

Berichte

aus der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft

Reports

from the Federal Biological Research Centre for Agriculture and Forestry

Heft 125

2005

Anleitung zur Durchführung eines chemisch-biologischen Monitoring von Pflanzenschutzmitteln in Gewässern der Agrarlandschaft

Instruction for the implementation of a chemical-biological monitoring
of plant protection products in surface water of agro-ecosystems

Bearbeitet von
Compiled by

Wilfried Pestemer
Angelika Süß
Gabriela Bischoff
Axel C. W. Mueller
Matthias Stähler

Institut für Ökotoxikologie und Ökochemie im Pflanzenschutz
Institute for Ecotoxicology and Ecochemistry in Plant Protection



Biologische Bundesanstalt
für Land- und Forstwirtschaft

Herausgeber / Editor

Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Braunschweig, Deutschland
Federal Biological Research Centre for Agriculture and Forestry, Braunschweig, Germany

Verlag

Eigenverlag

Vertrieb

Saphir Verlag, Gutsstraße 15, 38551 Ribbesbüttel
Telefon +49 (0)5374 6576
Telefax +49 (0)5374 6577

ISSN 0947-8809

Kontaktadresse

Prof. Dr. Wilfried Pestemer
Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft
Institut für Ökotoxikologie und Ökochemie im Pflanzenschutz
Königin-Luise-Straße 19
14195 Berlin

Telefon +49 (0)30 8304-2301
Telefax +49 (0)30 8304-2303
Internet <http://www.bba.de>
E-Mail W.Pestemer@bba.de

© Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft
Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersendung, des Nachdrucks, des Vortrages, der Entnahme von Abbildungen, der Funksendung, der Wiedergabe auf fotomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten.

Anleitung zur Durchführung eines chemisch-biologischen Monitoring von Pflanzenschutzmitteln in Gewässern der Agrarlandschaft

Gliederung	Seite
1 Einleitung und Zielstellung.....	3
2 Konzeption des Monitoring.....	5
3 Untersuchungsstandorte.....	7
4 Chemisches Monitoring.....	9
4.1 Allgemeines.....	9
4.2 Applikationskontrolle.....	10
4.3 Probenahme.....	10
4.3.1 Regelmäßige Beprobung.....	10
4.3.2 Ereignisorientierte Beprobung.....	13
4.3.3 Probentransport und –lagerung.....	15
4.4 Rückstandsanalytik.....	16
5 Risikoabschätzung.....	19
6 Biologisches Monitoring.....	21
6.1 Aktives Biomonitoring.....	22
6.2 Ökologisches (passives) Monitoring.....	24
6.2.1 Allgemeines	24
6.2.2 Beprobungstermine.....	24
6.2.3 Untersuchungsgegenstand und Beprobungsmethoden	25
6.2.4 Erfassung von Begleitparametern.....	29
6.2.5 Auswertung, Kausalanalyse und Bewertung.....	29
7 Schlussbetrachtungen.....	31
8 Zusammenfassung.....	32
9 Literatur.....	34
10 Anhang.....	41

Anleitung zur Durchführung eines chemisch-biologischen Monitoring von Pflanzenschutzmitteln in Gewässern der Agrarlandschaft

1 Einleitung und Zielstellung

Die Landwirtschaft ist im Unterschied zu Industrie und Verkehr ein Wirtschaftszweig, der bewusst und zweckbestimmt in großem Umfang Stoffe, vor allem Düngemittel und Pflanzenschutzmittel (PSM) in die Agrarlandschaft einbringt, um das Ertrags- und Qualitätsniveau zu sichern bzw. zu steigern. Dabei ist nicht auszuschließen, dass diese, auf den Zielflächen ausgebrachten Stoffe über verschiedene Eintragspfade, z. B. durch Abdrift, Abschwemmung (Run-off) und Drainage, aber auch durch unsachgemäßen Umgang in **Nichtzielgebiete** wie Oberflächengewässer gelangen können (CARTER, 2000; HURLE, 1992; MÜLLER-WEGENER, 1994; SEEL et al., 1995). Ziel muss es sein, die dadurch möglicherweise verursachten Beeinträchtigungen von aquatischen Lebensgemeinschaften noch besser zu erkennen und zu minimieren und eine schonende und nachhaltige Landnutzung zu erreichen.

Insbesondere das Verfahren zur Bewertung von PSM im Rahmen der Zulassung aber auch verschiedene Umweltrisikoprognosemodelle (z. B. SYNOPS, DRIPS) stellen wichtige Instrumente dar, um Belastungen und Gefahren durch PSM abzuschätzen, Maßnahmen zur Risikominimierung einzuleiten und den PSM-Einsatz sicher zu gestalten (ANONYM, 1992 und 1998a; GUTSCHE & ROSSBERG, 1997; RÖPKE et al., 2004; BACH & FREDE, 2003).

Pflanzenschutzmittel werden nur zugelassen, wenn sie gemäß § 15 Abs. 1 Nr. 3 Buchstabe d und e Pflanzenschutzgesetz (ANONYM, 1998b/2003) nach dem Stand der wissenschaftlichen Erkenntnisse und der Technik bei bestimmungsgemäßer und sachgerechter Anwendung oder als Folge einer solchen Anwendung **keine schädlichen Auswirkungen** auf die Gesundheit von Mensch und Tier und auf das Grundwasser haben und keine sonstigen nicht vertretbaren Auswirkungen, insbesondere auf den Naturhaushalt sowie auf den Hormonhaushalt von Mensch und Tier, haben. Aus den mit dem Zulassungsantrag vorgelegten Toxizitätsuntersuchungen (hauptsächlich Labortests an planktischen Algen, Daphnien und Fischen) und Expositionsabschätzungen wird die zu erwartende Gefährdung aquatischer Organismen bei PSM-Anwendungen in Gewässernähe ermittelt. Durch entsprechende Anwendungsbeschränkungen (z. B. Abstandsaufgaben) soll im Bedarfsfall gesichert werden, dass die Konzentrationen im Oberflächenwasser bestimmte ökotoxikologisch abgeleitete **Zielvorgaben nicht überschreiten**.

Dennoch wurden immer wieder Überschreitungen der Zielvorgaben im Oberflächenwasser nachgewiesen (z. B. BISCHOFF et al., 2003a und c; KREUGER, 1998; LUNDBERGH et al., 1995; SÜß et al., 2004a und b). Diese Befunde können einerseits auf nicht bestimmungsgemäße oder unsachgerechte Anwendung von PSM, auf Punktquellenkontaminationen durch Hofabläufe oder missbräuchliche Entsorgung zurückgehen. Andererseits kann jedoch auch eine Fehlbeurteilung möglicher Gefahren für Gewässer zum Zeitpunkt der Zulassung bei Nichtvorliegen weiterer Erkenntnisse nicht mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden.

Bei Hinweisen auf mögliche **Belastungen und Gefährdungen** der Gesundheit von Mensch und Tier und für den Naturhaushalt durch zugelassene PSM kann auf der Rechtsgrundlage des § 15 Absatz 7 Pflanzenschutzgesetz durch Auflagen angeordnet werden, diesen Befunden in einem „**Nachzulassungs-Monitoring**“ nachzugehen, um weitere Kenntnisse bei der Anwendung des Pflanzenschutzmittels zu gewinnen und der Zulassungsbehörde zu berichten¹. Bei **Genehmigungen** nach § 18 Abs. 1 Nr. 4 Pflanzenschutzgesetz können derartige Untersuchungen ebenfalls gefordert werden. Weiterhin kann die Festlegung von **Sondergebieten** für PSM-Anwendungen durch die Bundesländer (z.B. Obstanbaugebiet „Altes Land“) mit der Auflage verknüpft sein, den chemischen oder biologischen Zustand der Gewässer zu überwachen. Eine Erfassung des Zustandes der Oberflächengewässer ist auch erforderlich zur Verwirklichung der Zielstellung der EU-Wasserrahmenrichtlinie (EU, 2000), nach der anthropogene Einflüsse, unter anderem durch PSM-Einträge, so zu reduzieren sind, dass mittelfristig ein „guter“ Zustand der Gewässer erreicht wird. Ähnliche Daten werden benötigt, wenn die Wirkung des **Pflanzenschutz-Reduktionsprogrammes** (BACKHAUS et al., 2005) oder die Verfahren und **Modelle** der Expositions- oder Gefährdungsabschätzung bei der PSM-Zulassung überprüft bzw. validiert werden sollen.

