntransport von Nachbarkulturen in die Gräben gelangten und möglicherweise auch aus dem kommunalen Bereich stammten. Von einigen der applizierten Fungizide (zum Beispiel Euparen, Malvin/Merpan, Delan) waren, bedingt durch die physikalisch-chemischen Wirkstoffeigenschaften (geringe Hydrolyse- und/oder Photostabilität), keine Rückstände zu finden.

Die Zahl in Klammern zu jedem Maximalwert in Tabelle 3 gibt die Anzahl der Funde für den jeweiligen Wirkstoff pro Jahr an. An allen Standorten und über alle Jahre hinweg trat unter den Fungiziden Pyrimethanil durch sein stetiges Auftreten hervor. Von den Insektiziden waren insbesondere Pirimicarb, Tebufenozid und im Jahr 2003 auch Methoxyfenozide und Thiacloprid über längere Zeit nach Applikation in den Proben zu finden. Auffällig war auch der häufige Nachweis der in den untersuchten Gräben nicht applizierten Herbizide Simazin und Diuron.

Am höchsten belastet war der Graben von Neuenkirchen, bei dem der Abstand zwischen Wasser und Apfelanlage weniger als 3 m betrug und die Spritzung der ersten Baumreihe zum Gewässer hin erfolgte. Die maximalen Wirkstoffgehalte (ohne Kupfer) wurden im Jahr 2001 mit 51 µg/l bei dem Fungizid Pyrimethanil und 31 µg/l bei dem Insektizid Oxydemeton-methyl festgestellt. In Estebrügge waren die Konzentrationen aufgrund eines größeren Abstandes der Anlage vom Gewässer und der gewässerabgewandten Spritzung niedriger. Die Maximalwerte wurden auch hier nach Applikation von Pyrimethanil und Oxydemeton-methyl mit 27 µg/l bzw. 13 µg/l (in derselben Probe) ermittelt.

Am ökologisch bewirtschafteten Standort Jork, an dem keine organisch-chemischen PSM eingesetzt wurden, waren 15 Wirkstoffe im Grabenwasser messbar, wenn auch nur in niedrigen

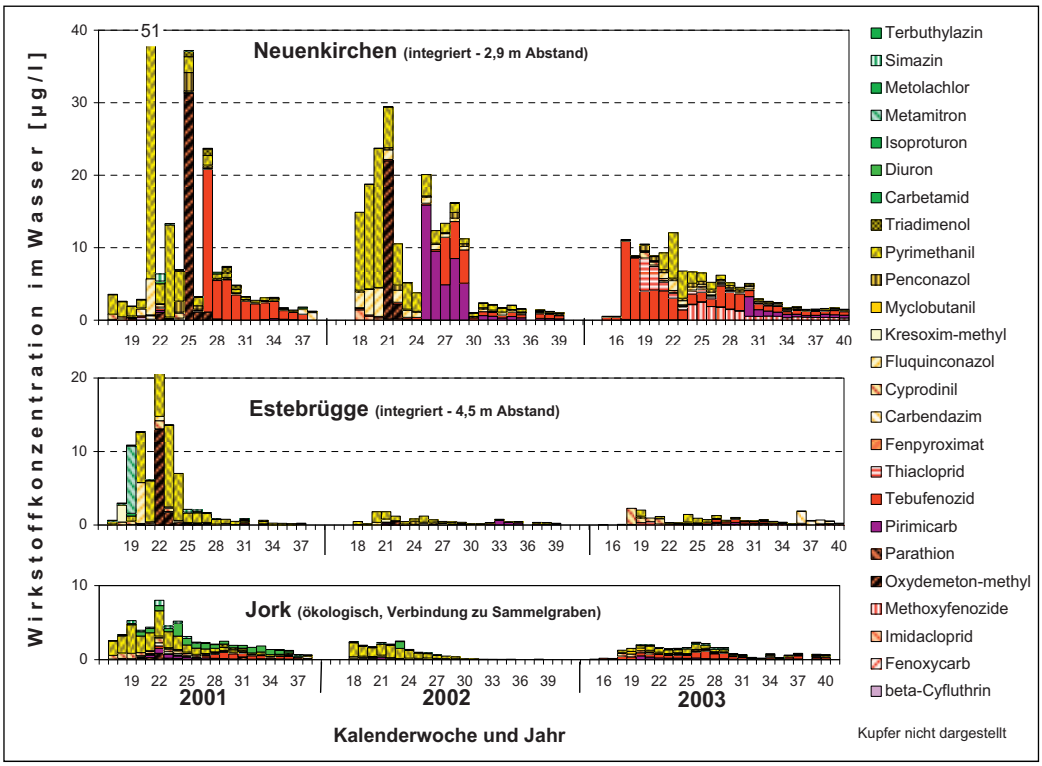


Abb. 2. Summe der PSM-Rückstände in Gräben des Alten Landes in den Jahren 2001 bis 2003 (wöchentliche Maxima).

Konzentrationen (zum Beispiel maximal 4,5 µg/l bei Pyrimethanil). Die Ursache dafür war in der direkten Verbindung dieses Grabens mit einem Sammelgraben zu sehen, wie durch die Beprobung des benachbarten Sammelgrabens ab dem Jahr 2002 eindeutig belegt wurde. Die im Parzellengraben nachgewiesenen PSM-Rückstände wurden gleichzeitig auch im Sammelgraben gefunden, wobei die Konzentrationen dort in jedem Fall höher lagen (SÜSS et al., 2004). Es ist daher auszuschließen, dass am Parzellengraben Jork Behandlungen mit den gefundenen PSM (außer Kupfer) vorgenommen wurden.

Der Grünland-Standort war nur verschwindend gering mit PSM-Rückständen kontaminiert (maximal 0,2 µg/l).

Von 2001 zu 2003 war bei den PSM-Gehalten insgesamt eine abnehmende Tendenz zu verzeichnen, obwohl zwischen den Jahren keine wesentlichen Unterschiede in der Anzahl der Wirkstoffeinsätze bzw. in Neuenkirchen im Jahr 2003 sogar eine Zunahme zu verzeichnen waren.

Das Insektizid beta-Cyfluthrin wurde in Neuenkirchen 2001 im Rahmen eines Praxisexperiments appliziert und analysiert. Von den Messergebnissen wurde die 12 Stunden nach Applikation ermittelte Konzentration in den Datenpool des Monitorings übernommen. In adäquater Weise wurde das 2003 in Estebrügge applizierte beta-Cyfluthrin untersucht, während nach den anderen beiden Applikationen des Wirkstoffs an diesen Gräben (Tab. 3) nicht den Erfordernissen entsprechend beprobt wurde und daher keine wertbaren Messergebnisse vorliegen.

Bei der im Jahr 2001 zunächst nur in Jork stichprobenartig durchgeführten Kupferanalyse ergaben sich Werte zwischen < 20 µg/l (Bestimmungsgrenze) und 70 µg/l. Als 2002 dieser Wirkstoff an allen Standorten analysiert wurde, zeigte sich, dass in allen vier Gräben der Großteil der Proben mit ähnlichen Kupfermengen belastet war. Die Gehalte lagen bei 62–76 % aller Proben unter 20 µg/l, bei 24–33 % im Bereich von 20–50 µg/l. Höhere Konzentrationen (zwischen ca. 100 µg/l und 260 µg/l) wurden in jeweils zwei Proben der Standorte Estebrügge und Grünland im August 2002 gemessen. Die Messungen im Jahr 2003 (Bestimmungsgrenze 0,3 µg/l) führten zu ähnlichen Ergebnissen, die Kupfer-Werte lagen jedoch an keinem Standort über 50 µg/l. Länger andauernde Überschreitungen von Konzentrationen ≥ 20 µg/l wurden nur in Estebrügge im Jahr 2002 über sieben Wochen beobachtet.

4 Ökotoxikologische Bewertung der Wirkstoffkonzentrationen

Anhand der Ergebnisse des chemischen Monitoring sollte bewertet werden, ob der Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaften unter den Bedingungen des Sondergebietes gewährleistet ist. Dazu erfolgte ein Vergleich der ermittelten Wirkstoffkonzentrationen mit Qualitätszielen und Daten der aquatischen Ökotoxikologie aus Labortests und Mesokosmosstudien für das PSM-Zulassungsverfahren (BBA- bzw. BVL-Datenbank, STRELOKE, SPANGENBERG, KULA, persönliche Mitteilungen). Aus dem Datenpool der aquatischen Invertebratenfauna (Arten von *Daphnia*, *Chironomus*, *Gammarus* und Mesokosmos-Zönosen) wurde jeweils der niedrigste Toxizitätswert verwendet.

Die Bewertung erfolgte zunächst für jeden PSM-Wirkstoff einzeln. Da jedoch in der Regel Wirkstoffgemische auftraten, bot sich für deren ökotoxikologische Bewertung die Berechnung der Gesamtgefährdung mittels toxic units (toxischen Einheiten, LIESS et al., 2001; PESTEMER et al., 2005) an.

Das erst ab 2002 in allen Gräben untersuchte Kupfer wurde aufgrund verschiedener Unsicherheiten (siehe 6.1) nicht in die allgemeine Bewertung einbezogen.

4.1 Bewertung der Toxizität der Einzelwirkstoffe

Die im chemischen Monitoring maximal ermittelten Wirkstoffkonzentrationen (Tab. 3) wurden verglichen mit der für den jeweiligen Wirkstoff vorliegenden Zielvorgabe (Vorsorgewert mit Sicherheitsfaktor), der NOEC (Konzentration, bei der gerade noch kein Effekt beobachtet wird) sowie der EC_{50} bzw. LC_{50} (Konzentration, bei der 50 % der Tiere beeinflusst werden bzw. sterben). Diejenigen Wirkstoffe, bei denen in den Jahren 2001 bis 2003 eine Überschreitung der Qualitätsziele auftrat, sind in Ta-

belle 4 aufgeführt, wobei Überschreitungen von Qualitätszielen, NOEC- und EC_{50}-Werten unterschiedlich gekennzeichnet sind.

Bei 17 der insgesamt 26 quantifizierten Wirkstoffe lagen die Maximalkonzentrationen in den Gräben über den jeweiligen Qualitätszielen. In den integriert bewirtschafteten Apfelanlagen wurde etwa ein Drittel der gefundenen Wirkstoffe im jeweiligen Untersuchungsjahr nicht appliziert. Bei acht Wirkstoffen waren die NOEC-Werte überschritten, davon bei beta-Cyfluthrin, Pirimicarb und Thiacloprid sogar die EC_{50}. Der Standort Neuenkirchen war hinsichtlich der Häufigkeit und Höhe der Überschreitungen von Schwellenwerten am auffälligsten. Jedoch wurden selbst im Graben in Jork (ohne benachbarten chemischen Pflanzenschutz) durch die Vernetzung der Gewässer Wirkstoffgehalte über Zielvorgabe bzw. NOEC gefunden.

4.2 Bewertung der Gemischtoxizität

Unter Annahme einer additiven Wirkung der Einzelwirkstoffe wurde die Gesamtgefährdung durch die vorliegenden Wirkstoffgemische in Form von toxic units berechnet. Dabei wurde die Konzentration jedes Wirkstoffs in jeder Handschöpf- bzw. Wochenmischprobe zunächst durch dessen jeweils niedrigsten NOEC-Wert für aquatische Invertebraten dividiert und somit gewichtet. Die erhaltenen Quotienten aller gefundenen Wirkstoffe wurden addiert, wobei „n“ die Zahl der zu einem Termin gefundenen Wirkstoffe bedeutet (siehe Formel):

$$\textbf{Gesamtgefährdung}_{NOEC} = \sum_{i=1}^{n} \frac{\text{Konzentration eines Wirkstoffs}}{\text{niedrigste NOEC dieses Wirkstoffs}}$$

Abbildung 3 zeigt die auf diese Weise wöchentlich berechnete Gesamtgefährdung auf der Basis der **NOEC** für die untersuchten Gewässer an Apfelanlagen sowie die Anteile der einzelnen Wirkstoffe daran analog zur Darstellung der Rückstandswerte in Abbildung 2. Bei mehreren Probenahmen je Woche wurde nur die Probe mit dem jeweils höchsten berechneten Toxic-unit-Wert verwendet.

Tab. 4. Pflanzenschutzmittelwirkstoffe in Gräben des Alten Landes mit Maximalkonzentrationen über den Qualitätszielen (alle Proben 2001 bis 2003)

Wirkstoff	Neuenk.			Estebr.			Jork			Grünl.	
	2001	2002	2003	2001	2002	2003	2001	2002	2003	2002	2003
Beta-Cyfluthrin	■		n.a.	n.a.							
Fenoxycarb			▓								
Fenpyroximat						▒					
Imidacloprid		▓	< QZ				< QZ				
Methoxyfenozide			▒			< QZ					
Oxydemeton-methyl	▓	▓		▒	< QZ		< QZ		< QZ		
Parathion	< QZ						▓				
Pirimicarb	▒	■	▓	▒	▒	▒	▒	▒	▒		< QZ
Tebufenozid	▓	▓	▓	< QZ		▒	▒	< QZ	▒		< QZ
Thiacloprid			■			▒					
Carbendazim	< QZ	< QZ	< QZ	< QZ	< QZ	▒	< QZ	< QZ	< QZ		
Cyprodinil	▒	< QZ	▒	▒		▒	< QZ	---	< QZ		
Fluquinconazol	▒	▒	▒	▒	< QZ		< QZ	< QZ	< QZ		
Kresoxim-methyl				▒	< QZ					< QZ	
Kupfer	n.a.	▓	▓	n.a.	▓	▓	▓	▓	▓	▓	▓
Pyrimethanil	▒	▒	< QZ	▒	< QZ	< QZ	< QZ	< QZ	< QZ	< QZ	< QZ
Diuron	< QZ	< QZ		< QZ			▒	< QZ	< QZ	< QZ	< QZ

■ Konzentration > LC_{50} minimal (aquat. Invertebraten)
▓ Konzentration > NOEC minimal (aquat. Invertebraten)
▒ Konzentration > Qualitätsziel (QZ)
n.a. nicht analysiert
NOEC = höchste getestete Konzentration ohne Effekt
EC_{50} bzw. LC_{50} = Konz., bei der 50% der Tiere Effekte zeigen/sterben

In allen Gräben wurden zu nahezu jedem Beprobungstermin mehrere Wirkstoffe gleichzeitig festgestellt, in der Regel waren jedoch nur ein bis zwei Insektizid-Wirkstoffe des Gemisches von toxikologischer Relevanz. Bei einem Wert von 1 toxic unit $_{NOEC}$ liegt die Belastung durch das Stoffgemisch in einem Bereich, bei dem entsprechend dem Zulassungsverfahren für die einzelnen PSM kein Effekt auf Invertebraten zu erwarten ist („Gesamt-NOEC“). Es zeigte sich, dass dieser Triggerwert in Neuenkirchen in jedem Jahr über mehrere Wochen überschritten wurde. Das berechnete Gefährdungspotential war am auffälligsten beeinflusst durch den in der 20. Kalenderwoche (KW) 2001 applizierten Insektizidwirkstoff beta-Cyfluthrin (Bulldock). Dieser Wirkstoff verursachte genau wie Oxydemeton-methyl, Imidacloprid, Fenoxycarb und Thiacloprid kurzzeitige Überschreitungen. Dagegen ergaben sich durch Tebufenozid (Mimic) in jedem Jahr sowie durch Pirimicarb (Pirimor-Granulat) im Jahr 2002 Triggerwert-Überschreitungen über mehrere Wochen. In Estebrügge und Jork traten mit zwei Ausnahmen nur Gesamtgefährdungen < 1 toxic unit$_{NOEC}$ auf.

Die Einhaltung von 1/10 der NOEC, einem Wert, der für die Einzelstoffe oft als Zielvorgabe verwendet wird, war in Neuenkirchen und Jork meist nicht, in Estebrügge weitgehend und am Grünland-Standort vollständig gegeben.

Werte > 1 toxic unit$_{NOEC}$ sind nicht automatisch Indikator für zu erwartende letale Wirkungen, da NOEC und EC_{50} bei den verschiedenen Wirkstoffen unterschiedlich weit auseinander liegen (Faktor 1,4 bis 250 000). Um zu erfassen, in welchem Fall die Verletzung des Schutzniveaus eine Gefährdung der Fauna bedeuten könnte, wurde nach der folgenden Formel die Berechnung der Gesamtgefährdung auf Basis der $\mathbf{EC_{50}}$ bzw. LC_{50} (Minimalwert aquatischer Invertebraten) durchgeführt:

$$\textbf{Gesamtgefährdung}_{EC50} = \sum_{i=1}^{n} \frac{\text{Konzentration eines Wirkstoffs}}{\text{niedrigste } EC_{50} \text{ dieses Wirkstoffs}}$$

Es zeigte sich, dass nur für Neuenkirchen letale Gefährdungen > 1 toxic unit$_{EC50}$ geschätzt wurden. In allen Fällen war dies ausschließlich durch die Überschreitung der EC_{50} bei Einzelwirkstoffen bedingt, und zwar kurzzeitig in der 20. KW 2001 bei beta-Cyfluthrin (1,4 toxic units$_{EC50}$), von der 25.–29. KW 2002 bei Pirimicarb (1,7 bis 3,2 toxic units$_{EC50}$) und von der 19.–20. KW 2003 bei Thiacloprid (1,5 bis 2,0 toxic units$_{EC50}$). In diesen Zeiten war eine direkte Beeinflussung der Lebensgemeinschaften durch die Insektizide zu erwarten.

Eine zusätzliche Gefährdung trat vermutlich durch die Applikation von beta-Cyfluthrin (Bulldock) in Neuenkirchen in der 18. KW 2003 auf, als der Wirkstoff nicht adäquat untersucht wurde („n. a.“ in Tab. 3). Die deshalb geschätzte Gefährdung betrug 40 toxic units$_{NOEC}$ bzw. 0,7 toxic units$_{EC50}$ (Abb. 3). Aus gleichem Grund wurde in Estebrügge die Gefährdung durch die in der 19. KW 2001 erfolgte Applikation von beta-Cyfluthrin geschätzt, wobei sich Werte von ca. 2,7 toxic units$_{NOEC}$ bzw. 0,05 toxic units$_{EC50}$ ergaben, so dass hier keine letalen Auswirkungen zu erwarten waren.

Herbizide und Fungizide außer Kupfer erreichten in keinem Fall potentiell gefährliche Konzentrationen.