Aus den verschiedenen genannten Gründen kann die Forderung abgeleitet werden, die realen PSM-Belastungen im Oberflächenwasser zu messen und die tatsächlichen Auswirkungen auf die aquatischen Lebensgemeinschaften unter praxisüblichen Anwendungsbedingungen zu untersuchen, das heißt, in Form eines **Monitoring** geplant und regelmäßig zu überwachen.

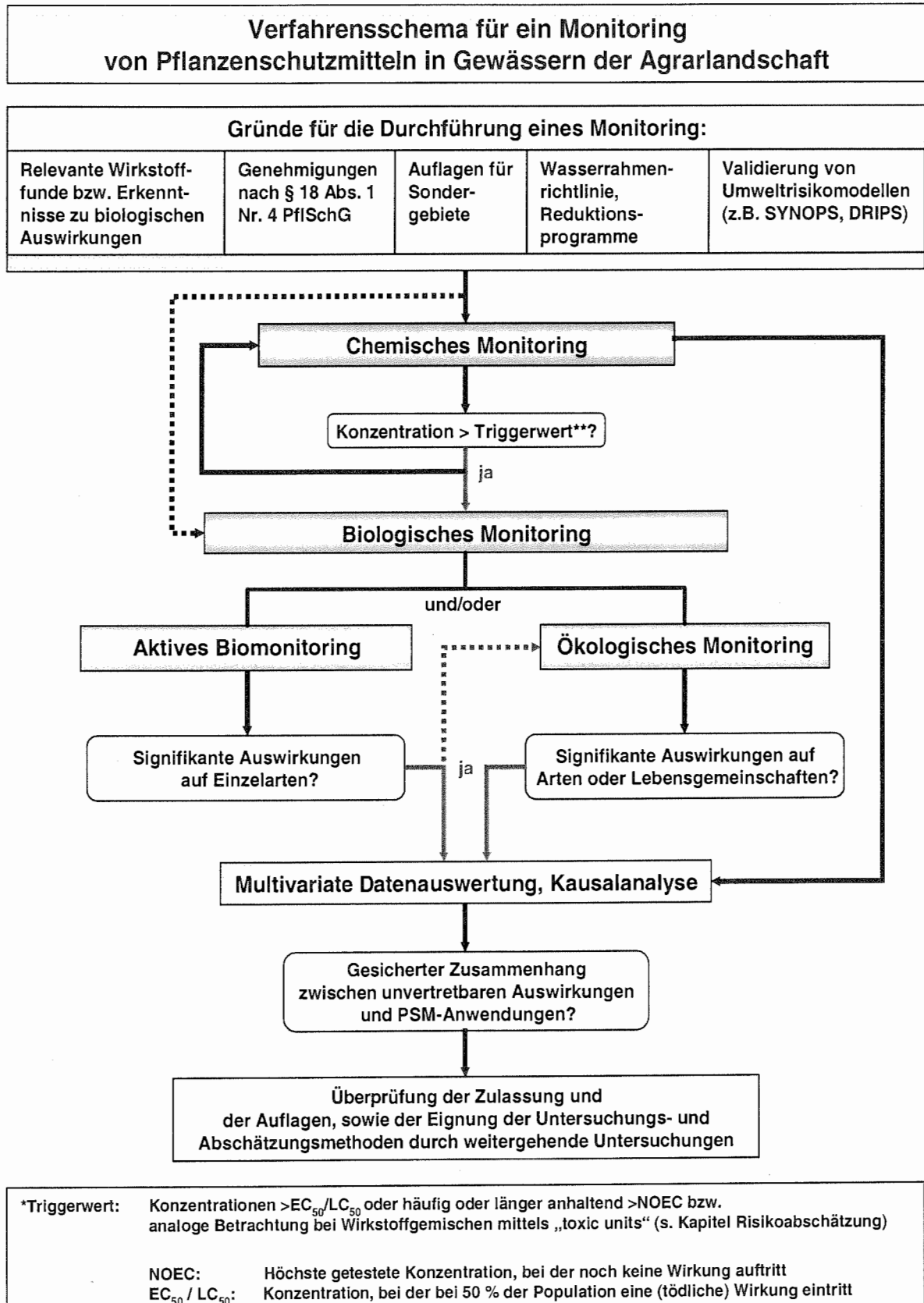
Die Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft trägt mit einer **praxisorientierten Anleitung** zur Planung und Durchführung eines Monitoring von PSM in Gewässern der Agrarlandschaft zu einem fundierteren Herangehen an diese Problematik bei. Eine Zielstellung ist dabei auch, die umweltpolitische Handlungsfähigkeit der Bundesländer in Anlehnung an die Forderungen des Rates der Sachverständigen für Umweltfragen (Deutscher Bundestag DS 15/3600, 2.7.2004) zu fördern und ihnen die in ihrer Zuständigkeit liegende Kontrollpflicht zu erleichtern.

Bei der Erarbeitung der vorliegenden methodischen Anleitung wurden neben der zitierten Literatur Erfahrungen aus eigenen Untersuchungen (z. B. REESE-STÄHLER & PESTEMER, 1999; STÄHLER & REESE-STÄHLER, 1999; SÜß et al., 2000; BUHR et al., 2001; BISCHOFF et al., 2003a und b; MUELLER et al., 2003; PESTEMER et al., 2003; STÄHLER & PESTEMER, 2003; BISCHOFF et al., 2004; SÜß et al., 2004a und b) einbezogen.

¹ § 15 Abs. 7 S. 2 PflSchG. Zulassungen können daraufhin abgeändert werden. Falls dies nicht möglich ist, erfolgt im Extremfall ein Widerruf gemäß § 16a Abs. 2 PflSchG.

2 Konzeption des Monitoring

Als Grundgerüst der vorliegenden Anleitung wurde ein **Verfahrensschema** für ein chemisch-biologisches Monitoring entwickelt, das nachfolgend dargestellt ist.



Aus den in Kapitel 1 und im Verfahrensschema genannten unterschiedlichen **Gründen**, die ein Monitoring notwendig machen können, ergeben sich unterschiedliche Aufgabenstellungen, die eine differenzierte Herangehensweise erfordern.

Bei relevanten (das heißt häufigen, validen und ökotoxikologisch bedenklichen) Funden von PSM-Wirkstoffen im Oberflächenwasser bzw. anderen Erkenntnissen zu einer möglichen Gefährdung von Gewässern durch bestimmte zugelassene PSM sowie für Genehmigungen von PSM nach § 18 Abs. 1 Nr. 4 Pflanzenschutzgesetz ist in der Regel ein **Einzelstoff-Monitoring** durchzuführen. Dabei ist ein bestimmtes PSM mit einem oder mehreren Wirkstoffen in einmaliger oder mehrmaliger Anwendung zu untersuchen.