4.3 Aktives Biomonitoring

Um die Gefährdung durch das vorgefundene Wirkstoffgemisch nicht nur theoretisch abzuschätzen, wurde in einem aktiven biologischen Monitoring zeitgleich zur Rückstandsanalytik ein Teil der Wasserproben durch Einsetzen von Wasserflöhen der Art *Daphnia magna* in einem 48-Stunden-Test im Labor auf ihre mögliche toxische Wirkung geprüft. Obwohl die in diesen Proben gemessenen Wirkstoffkonzentrationen oft deutlich über der NOEC und mehrmals über dem EC_{50}-Wert für *D. magna* lagen

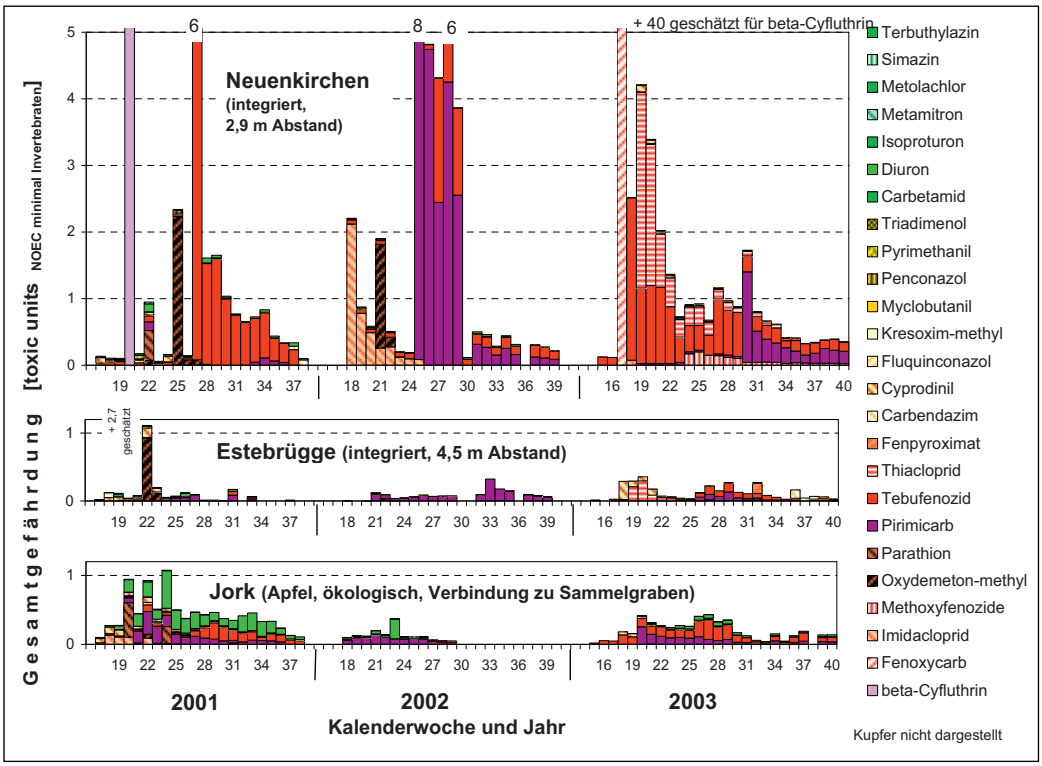


Abb. 3. Gesamtgefährdung der aquatischen Invertebratenfauna in Gräben des Alten Landes durch Pflanzenschutzmittelwirkstoffe in den Jahren 2001 bis 2003 (wöchentliche Toxic-unit-Maxima, berechnet auf der Basis der minimalen NOEC aquatischer Invertebraten).

(Pirimicarb 2002), ergaben sich keine gesicherten Effekte (STÄHLER, 2003 und persönliche Mitteilung). Die Testdauer von zwei Tagen erlaubte allerdings keine Aussagen zu längerfristigen Wirkungen.

5 Biologisches Monitoring

5.1 Material und Methoden

In einem biologischen Monitoring wurde von 2001 bis 2003 der Zustand der aquatischen Zönosen in Sediment und Wasser erfasst. Artenzusammensetzung und Abundanz (Populationsdichte) von Makrozoobenthos (zuzüglich Amphibien und Fische) und Zooplankton wurden mit verschiedenen Beprobungsverfahren untersucht. Jeweils von April bis September/Oktober erfolgten im Jahr 2001 sieben Beprobungen in 4-wöchentlichem Abstand und in den Jahren 2002 und 2003 je vier Beprobungen in 6-wöchentlichem Abstand, also insgesamt 15 Beprobungen innerhalb von drei Jahren. Der Grünlandstandort wurde erst ab 2002 zu acht Terminen untersucht.

Für die Erfassung des **Makrozoobenthos** wurden je Termin an fünf Stellen im Abstand von 20 m auf jeweils 0,1 m² das Sediment mittels Shovel-Sampler entnommen sowie zusätzlich an fünf Stellen im Abstand von ca. 20 m das Wasser und die darin befindlichen Wasserpflanzen auf einer Länge von jeweils 5 m mit einem Kescher (Öffnung 20 × 15 cm) durchstreift (entspricht 750 l Wasservolumen). Die anschließende Auswaschung der Sedimente über ein 0,5-mm-Sieb sowie die Lebendauslese erfolgten im Labor. Die Tiere wurden bis auf die Egel und die Wirbeltiere in 70%igem Alkohol fixiert. Die Bestimmung der ca. 82 000 Tiere erfolgte bei Strudelwürmern, Schnecken, Muscheln, Egeln, Asseln, Insekten und Schwanzlurchen in der Regel bis zur Art oder Gattung. Bei Wenigborstern und Fischen wurden nur einzelne Arten, bei Milben nur höhere Taxa determiniert. Nesseltiere, Fadenwürmer, Spinnen, Muschelkrebse und Froschlurche wurden nicht einheitlich näher bestimmt und somit nur jeweils als ein Taxon gewertet. Juvenile und adulte Stadien der Insekten wurden getrennt registriert. Zur Ermittlung der Anzahl der Taxa wurden juvenile Insekten, die nicht auf Art- oder Gattungsniveau bestimmbar waren, möglichst mit der im Adultstadium vorherrschenden Art zu einem Taxon zusammengefasst.

Für die Erfassung des **Zooplanktons** wurden je Termin an 20 Stellen in 5 m Abstand Schöpfproben zu je 3 l gezogen, über ein 150-µm-Sieb filtriert und vor Ort fixiert. Als vergleichbares Bestimmungsniveau wurden bei den Wasserflöhen das Artniveau und bei den Ruderfußkrebsen das Ordnungsniveau angegeben. Die mit dieser Methode gefundenen Muschelkrebse wurden bei der Taxazahl des Makrozoobenthos zusätzlich berücksichtigt.

5.2 Ergebnisse

Die in den vier untersuchten Gräben in den einzelnen Tierklassen und -ordnungen erfasste Anzahl von Arten bzw. höheren Taxa (wie Gattungen und Familien) der aquatischen Fauna sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Die angegebene Anzahl Taxa umfasst das mit den verschiedenen Beprobungsmethoden erfasste und einheitlich bestimmte Makrozoobenthos und Zooplankton (kursiv geschrieben). Zusätzlich ausgewiesen sind die Gesamtzahl der Taxa und die Gesamtabundanz (Populationsdichte) sowie die Anzahl und der Anteil der Risikoarten (species at risk, SPEAR). Dies sind Arten, die aufgrund einer hohen Empfindlichkeit, Besonderheiten in Lebenszyklus und Lebensweise und eines geringeren Wiedererholungspotentials durch PSM gefährdet sind. Die Eingruppierung der Arten erfolgte nach der von LIESS und von der OHE (2005) beschriebenen Methodik unter Verwendung der im Internet verfügbaren SPEAR-Datenbank. Zusätzlich sind in Abbildung 4 und Abbildung 5 die zeitlichen Veränderungen der Individuendichten des Makrozoobenthos und des Zooplanktons dargestellt.

In den untersuchten Gräben des Obstanbaugebietes Altes Land konnte bei 15 Beprobungen in drei Jahren (Grünlandgraben: acht Beprobungen in zwei Jahren) mit insgesamt 163 Taxa (139 Makrozoobenthos/24 Zooplankton) bzw. mit 105–119 Taxa je Einzelgraben eine relativ hohe **Artenvielfalt** nachgewiesen werden (Tab. 5). In allen Gräben war die Vielfalt der Insekten am

Tab. 5. Anzahl der erfassten Taxa der aquatischen Fauna sowie der Abundanz des Makrozoobenthos in Gräben des Alten Landes (2001 bis 2003)

Tierklassen		Neuenkirchen integriert, 2,9 m Abstand				Estebrügge integriert, 4,5 m Abstand				Jork ökologisch				Estebrügge Grünland			
Unterklassen, Ordnungen bzw. Unterordnungen		2001	2002	2003	2001-2003	2001	2002	2003	2001-2003	2001	2002	2003	2001-2003	2002	2003	2002-2003 (2 Jahre)	Gesamt
Hydrozoa	**Hydrozoen**	**1**	**-**	**-**	**1**	**1**	**1**	**1**	**1**	**1**	**-**	**1**	**1**	**1**	**1**	**1**	**1**
Turbellaria	**Strudelwürmer**	**-**	**2**	**2**	**2**	**4**	**4**	**7**	**7**	**4**	**4**	**5**	**5**	**2**	**5**	**5**	**8**
Nematoda	**Fadenwürmer**	**-**	**-**	**-**	**-**	**1**	**1**	**1**	**1**	**1**	**1**	**1**	**1**	**-**	**-**	**-**	**1**
Gastropoda	**Schnecken**	**15**	**11**	**14**	**17**	**19**	**14**	**15**	**19**	**13**	**12**	**14**	**18**	**17**	**19**	**19**	**21**
Bivalvia	**Muscheln**	**-**	**-**	**-**	**-**	**3**	**2**	**2**	**3**	**2**	**-**	**-**	**2**	**2**	**2**	**2**	**3**
Clitellata	**Gürtelwürmer**	**11**	**10**	**12**	**12**	**13**	**11**	**12**	**14**	**13**	**12**	**13**	**13**	**10**	**9**	**10**	**15**
Oligochaeta	Wenigborster	4	3	4	4	4	3	3	4	4	4	4	4	3	3	3	4
Hirudinea	Egel	7	7	8	8	9	8	9	10	9	8	9	9	7	6	7	11
Arachnida	**Spinnentiere**	**1**	**2**	**2**	**3**	**1**	**2**	**2**	**2**	**1**	**2**	**3**	**3**	**2**	**3**	**3**	**3**
Acari	Milben	1	2	1	2	1	2	2	2	1	2	2	2	2	2	2	2
Araneae	Spinnen	-	-	1	1	-	-	-	-	-	-	1	1	-	1	1	1
Crustacea	**Krebse**	**8**	**10**	**10**	**16**	**18**	**16**	**20**	**24**	**19**	**15**	**17**	**20**	**12**	**16**	**16**	**26**
Cladocera	*Wasserflöhe*	*4*	*6*	*7*	*11*	*13*	*11*	*15*	*19*	*14*	*10*	*12*	*15*	*8*	*11*	*11*	*21*
Ostracoda	Muschelkrebse	*1*	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	*1*	*1*	*1*	1
Copepoda	*Ruderfußkrebse*	*2*	*3*	*2*	*3*	*3*	*3*	*3*	*3*	*3*	*3*	*3*	*3*	*2*	*3*	*3*	*3*
Isopoda	Asseln	1	-	-	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Insecta	**Insekten**	**35**	**23**	**29**	**51**	**27**	**31**	**31**	**44**	**33**	**36**	**35**	**51**	**35**	**35**	**45**	**80**
Collembola	Springschwänze	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Ephemeroptera	Eintagsfliegen	2	2	1	2	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Odonata	Libellen	3	2	3	5	2	3	2	4	2	3	3	3	1	1	1	7
Heteroptera	Wanzen	13	7	7	14	8	8	6	9	9	10	10	13	5	6	6	17
Megaloptera	Schlammfliegen	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	1	1	-	1	1	1
Coleoptera	Käfer	7	7	7	15	7	7	10	13	9	10	7	14	15	17	22	31
Trichoptera	Köcherfliegen	-	-	1	1	1	1	1	2	1	2	2	2	1	1	1	3
Lepidoptera	Schmetterlinge	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Diptera	Zweiflügler	8	3	8	12	6	8	8	12	7	7	8	14	9	5	10	17
Osteichthyes	**Knochenfische**	**3**	**3**	**3**	**3**	**1**	**2**	**1**	**2**	**-**	**-**	**-**	**-**	**2**	**-**	**2**	**3**
Amphibia	**Lurche**	**1**	**2**	**2**	**2**	**2**	**2**	**2**	**2**	**1**	**1**	**2**	**2**	**1**	**1**	**2**	**2**
Caudata	Schwanzlurche	-	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-	1	1	1
Anura	Froschlurche	1	1	1	1	1	1	1	1	-	-	1	1	1	-	1	1
Summe Taxa		**75**	**63**	**74**	**107**	**90**	**86**	**94**	**119**	**88**	**83**	**91**	**116**	**84**	**91**	**(105)**	**163**
davon Summe Taxa **Makrozoobenthos**		69	54	65	93	74	72	76	97	71	70	76	98	74	77	(91)	139
davon Risikoarten		11	8	7	14	8	8	9	13	12	12	12	17	9	10	(11)	23
mittl. Dichte Makrozoobenthos /Termin		690	861	1.060	834	683	1.223	1.910	1.154	1.911	3.369	3.370	2.689	1.199	1.673	(1.436)	1.632
davon Risikoarten		141	184	155	156	11	31	111	43	16	112	180	85	21	52	(37)	92

Angaben aus der Zooplanktonbeprobung sind kursiv geschrieben.

höchsten, meist gefolgt von den Krebsen, Schnecken, Wenigborstern und Egeln.

In Neuenkirchen lag die Taxazahl mit durchschnittlich 71 Taxa/Jahr (63 Makrozoobenthos/8 Zooplankton) deutlich niedriger als in den anderen Gräben, in denen im Mittel der Jahre vergleichbar 87–90 Taxa (72–76 Makrozoobenthos/12–16 Zooplankton) auftraten. Die Gesamtzahl der in den drei Untersuchungsjahren in Neuenkirchen gefundenen Taxa (107) unterschied sich dagegen nicht wesentlich von den anderen Standorten (maximal 119). Dies deutete auf eine größere Artenverschiebung innerhalb der Jahre an diesem Standort im Vergleich zu den anderen Orten hin, die vor allem bei den Insekten hervortrat. Die niedrigere Artenzahl pro Jahr in Neuenkirchen ist hauptsächlich bedingt durch die geringere Vielfalt der Wasserflöhe, aber auch der Strudelwürmer, Schnecken, Muscheln und Egel.

An den Probenahmestandorten wurden insgesamt 23 **Risikoarten** gefunden. Es handelte sich dabei ausschließlich um benthische Insektenarten. Ein Viertel der gefundenen Taxa des Makrozoobenthos war allerdings nicht in der SPEAR-Liste aufgeführt und konnte somit nicht bewertet werden. Die Anzahl der Risikoarten war in Neuenkirchen, Estebrügge und im Grünlandstandort mit 8 bis 9,5 Risikoarten im Mittel der Jahre annähernd gleich (Tab. 5). Der ökologisch bewirtschaftete Standort Jork wies mit durchschnittlich 12 Risikoarten/Jahr bzw. 17 Risikoarten in drei Jahren die höchste Anzahl auf. Risikoarten der Eintagsfliegen, Köcherfliegen und Büschelmücken waren in Neuenkirchen kaum oder nicht vorhanden. Sie hatten aber größtenteils auch im unbelasteten Grünlandstandort sowie in Estebrügge geringe Abundanzen und entwickelten nur in Jork höhere Populationsdichten. Andererseits traten in Neuenkirchen die zu den Risikoarten gehörenden Schlanklibellenarten und Ruderwanzenarten in hohen Dichten auf, wodurch der Abundanzanteil der Risikoarten dort am höchsten war.

Zusätzlich zur komplexen Betrachtung der Risikoarten wurde der Abundanzanteil derjenigen Tierordnungen ermittelt, die gegenüber organisch-chemischen Verbindungen eine hohe Empfindlichkeit (verglichen mit *Daphnia magna*, LIESS et al., 2001) aufwiesen. Von diesen **sensitiven Tiergruppen** traten insbesondere die Wasserflöhe in Neuenkirchen in einer deutlich niedrigeren Anzahl Arten als an den anderen Standorten auf. Die Populationsdichte der Wasserflöhe und Ruderfußkrebse war in Neuenkirchen im Vergleich zum Durchschnitt der anderen Orte nur halb so hoch. Bei den Köcherfliegen wurden nur drei Individuen gefunden. Die Abundanz der Eintagsfliegen war dagegen in Neuenkirchen höher als in Estebrügge und Grünland, überall dominiert von der ubiquitär auftretenden Art *Cloeon dipterum*.

Der Shannon-Index, der zur Erfassung der **Diversität** des Makrozoobenthos berechnet wurde, war im Durchschnitt der drei Jahre mit einem Wert von 2,2 in Neuenkirchen am niedrigsten, während er an den anderen Standorten mit 2,7 (Estebrügge), 2,5 (Jork) und 2,6 (Grünland) höher lag und sowohl die höhere Anzahl von Arten als auch deren gleichmäßigere Verteilung widerspiegelt.