Ein Monitoring kann weiterhin bei der Einrichtung von Sondergebieten für den Pflanzenschutz (z. B. Obstanbaugebiet „Altes Land“) und anderen Ausnahmeregelungen zur Auflage gemacht werden, um die Einhaltung des Schutzes der Oberflächengewässer zu überwachen. Ein Monitoring ist auch zur Überprüfung des Erfolges von Reduktionsprogrammen denkbar. In diesen Fällen geht es um die Untersuchung von **Spritzfolgen verschiedener PSM** unter Berücksichtigung des kulturartenspezifischen Präparatespektrums, der jeweiligen Mittelaufwandmengen, der Applikationstechnik und anderer Parameter des betrachteten **Pflanzenschutzverfahrens** einschließlich der Abstandsauflagen. Bei Untersuchungen in Mono- oder Dauerkulturen wird der Einfluss des Pflanzenschutzverfahrens vor dem Hintergrund eines meist feststehenden Anbauverfahrens erfasst, wobei die jährlich wechselnde Witterung und ein verändertes Schaderregerauftreten zu unterschiedlichem PSM-Einsatz führen. Bei einer Fruchtfolge wechseln mit der jeweils angebauten Kultur Art und Intensität des Pflanzenschutzes sowie pflanzenbauliche Maßnahmen, wie z. B. Saat, Mahd, Ernte und Bodenbearbeitung. Letztere stehen in Beziehung zum PSM-Eintrag, da sie die Gefahr der Abschwemmung beeinflussen. Noch größere Vernetzungen ergeben sich beim Monitoring von PSM in einem **Einzugsgebiet**. Hier werden nicht nur die Einträge aus den direkt benachbarten Flächen und deren Auswirkungen betrachtet, sondern auch Einflüsse weiter entfernt liegender Flächen, z. B. über Drainage, sowie Effekte wie Verlagerung oder Verdünnung erfasst. Bei der Überwachung größerer Gewässerabschnitte sind zusätzlich die sich räumlich verändernden morphologischen und strukturellen Gewässerparameter zu berücksichtigen. Zur Umsetzung der EU-Wasserrahmenrichtlinie wird ein derartiges, komplexes **Umweltmonitoring** erforderlich, da hier die Abweichung des Gewässerzustandes vom Naturzustand und damit die Auswirkung aller anthropogenen Einflüsse, darunter des Eintrages von PSM, erfasst werden sollen. Weiterhin können Rückstandsdaten aus Einzugsgebieten zur Berechnung der ausgetragenen Wirkstoffe (Frachten) dienen.

Bei einem Monitoring von PSM in Oberflächengewässern stellt sich vordringlich die Frage nach der Intensität des Einflussfaktors PSM und damit nach einem **chemischen Monitoring**, bei dem nach einem festgelegten Plan Gewässer der Agrarlandschaft auf Kontaminationen durch PSM-Wirkstoffe untersucht werden. Dabei können theoretisch alle eingesetzten Wirkstoffe oder nur ausgewählte Wirkstoffe bestimmt werden.

Die festgestellten Wirkstoffkonzentrationen sind einer Bewertung zu unterziehen, indem sie je nach Zielstellung mit bestimmten Grenz- und Triggerwerten (Zielvorgaben und anderen ökotoxikologischen Kennwerten wie NOEC oder EC₅₀) verglichen werden. Wenn in dieser

Gefährdungsabschätzung Konzentrationen über den Triggerwerten festgestellt werden, ist nach Möglichkeiten zur Reduktion des Eintrags bzw. der Gefährdung zu suchen und die Einhaltung der Zielvorgaben erneut zu überprüfen. Falls eine Reduktion nicht möglich ist, und die gemessenen Konzentrationen eine Schädigung im aquatischen Ökosystem wahrscheinlich machen, ist ein paralleles **biologisches Monitoring** einzuleiten. Hierbei soll überwacht werden, ob die vorgefundenen PSM-Konzentrationen tatsächlich direkte oder indirekte Effekte bei aquatischen Organismen bzw. Lebensgemeinschaften verursachen.

Grundsätzlich ist zwischen einem ökologischen (passiven) und einem aktiven Biomonitoring zu unterscheiden (DFG, 1994). Im aktiven Biomonitoring werden in der Regel einzelne Organismen oder mehrere Individuen einer Art, oft aus Laborzuchten, mit dem belasteten Oberflächenwasser, zusammengebracht. Demgegenüber werden im ökologischen Monitoring die im Ökosystem vorhandenen Biozöosen oder Teile davon beobachtet bzw. überwacht.

Biomonitoring wird oft zur Indikation von Belastungen genutzt, wodurch z. B. langfristige, aufwendige oder schwierige Messungen des Störfaktors PSM ersetzt werden können. Im vorliegenden Konzept werden die Organismen im ökologischen Biomonitoring in erster Linie als eigenständige Zielobjekte untersucht.

Wie aus dem Verfahrensschema hervorgeht, kann in bestimmten Fällen auch von vornherein ein gemeinsames chemisch-biologisches Monitoring bzw. nur ein biologisches Monitoring durchgeführt werden.

Um die Untersuchungsergebnisse bewerten zu können, müssen Eintrag und Verbleib von PSM-Wirkstoffen sowie die Veränderungen bei den untersuchten aquatischen Organismen bzw. Lebensgemeinschaften vor dem komplexen Hintergrund aller abiotischen und biotischen Standortfaktoren überwacht werden. Der **kausale Zusammenhang** zwischen biotischen Veränderungen und gemessenen bzw. abgeschätzten PSM-Belastungen sowie die **Vertretbarkeit** festgestellter Auswirkungen sind zu klären.

Die Details zur Auswahl und Charakterisierung der Untersuchungsstandorte sowie zur Planung, Durchführung und Bewertung des Monitoring sind in den nachfolgenden Kapiteln ausgeführt.

3 Untersuchungsstandorte

Unter dem Begriff „Standort“ sind die Gewässer und deren pflanzenbaulich genutztes Umfeld mit direktem Bezug zum Gewässer zu verstehen.

Die Auswahl der Untersuchungsstandorte soll je nach Zielstellung **repräsentativ** sein, insbesondere für die zu betrachtende Region, die klimatischen und räumlichen Bedingungen, die Bodenart, die Kultur oder Fruchtfolge, das Anbau- und Pflanzenschutzverfahren, den Gewässertyp und die Gewässermorphologie. In Abhängigkeit von der speziellen Zielstellung des Monitoring kann die Standortauswahl außerdem so vorgenommen werden, dass hinsichtlich der Exposition und der Auswirkungen durch die PSM-Anwendungen entweder ein **„realistic worst case“** oder aber die durchschnittlichen Verhältnisse erfasst werden

können. Auch spezielle Gesichtspunkte, wie z. B. der zu untersuchende Haupteintragspfad sind zu berücksichtigen. Eine ausschlaggebende Rolle für die Höhe der PSM-Konzentration in Gewässern spielen die angebauten Kulturen und damit Art, Häufigkeit und Zeitpunkt der PSM-Anwendung, das ortsübliche Applikationsverfahren, die Bodenbearbeitung sowie wiederum Standortparameter wie Bodenart, Hangneigung, Drainage, Niederschlagsmenge und -verteilung, Länge und Abstand der an das Gewässer grenzenden behandelten Fläche, Randstreifen- und Ufergestaltung, Uferbewuchs, Wassertiefe und -breite sowie Fließgeschwindigkeit.

Falls nicht ausschließlich ein chemisches Monitoring geplant ist, sollten bereits bei der Auswahl von Untersuchungsgewässern für das chemische Monitoring die folgenden Belange eines möglichen Biomonitoring berücksichtigt werden.

In der Regel ist es erforderlich, dass neben Gewässern mit der zu untersuchenden PSM-Exposition auch **Referenzstandorte** untersucht werden. Diese Referenzstandorte sollen keine generell ungestörten, naturbelassenen Standorte sein, sondern Gewässer ohne PSM-Belastung. Es ist anzustreben, dass sich die exponierten Standorte und die Referenzstandorte außer in dem zu untersuchenden Faktor Pflanzenschutz hinsichtlich aller wesentlichen abiotischen und biotischen Eigenschaften möglichst stark ähneln, so dass ohne den „Störfaktor“ PSM ähnliche Lebensgemeinschaften zu erwarten wären. Dabei sind alle wesentlichen Standortparameter, insbesondere Gewässermorphologie, Wasserführung und Fließgeschwindigkeit, Substrat und Bodenart, Nährstoffgehalte, Sauerstoffgehalt, Salinität, Wassertemperatur, Beschattung, Bewuchs, Nachbarkulturen sowie Termin der letzten Grabenräumung bzw. Sukzessionsstadium zu berücksichtigen (s. auch Kapitel 4 und 6).