Die **Populationsdichte** des Makrozoobenthos und des Zooplanktons war in Jork mit Abstand am höchsten. Hier wurden deutlich mehr Schnecken, Wenigborster und Krebse als in den anderen Gräben gefunden. Estebrügge und Grünland waren hin-

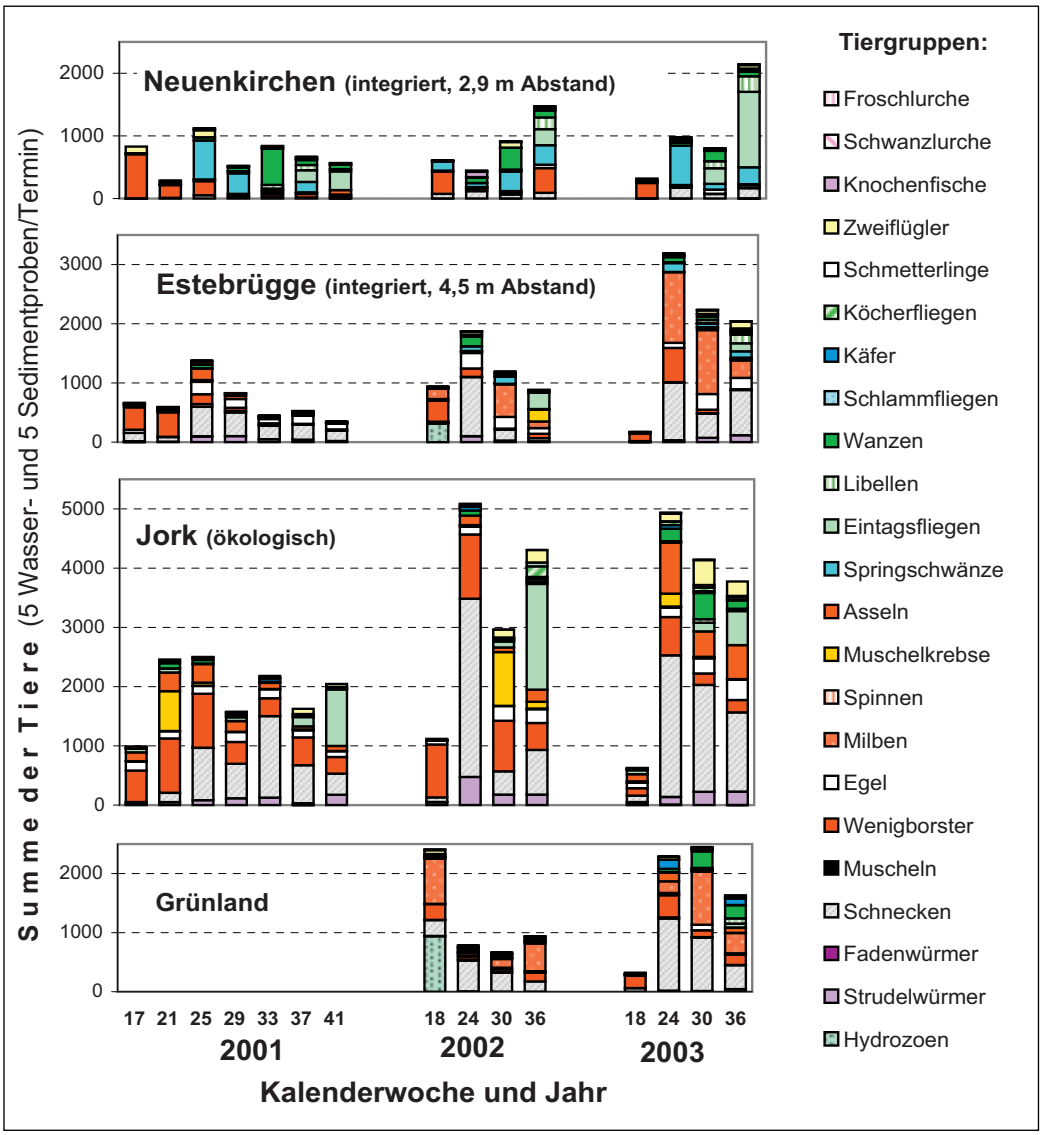


Abb. 4. Populationsentwicklung des Makrozoobenthos.

sichtlich der Abundanz im Mittel der Jahre vergleichbar. In Neuenkirchen traten etwas weniger Individuen als an den beiden letztgenannten Standorten auf. Auffällig war die deutlich geringere Populationsdichte der Strudelwürmer, Schnecken, Wassermilben, Muschelkrebse und Käfer im Vergleich zu den anderen Standorten (Abb. 4). Andererseits traten Springschwänze, Libellen, Wanzen und Fische deutlich häufiger als in den anderen Gräben auf.

Durch Betrachtung der **zeitlichen Entwicklung** (Abundanzdynamik) von einzelnen Taxa wurde versucht, mögliche Effekte von PSM-Einträgen, insbesondere von zeitweise über der NOEC liegenden Wirkstoffkonzentrationen, zu ermitteln. Eindeutige Auswirkungen auf die Populationsdichte der vorgefundenen Arten waren nur im Jahr 2001 nach der Applikation des Pyrethroides beta-Cyfluthrin (Bulldock) nachzuweisen. So war im Mai (21. Kalenderwoche) in Neuenkirchen unmittelbar nach Applikation ein Rückgang der Population der Ruderfußkrebse, insbesondere ihrer Larven, der Nauplien, auf Werte nahe null zu beobachten (Abb. 5). Dies war für die Jahreszeit untypisch und wurde an einem unbehandelten Gewässerabschnitt, der am gleichen Standort zum Vergleich beprobt wurde (MUELLER und SEEFELD, 2002), sowie im weniger belasteten Graben von Jork nicht beobachtet. Der Populationsrückgang war jedoch bereits nach etwa zwei Wochen wieder ausgeglichen, so dass nur von einer kurzfristigen Wirkung auf diese sich schnell vermehrende Tiergruppe zu sprechen ist. Die Wasserflöhe waren nicht von der Pyrethroid-Applikation betroffen, obwohl die LC_{50} aus dem Labortest mit der verwandten Art *Daphnia magna* überschritten war. Auffällig war ein Zusammenbruch der Wasserflohpopulation in Neuenkirchen zwischen der 25. und 29. Kalenderwoche 2001, der nicht mit letalen Wirkstoffkonzentrationen korrelierte und bis Anfang 2003 anhielt. Die Abundanz der Zuckmücken sank nach der genannten Pyrethroid-Applikation in Neuenkirchen kurzzeitig auf 25 %, während sie gleichzeitig an den anderen Standorten anwuchs. Bis Mitte Mai traten am Standort Neuenkirchen zunächst kaum Asseln, Eintagsfliegen, Wanzen und Käfer auf, während sie z. B. in Jork schon früher höhere Dichten erreichten. Die Asseln und Käfer entwickelten in Neuenkirchen im Jahresverlauf 2001 weiterhin nur geringe Dichten, während es bei Eintagsfliegen, Wanzen und Zuckmücken zu einer starken Entwicklung kam.

Zusätzlich wurde untersucht, ob die Arten in den betrachteten Gewässern ihre Entwicklung vollenden konnten. Dazu diente die getrennte Erfassung der verschiedenen Entwicklungsstadien der vorgefundenen Insektenarten. Sie ergab zum Beispiel eindeutig, dass Wasserwanzen (darunter Risikoarten) auch im Graben in Neuenkirchen ihre Entwicklung bis zum Adultstadium vollziehen konnten. Durch das Erfassen des Insektenschlupfes mittels

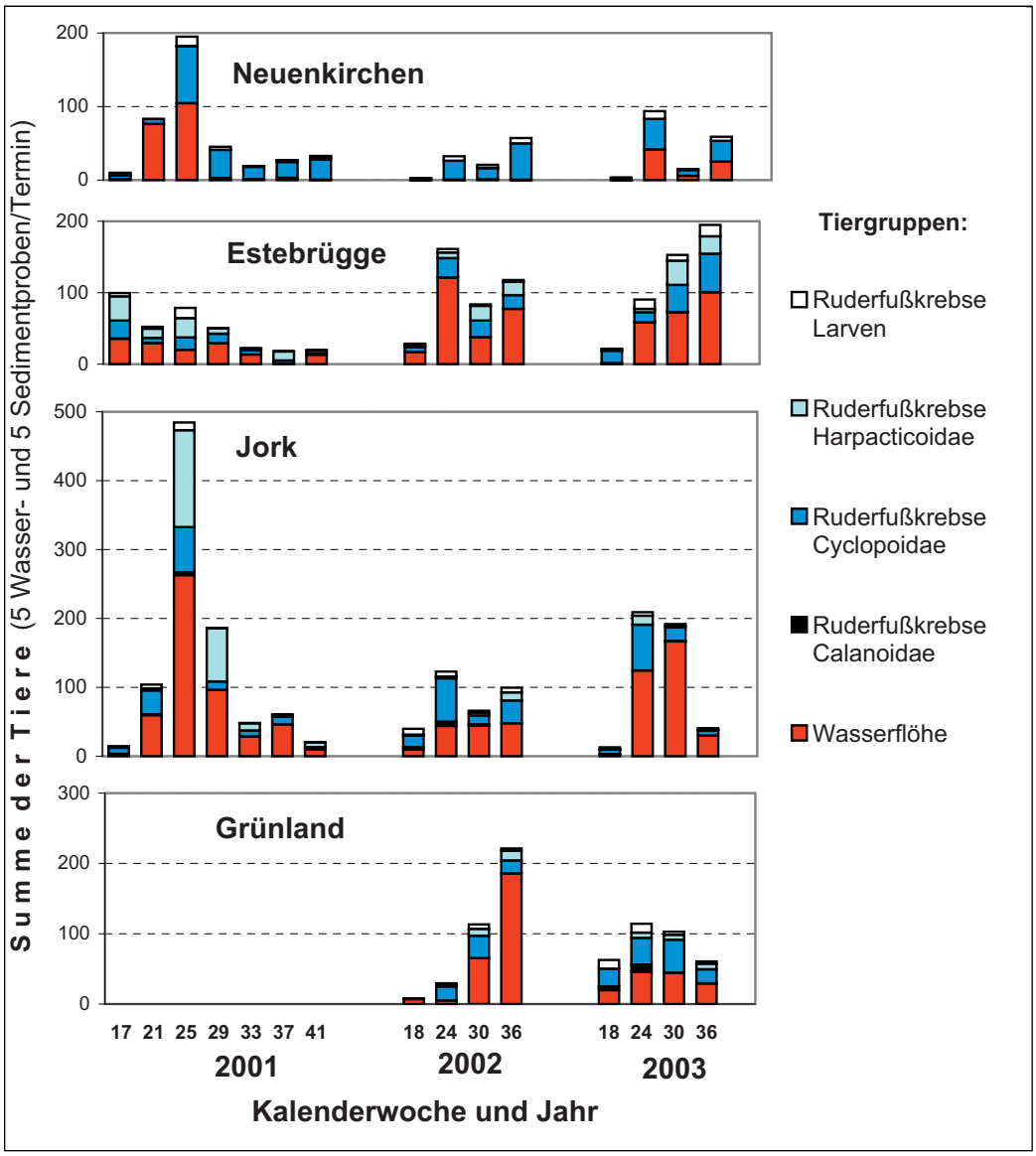


Abb. 5. Populationsentwicklung des Zooplanktons.