In der Praxis erweist sich die Auswahl geeigneter Referenzgewässer meist als schwierig. Bei verschiedenen Gewässerparametern sind mehr oder weniger umfangreiche vorherige Beobachtungen, Erfahrungen, Erkundigungen oder Messungen notwendig. Bei Fließgewässern kann bei hinreichender Habitatähnlichkeit auch ein nicht exponierter „oberer Abschnitt“ im Vergleich zu einem exponierten „unteren Abschnitt“ genutzt werden. Gegebenenfalls ist auch die Untersuchung mehrerer Standorte möglich, bei denen die Intensität des untersuchten Einflussfaktors (Pflanzenschutzintensität) stark differiert oder abgestuft ist. Je geringer die Vergleichbarkeit der Habitate ist, desto mehr Standorte müssen in das Monitoring einbezogen werden. Um aussagefähige Ergebnisse zu erhalten, ist bei parallelem chemisch-biologischen Monitoring die Untersuchung von mindestens je drei „exponierten“ und „nicht/geringer exponierten“ Standorten erforderlich.

Insbesondere für das Einzelstoff-Monitoring ist es günstig, Untersuchungsgewässer auszuwählen, die kaum durch PSM vorbelastet worden sind, denn so kann eine mögliche Schädigung der Biozönose durch den zu untersuchenden Wirkstoff deutlicher sichtbar werden als in Gewässern, in denen durch ständige Einträge nur die ohnehin PSM-unempfindlichen Arten vorkommen (BLANCK, 2002). Es ist von Vorteil, wenn nur der Ziel-Wirkstoff eingesetzt wird.

Das Erkennen der Auswirkungen der zu untersuchenden PSM auf die Biozönose ist insgesamt bei Vorliegen sehr vieler zusätzlicher Einflussfaktoren schwierig. Daher sollten die Standorte so gewählt werden, dass die Ausprägung der biotischen Untersuchungsparameter

möglichst wenig durch die begleitenden Umweltfaktoren verändert wird. Aus diesem Grund sind auch nur ständig (und möglichst gleichmäßig) Wasser führende Gewässer auszuwählen, es sei denn, temporäre Gewässer sind explizit das Zielobjekt.

Im Anhang sind tabellarisch alle benötigten **Standort- und Begleitparameter** sowie alle weiteren Daten aufgeführt, die einmalig oder über den gesamten Untersuchungszeitraum für das chemische oder biologische Monitoring und für die Interpretation der Untersuchungsergebnisse benötigt werden.

4 Chemisches Monitoring

4.1 Allgemeines

Im chemischen Monitoring sollen die ausgewählten Gewässer auf Kontaminationen durch PSM-Wirkstoffe untersucht werden. Die Ziele sind zum einen die regelmäßige Erfassung der Wirkstoffkonzentrationen, häufig auch die Ermittlung der Spitzenkonzentrationen und zum anderen die Berechnung der PSM-Frachten in den Gewässern (z. B. ALTMAYER et al., 2003; KREUGER, 1998; REESE-STÄHLER et al., 2001; SEEL et al., 1994).

Das **Einzelstoff-Monitoring** ist ein Spezialfall, bei dem nach ein- oder mehrmaliger Anwendung eines bestimmten Mittels untersucht wird, ob es beim sachgerechten Einsatz (BURTH & FREIER, 1999) unter definierten Rahmenbedingungen zu Einträgen aus behandelten Flächen in unmittelbar angrenzende Gewässer kommt. Hierbei kann auch die Bedeutung bestimmter Eintragspfade für Oberflächengewässer festgestellt werden.

In Monitoringprogrammen zu **Pflanzenschutz- oder Anbauverfahren** bzw. in **Einzugsgebieten** werden die Einträge von Spritzfolgen verschiedener PSM in Oberflächengewässer unter den Bedingungen der üblichen landwirtschaftlichen Praxis ermittelt bzw. überwacht. In diesen Studien werden sowohl diffuse als auch punktuelle Einträge erfasst, z. B. über Oberflächenabfluss, Drainagen, Interflow, Abdrift, atmosphärische Deposition sowie Hofabläufe (z.B. FRAHM & GEBEL, 1996; AUGUSTIN et al., 2002).

Eine Voraussetzung für die gezielte Durchführung der Studien ist die Erhebung aller Daten zu **PSM-Anwendungen** zu Beginn einer Studie und deren laufende Aktualisierung während des Untersuchungszeitraums. Die Informationen sollten schlagbezogen alle Angaben zu Aufwandmengen, Anwendungsart, -zeitpunkt, und -häufigkeit der Applikationen beinhalten (s. Anhang).

Weiterhin sind Daten zu den **physikalisch-chemischen Eigenschaften** der eingesetzten Wirkstoffe erforderlich, wie Wasserlöslichkeit, Adsorptions- und Verflüchtigungsneigung, Abbaurate (DT_{50}) im Boden und im Wasser, Photostabilität, Mobilität (K_{oc} -Wert) sowie ökotoxikologische Vorsorge- (Zielvorgaben) und Schwellenwerte (z.B. NOEC, EC_{50} , LC_{50}). Diese Informationen werden benötigt, um ein der Situation vor Ort angemessenes Überwachungsprogramm zu entwickeln und stets an die wechselnden Gegebenheiten (z. B. Einsatz verschiedener Präparate) der landwirtschaftlichen Praxis anzupassen zu können.

Bei der Planung der rückstandsanalytischen Arbeiten ist unter Beachtung der Zielstellung auf Effektivität zu achten, damit die Diskrepanz zwischen Aufwand und Ergebnis nicht zu

groß wird. Eine Möglichkeit der Einschränkung besteht in der **Auswahl** einer definierten Anzahl häufig eingesetzter bzw. ökotoxikologisch relevanter Wirkstoffe, deren Anwesenheit in den Wasserproben geprüft wird.

Bei der Auswahl von PSM-Wirkstoffen, insbesondere beim Einzelstoff-Monitoring, ist zu bedenken, dass für die Auswertbarkeit eines parallelen Biomonitoring alle ökotoxikologisch relevanten Wirkstoffe, die in die Gewässer gelangen und den biologischen Zustand verändern können, erfasst werden müssen.

Das Versuchsdesign sollte in jedem Fall mit der Zulassungsbehörde abgestimmt werden.

4.2 Applikationskontrolle

Im Rahmen des Einzelstoff-Monitoring kann es wichtig sein, durch Bestimmung der Initialbeläge der Wirkstoffe auf den behandelten Flächen zu überprüfen, ob die Applikationen entsprechend der geplanten Aufwandmengen erfolgten. Um diesen Nachweis zu führen, sind verschiedene systematische Vorgehensweisen möglich. Dazu gehören die Entnahme von Bodenproben, das Auslegen von Petrischalen oder das Aufstellen von Trägern mit einem Adsorbiermaterial auf der Versuchsfläche (s. Abb. 3). Die Proben werden mit einem jeweils geeigneten Verfahren aufgearbeitet und analysiert.

4.3 Probenahme

Art und Umfang der Beprobung werden durch das spezifische Ziel sowie die personelle Kapazität für die jeweilige Untersuchung bestimmt.

Die Entnahme von Proben aus einem Gewässer kann regelmäßig erfolgen oder sich an Eintragsereignissen orientieren. Probenahme auslösende Ereignisse können beispielsweise angemeldete Applikationen oder Niederschläge definierter Intensität in einem abschwemmungsgefährdeten Gebiet sein. In beiden Fällen können die Wasserproben entweder manuell geschöpft oder mit Hilfe von Probenahmegeräten (Abb. 1) automatisch gezogen werden. Unterschieden werden darüber hinaus Einzelproben und zeit- oder mengenproportionale Mischproben. Details sind z. B. den entsprechenden Einheitsverfahren zur Wasseruntersuchungen zu entnehmen (DIN 38402-12, 1985; DIN 38402-15, 1986; DIN EN 25 667-2, 1993; DIN EN ISO 5667-3, 1995).

4.3.1 Regelmäßige Beprobung

Werden Monitoringstudien an Standorten durchgeführt, an denen PSM auf unterschiedliche Weise (Abschwemmung, Drainage, Abdrift, etc.) in Gewässer eingetragen werden können, so sind an die Probenahme besondere Anforderungen gestellt, da die Eintragsereignisse sowohl zeitlich als auch räumlich nicht vorhersehbar sind. In einem fließenden Gewässer kommt hinzu, dass eingetragene Wirkstoffe laufend verdünnt werden und die Erfassung von Spitzenkonzentrationen besonders problematisch ist.

Bei der Entnahme von Wasserproben zu festgelegten Terminen (z.B. wöchentlich, monatlich oder vierteljährlich) aus ausgewählten Gewässern wird stets nur eine Momentaufnahme der Belastung des Gewässers mit PSM zum jeweiligen Zeitpunkt erstellt.

Sollen aus **Fließgewässern** Wasserproben entnommen werden, so ist der Einsatz automatischer (elektronisch gesteuerter) Probenahmegeräte vorzuziehen. Es sind einerseits Geräte verschiedener Hersteller erhältlich, andererseits zeigen ausgefeilte Eigenkonstruktionen problemorientierte Lösungen auf (FISCHER, 1996; LIESS et al, 2001). In einigen Geräten werden die Proben während der Sammlung gekühlt bzw. können sogar im Gerät extrahiert werden.

Die automatischen Probenahmegeräte ermöglichen zum einen die regelmäßige zeit- oder durchflussabhängige Probenahme und zum anderen (auch parallel) die ereignisbezogene Probenahme.

Anzahl und zeitliche Abfolge der Saugvorgänge sowie die jeweils zu entnehmende Wassermenge nach Auslösung der Ereignisbeprobung sind ebenfalls programmierbar.

Die ereignisbezogene Probenahme kann je nach Gerätetyp und –ausstattung auf verschiedene Weise erfolgen. Auslöser können Schwellenwert-Überschreitungen des Wasserstandes (Pegel) oder der Leitfähigkeit sein. Weitere Details sind im entsprechenden Kapitel ausgeführt.

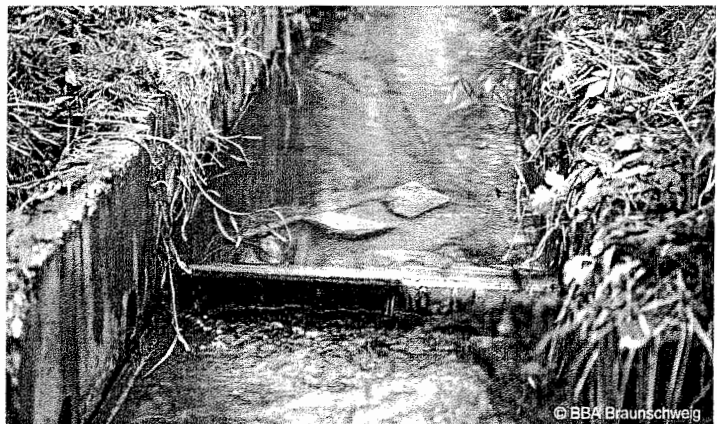
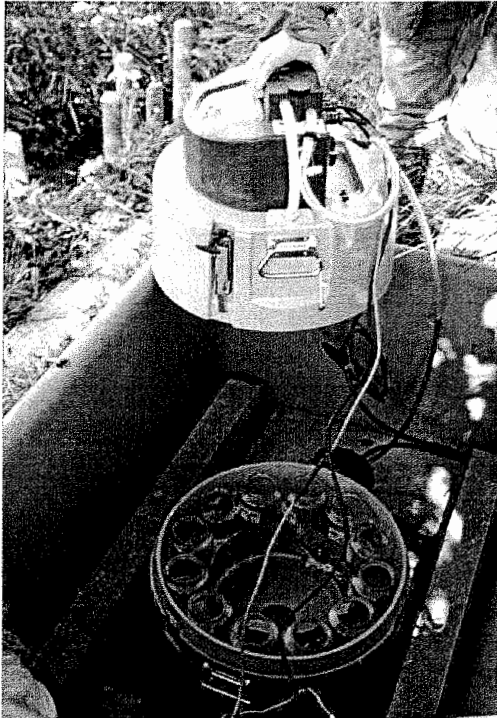


Abb. 2: Horizontalwehr

Abb. 1:
Automatisches
Probenahmegerät
(Typ ISCO 6700)

Die automatischen Probenahmegeräte (Abb. 1) ermöglichen aufgrund eines integrierten Datenloggers die kontinuierliche Erfassung einer Reihe von Parametern (Niederschläge, Temperatur, Pegelhöhe, Leitfähigkeit) in einem einstellbaren Zeitintervall über einen länge-

ren Zeitraum und deren Speicherung. Die Daten können vor Ort oder im Labor mittels PC ausgelesen und mit kommerziell erhältlicher Software weiter verarbeitet werden.

Bei der Beprobung von **Gewässereinzugsgebieten** muss der automatische Probennehmer am Ausgang des jeweiligen Gebietes installiert werden, so dass die behandelten Flächen oberhalb der Probenahmestellen liegen. Hier kann zur Messung des Durchflusses der Einbau eines Wehrs (Abb. 2) in das Gewässer erfolgen.

Im Monitoring mit Fließgewässern an **einzelnen behandelten Untersuchungsflächen** sollte die automatische Beprobung des Gewässers jeweils im Zustrom (oberhalb) und im Abstrom (unterhalb) der Fläche erfolgen. Durch elektrische Verbindung der beiden Probennehmer wird bei einem die ereignisbezogene Probenahme auslösenden Ereignis an beiden Sammlern die programmierte Beprobungsserie ausgelöst. Abbildung 3 zeigt beispielhaft die Anlage eines derartigen Feldversuches im Rahmen eines Einzelstoff-Monitoring. Die im Zustrom gezogenen Proben werden insbesondere zur Kontrolle des Gewässers hinsichtlich einer möglichen Belastung mit den Zielsubstanzen aus Flächen oberhalb des Untersuchungsgebietes benötigt.