Emergenzfallen war auch nachzuweisen, dass vor allem Eintagsfliegen und Zuckmücken in allen betrachteten Gewässern ihre Entwicklung in großer Anzahl vollendeten.

6 Diskussion und Schlussfolgerungen

Das parallele chemisch-biologische Monitoring über einen Zeitraum von drei Jahren war darauf ausgerichtet, Zusammenhänge zwischen PSM-Applikationen, Wirkstoff-Belastungen des Wassers, potentiellen Gefährdungen und Auswirkungen auf die aquatischen Lebensgemeinschaften zu erfassen.

Die ausgewählten Untersuchungsstandorte wiesen hinsichtlich ihrer PSM-Belastungen (insbesondere nach Einbeziehung des Grünlandstandortes) die beabsichtigte Differenzierung auf und waren somit für die Zielstellung der Arbeit geeignet.

6.1 Chemisches Monitoring und ökotoxikologische Bewertung

Eine Überprüfung der an den Untersuchungsstandorten von den Obstbauern **gemeldeten PSM** ergab, dass im Wesentlichen ein ordnungsgemäßer Einsatz entsprechend den Zulassungslisten der Allgemeinverfügung (RESCHKE, 2000 und nachfolgende Jahre) erfolgte. Davon abweichend waren das 2001 eingesetzte Bayfidan (Triadimenol), das 2003 angewendete Insegar (Fenoxycarb) und die am ökologisch bewirtschafteten Standort applizierten Wirkstoffe Kupfersulfat und Kupferoxysulfat nicht im Apfelanbau des Sondergebietes zugelassen. In Jork wurde außerdem Netzschwefel häufiger als zugelassen eingesetzt. Das häufig in geringen Konzentrationen gefundene Simazin war letztmalig 1999 in Deutschland zugelassen.

Für die Erfassung der Spitzenkonzentrationen unter Berücksichtigung des Haupteintragspfades Abdrift sowie für die Messung der Rückstandsdynamik bzw. der Hintergrundbelastung erwies sich eine kombinierte Methode aus ereignisorientierter Beprobung möglichst zeitnah nach den gemeldeten Applikationen und regelmäßiger Beprobung einmal wöchentlich als geeignet.

Es konnten bis auf wenige Ausnahmen alle toxikologisch relevanten Wirkstoffe des applizierten PSM-Spektrums hinreichend erfasst werden. Von den eingesetzten PSM stellten die Rückstände der Insektizide Bulldock (beta-Cyfluthrin) und in abgeschwächter Form auch von Pirimor-Granulat (Pirimicarb) das größte Gefährdungspotential dar.

Eine **Unterschätzung** der Belastung war aus verschiedenen Gründen möglich. In Hinblick auf die Toxizität der Wirkstoffe war die Empfindlichkeit der chemischen Analytik in zwei Fällen nicht ausreichend, da die Bestimmungsgrenzen von beta-Cyflu-

thrin (0,1 µg/l) und Fenoxycarb (nach neueren Untersuchungen 0,01 µg/l) noch über der jeweils empfindlichsten NOEC lagen.

Durch die teilweise unterbliebene Analyse des stark toxischen Pyrethroids beta-Cyfluthrin mittels Extramethode wurde die Gefährdung in Neuenkirchen 2003 sowie in Estebrügge 2001 im Monitoring mit hoher Wahrscheinlichkeit unterbewertet. Daher wurde der Eintrag ersatzweise aus vorliegenden Versuchsdaten geschätzt (siehe 4.2).

Weiterhin war eine Unterschätzung aufgrund des Zeitraumes zwischen Applikation und Probenahme (im Mittel 24 Stunden) nicht auszuschließen, allerdings ist im Stillgewässer ein schnelles Verschwinden von Wirkstoffen durch Abtransport und Verdünnung nicht gegeben.

Aufgrund der extrem niedrigen Lagerstabilität des 2003 in Neuenkirchen eingesetzten Fenoxycarb wurde dessen Konzentration in der Wasserprobe um ca. 90 % unterschätzt, so dass als tatsächliche Initialkonzentration ca. 0,5 µg/l anzunehmen war. Damit wäre die NOEC deutlich überschritten, die LC_{50} wurde im Standardtest mit *Daphnia magna* jedoch erst bei 600 µg/l erreicht. Als ökologisch akzeptable toxische Konzentration wurden von HOSMER et al. (1998) unter realistischen Expositionsbedingungen 26 µg/l ermittelt, so dass die geschätzten Werte unbedenklich erscheinen.

Von den applizierten, aber nicht analysierten Wirkstoffen (Glyphosat, Metiram und Schwefel) bzw. methodisch nicht erfassbaren Wirkstoffen (Captan, Dithianon und Dichlofluanid) ist aufgrund ihrer relativ geringen Toxizität bzw. ihrer schnellen Abbaubarkeit trotz teilweise hoher Aufwandmengen kaum eine Gefährdung der aquatischen Invertebratenfauna zu erwarten.

Das im Ökoobstbau in Jork eingesetzte, aber nicht analysierte Neem-Präparat (Pflanzenextrakt mit dem Wirkstoff Azadirachtin) hatte nach KREUTZWEISER et al. (2004) ab 5 µg a. i./l Auswirkungen auf adulte Ruderfußkrebse. Im Zooplankton-Monitoring wurde jedoch nach den Applikationen in der 19. und 20. Kalenderwoche 2001 kein Effekt beobachtet.

Eine **Überschätzung** der Wirkstoffkonzentration bzw. der Wirkung kann dann gegeben sein, wenn Wasserproben kurz nach der Applikation (z. B. nach 2 Stunden) gezogen wurden, bevor sich der eingetragene Wirkstoff im Wasserkörper verteilen konnte. Andererseits stellen gerade Wirkstofffilme auf der Wasseroberfläche, die sich z. B. bei Pyrethroiden bilden können, für luftatmende Wasserorganismen eine besondere Gefährdung dar.

Bewertungsunsicherheiten bestehen weiterhin durch unzureichende Kenntnis der **Bioverfügbarkeit** und damit der toxikologischen Relevanz der gemessenen Wirkstoffkonzentrationen. Bei Vergleich der im Graben gemessenen Konzentration mit Toxizitätswerten aus Einzelartentests mit künstlichem Teichwasser kann es zu einer Überschätzung der Gefährdung kommen. Die Bedeutung des Gehaltes an löslichem organischem Kohlenstoff (DOC) ist insbesondere bei der Bewertung der gefundenen Kupferkonzentrationen zu diskutieren. Mikrokosmosversuche mit Kupfer ergaben, dass eine wochenlang aufrechterhaltene Konzentration von ca. 20 µg/l bei einigen Wasserfloharten die NOEC darstellte, aber allgemein für aquatische Lebensgemeinschaften ökologisch vertretbar war (SCHÄFERS et al., 2002). Es wurde weiterhin gefunden, dass bereits durch relativ niedrige DOC-Gehalte (4–8 mg/l) bioverfügbares, aktives Kupfer in einer Konzentration von ca. 20–30 µg/l durch Komplexierung eliminiert werden konnte (SCHÄFERS et al., 2003). Bei den im Monitoring gemessenen höheren DOC-Gehalten von 25 mg/l im Mittel der Gräben ist mit einer höheren Komplexierungskapazität und damit mit einem höheren Schwellenwert für eine Kupferwirkung zu rechnen (SCHÄFERS, persönliche Mitteilung). Die Problematik der Kupferbefunde bzw. die Bedeutung ihrer Einträge durch Pflanzenschutzmaßnahmen ist jedoch nicht abschließend zu bewerten. Kupfer wurde in der ökologisch bewirtschafteten Apfelanlage in Jork während der Saison häufig, in den anderen Apfelanlagen nur zum Blattfall im Herbst, im Grünland dagegen nicht appliziert. Die im Oberflächenwasser beobachteten, stark schwankenden Werte korrelierten nicht mit den PSM-Applikationen an den Gräben.