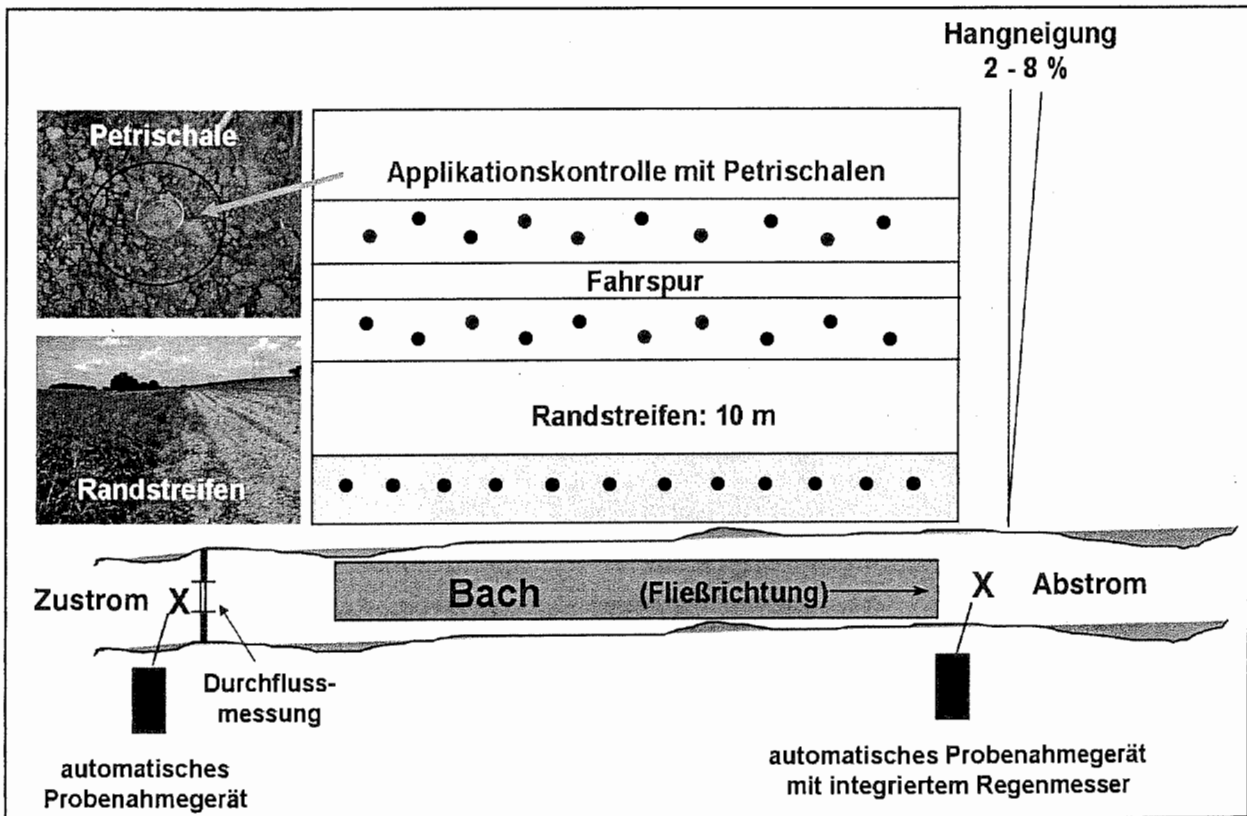


Abb. 3: Anlage eines Feldversuchs (BISCHOFF et al. 2003b)

Die Beprobungsmethode bei **Stillgewässern** oder Gewässern mit sehr geringer Fließgeschwindigkeit wird in gleicher Weise durch die jeweilige Problemstellung bestimmt. Auch hier ist der Einsatz von automatischen Probenahmegeräten möglich. Erfahrungsgemäß ergibt sich jedoch hier eine stärkere Verschmutzung der mit dem Wasser in Kontakt stehenden Geräteteile (Ansaugschlauch, Sensoren), so dass der Betreuungsaufwand höher sein kann.

Die richtige Platzierung der Geräte am Gewässer ist ein wichtiger Faktor und muss im

Einzelfall entsprechend der örtlichen Gegebenheiten und der Fragestellung des Monitoring entschieden werden.

Bei Verwendung automatischer Probenahmegeräte ist in der Anfangsphase durch Beprobung mit Tagesmischproben sicherzustellen, dass eventuelle Wirkstoffeinträge überhaupt erfasst und in ihrem zeitlichen Verlauf verfolgt werden können. Um den **Probenumfang** zu reduzieren, können aus den Tagesmischproben durch Entnahme definierter Aliquote Wochenmischproben hergestellt werden. Da auf diese Weise die Wirkstoffkonzentration der Zielsubstanzen herabgesetzt wird, sollten auf jeden Fall Rückstellproben der Tagesmischproben hergestellt und kühl gelagert werden, um diese gegebenenfalls beim Auftreten positiver Befunde in Wochenmischproben analysieren zu können. Dieses Verfahren ist bei längerfristigen Studien in den Monaten des Jahres sinnvoll, in denen keine PSM-Anwendungen vorgenommen werden, eine möglichst ununterbrochene Beprobung der ausgewählten Gewässer aber gewünscht wird, um gerade in den unter Umständen niederschlagsreichen Herbst- und Wintermonaten das Austragsgeschehen zu überwachen.

In welchem Turnus (z.B. wöchentlich) die Wasserproben von den Beprobungsstandorten abgeholt werden müssen, hängt von der Stabilität der zu untersuchenden Wirkstoffe und der Kapazität des Probenahmegerätes ab.

Es gibt eine Reihe von PSM-Wirkstoffen bzw. -Wirkstoffgruppen, nach deren potentielltem Eintrag in ein Gewässer die Analyse unverzüglich, ohne weitere Lagerung der Wasserproben, erfolgen muss. Dies sind zum einen Substanzen, die eine geringe Hydrolyse- und/oder Photostabilität aufweisen (z.B. die Fungizide Dithianon, Captan) und zum anderen Verbindungen, die aufgrund ihrer Adsorptionsneigung schnell aus dem System Wasser „verschwinden“ und an Partikel und/oder Sediment gebunden werden (z.B. Pyrethroide aus der Gruppe der Insektizide). Stehen derartige Substanzen im Mittelpunkt des Interesses einer Studie, müssen neben der Probenahme insbesondere Transport, Lagerung und rückstandsanalytische Bestimmung auf deren spezielle Eigenschaften abgestimmt werden.

Die im Sammler befindlichen, gefüllten Flaschen werden herausgenommen und durch leere, gereinigte Flaschen für die **Fortsetzung der Probenahme ohne Unterbrechung** ersetzt. Ein wöchentlicher Rhythmus hat sich in vielen Fällen bewährt, da bei der Anfahrt der Probenahmestellen nicht nur die Proben abgeholt sondern auch die Probensammler kontrolliert, gewartet und evt. repariert werden müssen.

4.3.2 Ereignisorientierte Beprobung

In Monitoringprogrammen zu Pflanzenschutz- oder Anbauverfahren bzw. in Einzugsgebieten bietet es sich an, die ereignisorientierte mit der regelmäßigen Überwachung zu verbinden. Die ereignisbezogene Probenahme wird - wie bereits oben erwähnt - durch Schwellenwert-Überschreitungen (Niederschlagsintensität, Wasserstandshöhe, Leitfähigkeit) ausgelöst.

Durch die Messung der Pegelhöhe mit Eintauchsensoren (hydrostatischer Druck) können einerseits Wasserstandsänderungen erfasst und bei der Beprobung berücksichtigt werden, andererseits können die Daten zur Berechnung der Wasserabflussmengen verwendet werden. Um die Abflussmengen bestimmen zu können, müssen Durchlässe (Wehre) mit einem

definierten Querschnitt (z.B. Horizontalwehr, 90°-V-Wehr) in die Fließgewässer eingebaut werden (Abb. 2). Die Wasserabflussmenge kann zur Berechnung der Frachten aus potentiellen PSM-Einträgen herangezogen werden.

Die Entnahme von **Handschöpfproben** ist sinnvoll, wenn das die Beprobung auslösende Ereignis eine bekannte, angemeldete PSM-Anwendung ist (z.B. in Gebieten mit Sonderregelungen) und das Hauptinteresse der Überwachung auf der Ermittlung von eventuell im Gewässer auftretenden PSM-Spitzenkonzentrationen, verursacht insbesondere durch Abdrift, liegt.

Relativ einfach gestaltet sich die Probenahme, wenn sich die zu untersuchende Probe nur sehr langsam ändern kann, z.B. in **Stillgewässern** (Teiche, Sölle, Seen) oder solchen, die nur sehr langsam fließen (Gräben, Fließe). In der Regel wird für die Probenahme eine Beprobungsstrecke entsprechend der örtlichen Gegebenheiten ausgewählt und für weitere Beprobungen gekennzeichnet. Die Beprobungsstrecke sollte aus Gründen der Praktikabilität ca. 100 m lang sein. Bei weit über 100 m langen an Gewässer angrenzenden Flächen ist die Strecke so zu wählen, dass sie die topographischen Abschnitte beinhaltet, die einen Eintrag begünstigen können (z.B. kein Bewuchs, kein Wall oder geringer Abstand zwischen Feld und Gewässer).

Nach einer Applikation wird aus den Gewässern, die an betroffene Flächen angrenzen, möglichst unmittelbar nach einer PSM-Applikation in regelmäßigen Abständen entlang der Beprobungsstrecke eine definierte Anzahl von Schöpfproben entnommen. In Praxi könnten dies zum Beispiel 5-mal 0,5 l Wasser sein, mit denen eine 2,5-Liter-Glasflasche randvoll gefüllt wird. Ist Kupfer unter den Zielsubstanzen, so ist jeweils ein Aliquot der entnommenen Stichproben in eine PE-Flasche zu einer Mischprobe abzufüllen. Schöpfer und Flasche sind vorher mit dem Wasser des jeweiligen Gewässers vorzuspülen. Bei der Wahl geeigneter Probebehälter muss berücksichtigt werden, dass der Probebehälter und sein Verschluss die Probe nicht verunreinigen und die zu bestimmenden Inhaltsstoffe nicht adsorbieren dürfen. Behälter aus lichtundurchlässigem Material oder Flasche aus Braunglas können photosensitive Prozesse weitgehend vermindern (DIN EN ISO 5667-3, 1996).

Bewährt hat sich für die Handprobenahme die Verwendung eines Schöpfbecher mit Teleskopstange (z.B. 1-l-Volumen). Der Schöpfer wird von der Böschung aus in immer gleichem Abstand mit gleichmäßiger langsamer Bewegung bis in eine bestimmte Tiefe geführt und dann aus dem Wasserkörper gehoben. Für tiefere Gewässer sind speziell konstruierte Schöpfapparate zu verwenden. Das Gewässer soll bei der Beprobung nicht betreten werden, um Kontaminationen oder anderweitige Störungen des Wasserkörpers auszuschließen.

Die einzelnen Handschöpfproben können je nach Ziel der Untersuchung zu **Mischproben** vereinigt und analysiert oder als Einzelproben untersucht werden.

Darüber hinaus sollten möglichst **vor einer Applikation** bzw. aus dem Zustrom oberhalb der behandelten Fläche Schöpfproben aus den Gewässern entnommen werden. Diese Vorgehensweise ist erforderlich, wenn Gewässer untereinander verbunden sind und das ent-

nommene Wasser mit PSM aus anderen Quellen oder von vorangegangenen Applikationen belastet sein könnte, und dies nicht auf die aktuelle Applikation zurückzuführen ist.

Diese Wasserproben können neben der Blindwert-Ermittlung für begleitende Zusatzversuche im Rahmen der Methodvalidierung mit den Zielsubstanzen verwendet werden (s. Kapitel 4.4).

In **Fließgewässern** kann der Höhepunkt eines Eintrages zeitlich schwerer abgeschätzt werden als in Stillgewässern, da eingetragene Wirkstoffe laufend verdünnt werden. Hier sollte die Probenahme zur Applikation gestaffelt vorgenommen werden. So könnte z. B. in einer Obstanlage mit der Entnahme von Schöpfproben begonnen werden, wenn die mögliche Abdrift nach der 1. Durchfahrt des Pflanzenschutzgerätes den Beprobungspunkt erreicht hat. Von der 1. bis zur 5. Durchfahrt sind mit dem Schöpfer 5-mal 0,5 l Wasser zu entnehmen und in eine 2,5-Liter-Glasflasche zu füllen.

Vorraussetzung für die Erfassung von PSM-Spitzenkonzentrationen ist in jedem Fall, dass die für die Probenahme verantwortliche Person rechtzeitig über die geplanten Applikationen der Zielsubstanz(en) informiert wird. Dies gilt insbesondere dann, wenn der ausgebrachte und eventuell ins Oberflächengewässer eingetragene Wirkstoff aufgrund seiner chemisch-physikalischen Eigenschaften und verschiedener sofort ablaufender Prozesse (Photolyse, Hydrolyse, Adsorption etc.) schnell wieder aus dem System „verschwindet“. Durch die weitere Entnahme von Proben mit zeitlicher Staffelung kann zusätzlich der Konzentrationsverlauf der betreffenden Substanz(en) verfolgt werden.

Alle Wasserproben müssen unmittelbar nach der Probenahme mit einem Etikett versehen bzw. wasserfest beschriftet werden. Die Beschriftung muss Angaben zu Standort, Datum und Uhrzeit sowie Anlass der Probenahme (z.B. vor bzw. nach einer Applikation) beinhalten und somit eine eindeutige Identifizierung und Zuordnung jeder Probe ermöglichen. Alle zusätzlichen Angaben sind in ein Begleitblatt einzutragen (s. Anhang).

4.3.3 Probentransport und -lagerung

Art und Weise von Probentransport und -lagerung sind abhängig von den Eigenschaften der Wirkstoffe und der Länge der Transportwege zu gestalten.

Die Wasserproben werden gekühlt (oder auch ungekühlt, wenn die Stabilität der Zielsubstanzen dies erlaubt) in das Untersuchungslabor transportiert und möglichst tiefgefroren gelagert, wenn eine sofortige Analyse nicht möglich ist.

Sollte ein Einfrieren der Wasserproben nicht möglich sein, müssen diese bis zur Analyse bei ca. 4 °C kühl und dunkel gelagert werden. Die Lagerzeit sollte insgesamt so kurz wie möglich sein. Die anschließende Lagerung der Extrakte oder der Kartuschen nach Festphasenextraktion unter Tiefkühlbedingungen (ca. -18 °C) ist im Hinblick auf die Stabilität der Wirkstoffe weniger kritisch zu beurteilen, als eine längere Lagerung der Wasserproben bei ca. 4 °C ohne Inhibierung der biologischen Aktivität.

4.4 Rückstandsanalytik

Die Bestimmung von PSM-Rückständen in Oberflächenwasserproben ist aufwändig, schwierig und wirft je nach Fragestellung des Monitoring unterschiedliche Probleme auf. Das Augenmerk muss auf die Gesamtheit der Faktoren gerichtet werden, die Einfluss auf das Ergebnis haben. Dazu gehören neben repräsentativer Probenahme, Probentransport, und -lagerung auch die ständige Überprüfung (Validierung) der Analysenmethode. Richtigkeit und Vergleichbarkeit der erhobenen Daten sind eine unverzichtbare Grundlage zur Bewertung des Zustandes betrachteter Ökosysteme im Rahmen von Monitoring-Programmen. Deshalb soll im Folgenden hauptsächlich auf Maßnahmen der Qualitätssicherung in der Analytik und weniger auf analytische Details von Probenaufarbeitung und Messung eingegangen werden.

Das Ziel ist im Allgemeinen, für alle interessierenden Wirkstoffe gleich gute und reproduzierbare Wiederfindungsraten im Bereich von $0,05 \mu\text{g/l}$ (50 % des Trinkwassergrenzwertes) zu erreichen. Bei Stoffen, bei denen aufgrund ihrer Toxizität Auswirkungen unterhalb dieser Konzentration auftreten können, ist der Wert entsprechend niedriger anzusetzen. Es ist jedoch nicht immer möglich, Bestimmungsgrenzen unterhalb der LAWA-Zielvorgaben für bestimmte PSM-Wirkstoffe zu erreichen.