Insgesamt entsprach die von 2001 bis 2003 festgestellte **Belastung** des Oberflächenwassers mit PSM-Wirkstoffen in zwei Gräben (davon ein ökologisch bewirtschafteter) über längere Zeiträume nicht der Forderung nach Einhaltung der Qualitätsziele der Einzelwirkstoffe (meist 1/10 der NOEC) zum vorsorglichen Schutz der aquatischen Zönose. Da im Monitoring im Wesentlichen alle toxikologisch relevanten Wirkstoffe in ihrer realen Umweltkonzentration erfasst, fehlende Messungen zusätzlich abgeschätzt und auch das Vorliegen von Wirkstoffgemischen berücksichtigt wurden, wird vorgeschlagen, kurzfristige Werte bis 1 toxic $unit_{NOEC}$ und längerfristige Werte bis 0,5 toxic $units_{NOEC}$ als ausreichend für die Einhaltung des Schutzniveaus zu betrachten. Die Einhaltung dieser Triggerwerte wurde in Neuenkirchen in keinem der Untersuchungsjahre realisiert. In den anderen Gräben an Apfelanlagen wurden Überschreitungen nur in einigen Fällen im Jahr 2001 registriert.

Die Situation, wie sie in Neuenkirchen vorliegt (Abstände zur Obstanlage < 3 m und dadurch gewässerzugewandte Applikation der ersten Baumreihe), unterliegt einer Übergangsregelung für Gräben in nicht gepolderten Gebieten bis spätestens zum Jahr 2012. Der integriert bewirtschaftete Graben in Estebrügge entspricht mit Abständen zur Apfelanlage von ca. 5 m bereits den für das Sondergebiet generell geforderten Verhältnissen. Er zeichnete sich durch Gesamtbelastungen aus, die im Wesentlichen deutlich unter dem Wert von 0,5 toxic $units_{NOEC}$ lagen, wobei auch hier die Qualitätsziele einzelner Wirkstoffe nicht immer eingehalten wurden.

Die unerwartete PSM-Belastung im Graben im ökologischen Apfelanbau (Jork), offensichtlich bedingt durch Fremdeintrag aus einem Sammelgraben, ist bedenklich, auch unter dem Aspekt der Nutzung des Grabenwassers für Beregnungszwecke. Sie belegt außerdem die Notwendigkeit von Messungen und zeigt, dass eine rein rechnerische Abschätzung von Belastungen anhand des Abstandes zur behandelten Fläche fehlerhaft sein kann.

Die Ermittlung der Gesamtgefährdung durch die Gemischtoxizität stellte vor allem für Berechnungen auf der Basis der NOEC, das heißt bei Abschätzung der Belastungen im Bereich der Wirkschwelle, eine deutliche Verbesserung im Vergleich zur Einzelstoff-Bewertung dar. Dagegen beschränkten sich im Monitoring-Projekt Belastungen im Bereich der LC_{50} auf sich kaum überlagernde einzelne Stoffe, für die eine Einzelstoff-Bewertung ausreichend wäre.

Die vorliegenden Monitoring-Daten können für das Risikomanagement sowie zur Überprüfung von Modellen zur Expositions- und Risikoabschätzung genutzt werden.

6.2 Biologisches Monitoring

Das biologische Monitoring sollte klären, ob sich der PSM-Einsatz unter den Bedingungen des Sondergebietes Altes Land negativ auf die Lebensgemeinschaft der Wassertiere auswirkte. Es gab keinen Referenzzeitraum ohne Belastung vor der Untersuchung. Die Fauna in den Gräben war bereits vor 2001, das heißt vor dem Greifen der Sondergebietsregelungen, einer jahrzehntelangen PSM-Belastung ausgesetzt. Daher war möglicherweise schon eine Selektion PSM-unempfindlicher Arten bzw. eine Toleranz der Lebensgemeinschaften (BLANCK, 2002) eingetreten. Im Monitoring der Gräben an Apfelanlagen war nur der Vergleich zwischen geringerer und stärkerer Belastung möglich. Der Grünlandstandort war zwar unbelastet, konnte aber nur bedingt

als Referenzstandort bewertet werden. Einerseits wurde er nur zwei Jahre untersucht, andererseits wurde von SCHÄFERS et al. (eingereicht) ermittelt, dass die Zönosen von Grünlandgräben nicht unbedingt mit denen von Gräben neben Apfelanlagen vergleichbar sind. Für das Monitoring geeignete, ständig wasserführende Gräben an Apfelanlagen ohne Pflanzenschutz standen jedoch nicht zur Verfügung.

Die Gräben des Alten Landes waren insgesamt mit über 100 **Arten** des Makrozoobenthos und Zooplanktons mit einer vergleichsweise artenreichen Fauna von 11 verschiedenen Tierklassen, verschiedenen Lebensformen und Ernährungstypen ausgestattet.

In der Gesamtbetrachtung zeichnete sich ab, dass stärkere **PSM-Belastungen** mit einer geringeren Artenvielfalt korrelierten. Hauptverursacher für die Gesamtbelastung waren die Insektizide.

Ein Rückgang der Populationsdichte der vorhandenen Arten infolge von Wirkstoffbelastungen über der NOEC waren nur vereinzelt und nur kurzzeitig sicher zu belegen (siehe 5.2). Die Bewertung wird dadurch erschwert, dass die Biozönose auch ohne Einwirkung von PSM durch jahreszeitlich bedingte Veränderungen geprägt ist und viele Arten nur in geringen Dichten und teilweise zu den PSM-Belastungsspitzen im Frühjahr noch nicht auftraten.

Bei der Komplexität der Faktoren, die die Biozönose beeinflussen können, ist das Erkennen und statistische Berechnen des PSM-Einflusses bei nur wenigen Standorten schwierig. Die zur **Indikation** von PSM-bedingten Störungen erfassten Anteile der Risikoarten nach LIESS und VON DER OHE (2005) bzw. Tiergruppen mit hoher Empfindlichkeit gegenüber organischen Verbindungen (LIESS et al., 2001) ergaben insgesamt keine eindeutigen Zusammenhänge mit der gefundenen Belastung.

Bei der Bewertung der festgestellten Unterschiede in den Lebensgemeinschaften der Gräben sind neben dem Einflussfaktor PSM die Einflüsse des Habitats zu diskutieren. Die Gräben im Alten Land sind insgesamt gekennzeichnet durch Strukturarmut, sehr geringe Fließgeschwindigkeit, geringe Beschattung, relativ hohen Nährstoffeintrag, stärkere Schwankungen von Wassertiefe und physikalisch-chemischen Parametern, temporär hohe Wassertemperaturen bzw. geringen Sauerstoffgehalt. Sie sind somit in der Regel nur für anpassungsfähige und allgemein unempfindliche Organismen ein geeigneter Lebensraum. Trotz gewisser Habitatunterschiede innerhalb der ausgewählten Gräben, wie zum Beispiel Unterschiede bei Wassertiefe, Leitfähigkeit, Termin der letzten Grabenräumung oder Arten der Wasserpflanzen, sind die Standorte weitgehend vergleichbar. Der am stärksten mit PSM belastete Standort Neuenkirchen fiel nicht durch geringere Sauerstoffwerte oder höhere pH-Werte als an den anderen Standorten auf und war als weniger organisch belastet einzustufen. Aus dieser Sicht waren keine ungünstigeren Einflüsse der Habitatparameter auf die Ausprägung der Biozönose zu erwarten. Die in Neuenkirchen länger zurückliegende Entkrautung (ähnlich wie im Grünland) erklärt nicht die geringe Gesamtartenzahl oder die geringere Anzahl sensitiver Tierarten, insbesondere die geringere Vielfalt und Dichte der Wasserflöhe. In Neuenkirchen könnte insbesondere 2001 die Häufigkeit des Zooplanktons und Makrozoobenthos durch das häufigere Vorkommen von räuberischen Arten (unter anderem Fische und Libellen) im Vergleich zu den anderen Standorten reduziert worden sein. Am Standort Jork, der sich durch hohe Populationsdichten auszeichnete, wurden zwar keine Fische gefunden, es traten jedoch im Jahr 2002 bzw. 2003 andere räuberische Arten in ähnlicher bzw. deutlich höherer Dichte als in Neuenkirchen auf.

Für den Vergleich unserer Ergebnisse ist besonders eine vom Industrieverband Agrar in Auftrag gegebene Studie in 40 Gräben des Alten Landes wichtig (SCHÄFERS et al., eingereicht). Hier zeigte sich durch Auswertung einer Vielzahl von Habitateigenschaften, dass die Lebensgemeinschaften des Makrozoobenthos hauptsächlich vom Abstand zwischen Obstanlage und Graben beeinflusst wurden. Aus den Abständen wurde das Belastungspotential rechnerisch ermittelt. Die von 1998 bis 2000 erfasste Biozönosestruktur unterschied sich in Gräben mit höherem Belastungspotential (darunter der Graben in Neuenkirchen mit Abstand zur Obstanlage < 3 m) signifikant von Gräben mit niedrigem Belastungspotential (wie Estebrügge und Jork). Abstände von mehr als 3 m zwischen Graben und Obstanlage erschienen ausreichend, um deutliche Beeinträchtigungen des Makrozoobenthos zu vermeiden. Hinsichtlich der vorgefundenen Artenvielfalt der beprobten Standorte Neuenkirchen, Estebrügge und Jork bestand die gleiche Tendenz wie im vorliegenden Projekt. Mit fünf Beprobungen und Auslese vor Ort wurden innerhalb von drei Jahren 46 bis 56 Taxa des Makrozoobenthos gefunden, (DEMBINSKI, 2001, persönliche Mitteilung).

6.3 Schlussfolgerungen für das Sondergebiet Altes Land

Bei einer Abwägung der festgestellten und möglichen Gewässerbeeinträchtigungen durch PSM und der möglichen Alternativen ist zu bedenken, dass es aus Umweltschutzgründen sinnvoll ist, die vorhandenen Gräben im Alten Land zu erhalten. Die Gräben sind zwar anthropogen entstanden und beeinflusst, zum Beispiel auch durch die zu ihrer Erhaltung notwendige regelmäßige Entkrautung bzw. Räumung. Sie stellen jedoch wichtige Ersatzhabitate für zahlreiche, im Rückgang begriffene Arten der Gewässer, Sümpfe und Röhrichte dar (WUJCIAK, 2003). Es ist mit den Sondergebietsregelungen ein Weg zu finden, der die Verfüllung einer großen Anzahl dieser Gräben als Alternative verhindert. Auch die Trockenlegung durch Abpumpen – um den Status „gelegentlich wasserführend“ zu erreichen – ist ein gravierender Eingriff in das Habitat.

Zum Schutz der Gewässerorganismen muss der chemische Pflanzenschutz beschränkt werden, wobei das notwendige Maß unter Berücksichtigung des jeweils aktuellen Standes von Wissenschaft und Technik zu definieren ist. Für die Verbesserung der Risikobewertung sollten verstärkt realitätsnahe Modellökosystem-Studien durchgeführt werden.

Von den Obstbauern ist ein noch höheres Verantwortungsbewusstsein hinsichtlich der Einhaltung aller in der Allgemeinverfügung enthaltenen Festlegungen zu fordern. Die von den betroffenen Ländern durchzuführenden Kontrollen (unter anderem das Gewässermonitoring) sowie die Schulung der Obstbauern, aber auch eine ausreichende Information der Bevölkerung (mögliche Einträge aus Hausgärten) sind fortzusetzen und zu verbessern. Insbesondere die ökotoxikologisch relevanten Wirkstoffe sollten dabei im Mittelpunkt stehen. Chemisches Monitoring ist an Parzellengräben in jedem Fall ereignisbezogen durchzuführen, um Spitzenkonzentrationen von Einträgen erfassen zu können. Wichtigster Faktor zur Eintragsreduzierung ist der konsequente Einsatz abdriftmindernder Technik. Hierzu sind in einem Forschungs- und Entwicklungsvorhaben der Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung ab dem Jahr 2005 unter anderem im Alten Land Praxisuntersuchungen mit verschiedenen Gerätetypen geplant. Eine weitere Möglichkeit der Minderung des Eintrags von chemischen PSM ist in der Erhöhung des Anteils ökologisch wirtschaftender Betriebe zu sehen.

Danksagung

Für die maßgebliche Unterstützung des Projektes, insbesondere des chemischen Monitorings gilt unser besonderer Dank Frau

FRICKE, Herrn Dr. PALM und Herrn Dr. QUAST vom Obstbau-Versuchs- und Beratungszentrum Jork. Für die ausgezeichnete technische Assistenz danken wir Frau STACHEWICZ-BLUM, Frau SMYKALLA, Herrn NOWAK, Frau BÖHM, Frau THIELE, Frau HABECK und Frau DIETRICH. Wir bedanken uns außerdem für die Messung der Kupfer-Gehalte bei der Arbeitsgruppe Dr. STRUMPF, für die Bereitstellung der Versuchsergebnisse zu beta-Cyfluthrin bei Herrn Dr. SEEFELD, für die Bereitstellung der Angaben zur aquatischen Toxizität bei den Herren Dr. STRELOKE, Dr. SPANGENBERG und Dr. KULA sowie für die Mitarbeit bei der Erfassung der Gewässerflora bei Frau Dr. JÜTTERSONKE.

Literatur

ANONYM, 1996: Richtlinie 91/414/EWG des Rates vom 15. Juli 1991 über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln, Anhänge II, Teil A Nr. 4 und III, Teil A Nr. 5, geändert durch die Richtlinie 96/46/EG der Kommission.

ANONYM, 1997: Leitlinien zur Erstellung von Daten über Rückstände nach Anhang II, Teil A, Kapitel 6 und Anhang III, Teil A, Kapitel 8 der Richtlinie 91/414/EWG über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln. Anhang H: Lagerstabilität von Rückstandsproben. Dokument 7032/VI/95 der Kommission der Europäischen Gemeinschaften, Rev. 5, 22. 7. 1997.

BISCHOFF, G., M. STÄHLER, K. EHLERS, W. PESTEMER, 2003: Biological-chemical monitoring in drainage ditches in the „Altes Land“ orchading region. Part 1: Application of plant protection products and residues of a.i. in surface water. XII. Symposium Pesticide Chemistry „Pesticides in air, plant, soil and water system“, Piacenza (Italy), 2.–6. 6. 2003, 831–840.

BLANCK, H., 2002: A critical review of procedures and approaches used for assessing pollution-induced community tolerance (PICT) in biotic communities. Human and Ecological Risk Assessment **8**, 1003–1034.

HOSMER, A. J., L. W. WARREN, T. J. WARD, 1998: Chronic toxicity of pulse-dosed fenoxycarb to *Daphnia magna* exposed to environmentally realistic concentrations. J. Environm. Toxicol. Chem. **17**, 9, 1860–1866.

KREUTZWEISER, D., R. BACK, T. SUTTON, K. PANGLE, D. THOMPSON, 2004: Aquatic mesocosm assessments of a neem (azadirachtin) insecticide at environmentally realistic concentrations – 2: Zooplankton community responses and recovery. Ecotoxicology and Environmental Safety **59**,194–204.

LIESS, M., R. SCHULZ, N. BERENZEN, J. NANKO-DREES, J. WOGRAM, 2001: Pflanzenschutzmittel-Belastung und Lebensgemeinschaften in Fließgewässern mit landwirtschaftlich genutztem Umland. UBA-Texte 65/01, 227 S.

LIESS, M., P. C. VON DER OHE, 2005: Analyzing effects of pesticides on invertebrate communities in streams. Environmental Toxicology and Chemistry **24**(4), 954–965, Klassifizierung nach: http://www.ufz.de/index.php?en=2138 (Stand Juli 2005).

MUELLER, A. C. W., F. SEEFELD, 2002: Auswirkungen der Abdrift des Insektizides BULLDOCK auf Zooplankton sowie das Rückstandsverhalten von beta-Cyfluthrin im Wasser eines Grabens im Obstanbaugebiet Altes Land. Mitt. Biol. Bundesanst. Land-Forstwirtsch., **390**, 382.

PESTEMER, W., A. SÜSS, G. BISCHOFF, A. C. W. MUELLER, M. STÄHLER, 2005: Anleitung zur Durchführung eines chemisch-biologischen Monitoring von Pflanzenschutzmitteln in Gewässern der Agrarlandschaft. Berichte aus der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, **125**, 43 S.

RESCHKE, M., 2000: Allgemeinverfügung der Landwirtschaftskammer Hannover zur eingeschränkten Anwendung von Pflanzenschutzmitteln im Obstbau in gewässerreichen Niederungsgebieten Niedersachsens, Mitt. OVR **55**, 212–222.

SCHÄFERS, C., U. HOMMEN, H. RÜDEL, K. DELBEKE, 2002: Community effects of a permanent copper exposure. Poster. SETAC Europe 12th Annual Meeting, Vienna, May 2002.

SCHÄFERS, C., H. RÜDEL, U. HOMMEN, 2003: Comparison of bioavailibility and effects of copper in two lentic freshwater microcosm studies. Vortrag. SETAC Europe 13Th Annual Meeting, Hamburg Germany, 27 April–1 May 2003.

SCHÄFERS, Ch., U. HOMMEN, M. DEMBINSKI, J. F. GONZALEZ-VALERO, (eingereicht): Landscape level pesticide risk assessment using freshwater macroinvertebrate community structure in the orchard agriculture of “Altes Land”, Germany. Environ. Toxicol. Chem.

STÄHLER, M., W. PESTEMER, 2003: Approaches for active biological monitoring of pesticides. XII. Symposium Pesticide Chemistry “Pesticides in air, plant, soil and water system”, Piacenza (Italy), 2.–6. June 2003, 867–873.

SÜSS, A., G. BISCHOFF, A. C. W. MUELLER, M. STÄHLER, W. PESTEMER, 2004: Chemisch-biologische Untersuchungen zum Zustand der Gewässer im „Alten Land“. Mitteilungen des Obstbauversuchsringes des Alten Landes **59**, 4, 115–123.

WUJCIAK, R., 2003:http://64.233.183.104/search?q=cache:uYWx03VKIN4J:www.forst-hamburg.de/handlungsempfehlung_artenspektrum_obstbau.htm+wichtige+Ersatzhabitate+f%C3%BCr+zahlreiche,+im+R%C3%BCckgang+begriffene+Arten+&hl=de

Zur Veröffentlichung angenommen: November 2005

Kontaktanschrift: Dr. Angelika Süß, Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Institut für Ökotoxikologie und Ökochemie im Pflanzenschutz, Königin-Luise-Str. 19, 14195 Berlin, Deutschland, E-Mail: a.suess@bba.de