Aufgrund der teilweise sehr unterschiedlichen Eigenschaften der PSM-Wirkstoffe müssen an die jeweilige Substanzklasse angepasste Methoden eingesetzt werden. Bei einem Einzelstoff-Monitoring ist diese Vorgehensweise selbstverständlich.

Ist eine größere Anzahl von Wirkstoffen im Wasser zu bestimmen, werden in der Regel Multimethoden verwendet, die auf Festphasen- oder Flüssig-Flüssig-Extraktion basieren. In der Literatur sind sehr viele derartiger Methoden beschrieben. Abbildung 4 zeigt beispielhaft das vereinfachte Schema einer in der Biologischen Bundesanstalt verwendeten Multimethode.

Im Rahmen der Validierung einer Methode wird geprüft, innerhalb welcher Grenzen (Nachweis- und Bestimmungsgrenzen) und mit welcher Sicherheit (Wiederfindungsrate) eine Methode geeignet ist, die gesuchten Substanzen im Wasser nachzuweisen. Diese Überprüfungen werden in der Regel zu Beginn einer Studie durchgeführt und in regelmäßigen Abständen wiederholt bzw. parallel zu den Analysen der Proben während des Untersuchungszeitraums mitgeführt. Zur Bestimmung der Wiederfindungsraten wird Oberflächenwasser von den Untersuchungsstandorten mit den relevanten Wirkstoffen in verschiedenen Konzentrationen (z.B. $0,05 \mu\text{g/l}$, $0,10 \mu\text{g/l}$ und $5,0 \mu\text{g/l}$) versetzt. Die Zusätze werden so gewählt, dass sie einen größeren Konzentrationsbereich abdecken sowie die erforderliche Bestimmungsgrenze beinhalten.

Nachweis- und Bestimmungsgrenzen eines Analysenverfahrens hängen von der Aufarbeitungs- und Detektionsmethode, den Analysenparametern und insbesondere von den Matrixeigenschaften der zu analysierenden Proben ab. Die Nachweisgrenze ist die kleinste Konzentration einer Substanz, die in einer Probe noch erfasst werden kann. Sie erlaubt eine rein qualitative Entscheidung über das Vorhandensein (ja/nein) eines Stoffes. In der chromatographischen Praxis gilt vorrangig das Dreifache des „Rauschens“ als Nachweisgrenze.

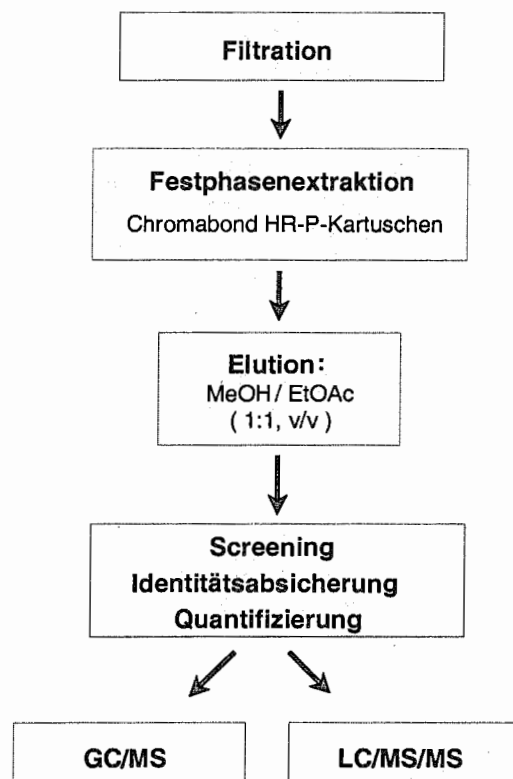


Abb. 4: Beispiel für eine rückstandsanalytische Multimethode für Gewässerproben
(BISCHOFF et al., 2004)

Quantitative Ergebnisse können ab der Bestimmungsgrenze mit einer statistischen Sicherheit angegeben werden. Wird die Bestimmungsgrenze unterschritten, gilt die Angabe eines Zahlenwertes als unzulässig. Wirkstoffe, deren Gehalte zwischen Nachweis- und Bestimmungsgrenze liegen, gelten daher als nachgewiesen, aber nicht bestimmbar (HUBER, 1994).

Vorgaben hinsichtlich Bestimmungsgrenzen und Wiederfindungsraten sind in der EU-Richtlinie 96/46/EG (siehe dazu auch: HÄNEL & SIEBERS, 1998) enthalten. Die mittleren Wiederfindungsraten sollten bei jedem Zusatzniveau und Substrat im Bereich von 70 % und 110 % mit einer relativen Standardabweichung unter 20 % liegen. Die Bestimmungsgrenze ist die unterste validierte Konzentration, bei der diese Vorgaben noch einzuhalten sind.

Nachweis- und Bestimmungsgrenzen, Wiederfindungsraten und Streuung zeigen die Leistungsfähigkeit einer Analysenmethode auf. Sie geben die Rahmenbedingungen an, innerhalb derer die Proben analysiert werden können. Die Wiederfindungsraten können sich jedoch in Abhängigkeit der Beschaffenheit der Oberflächenwässer (z.B. DOC-Gehalte), der Wirkstoffklasse und -konzentration sowie der Stabilität der Wirkstoffe in verschiedenen Wässern deutlich unterscheiden.

Bei der Bewertung der Rückstandsdaten ist zu berücksichtigen, dass durch die Filtration mögliche partikelgebundene Wirkstoffgehalte nicht berücksichtigt werden und dass an lösliche Kohlenstoffverbindungen (DOC) sorbierte Wirkstoffe im Analysengang mit erfasst werden.

Um die Qualität der Analysen in der täglichen Routine für Proben mit unterschiedlichen Matrixgehalten zu prüfen und zu gewährleisten, werden **interne Standards** und sogenannte **Surrogats** verwendet. Der interne Standard darf nicht in den Proben zu erwarten sein und wird den Probenextrakten nach der Aufarbeitung zur Kontrolle der chromatographischen Analyse zugesetzt. Beim Surrogat (Stellvertretersubstanz) handelt es sich um einen Standard, der vor der Aufarbeitung jeder Probe zugesetzt wird und zur Kontrolle des gesamten Analysenverfahrens anhand seiner Wiederfindungsrate verwendet werden kann. Dabei werden an den Surrogat-Standard verschiedene Anforderungen gestellt: er darf nicht in den Proben zu erwarten sein, er muss unter den gegebenen methodischen Bedingungen möglichst quantitativ (innerhalb der oben genannten Grenzen) im Probenextrakt wieder gefunden werden, und er sollte den gesuchten Verbindungen strukturell möglichst ähnlich sein. Die zuletzt genannte Forderung ist bei einer Vielzahl von strukturell sehr unterschiedlichen Zielsubstanzen nur schwer zu erfüllen. Hier sollte eine Auswahl getroffen werden, weil es besser ist zur Kontrolle des Analysenverfahrens jeder Probe wenigstens ein Surrogat zuzusetzen, als keinerlei Information über die Qualität jeder Analyse zu besitzen. Proben, bei denen das Ergebnis für das Surrogat nicht den geforderten Kriterien entspricht, können bei einer Bewertung im Monitoring nicht oder nur eingeschränkt berücksichtigt werden.

Für die Zusatzversuche kann Oberflächenwasser vom jeweiligen Untersuchungsstandort verwendet werden, das z.B. im Zustrom oberhalb der betrachteten Fläche oder vor der Applikation gezogen wurde. In diesem Fall ist es möglich, den Verlauf der Wiederfindungsraten während des gesamten Beprobungszeitraums zu ermitteln.

Sind in Stillgewässern oder nur langsam fließenden Gewässern Methodvalidierungen parallel zu den Analysen der Wasserproben während der Behandlungszeiträume aufgrund zu hoher Blindwerte (Hintergrundbelastung) nicht möglich, werden die notwendigen Überprüfungen der Analysemethoden mit Wasserproben durchgeführt, die vor Beginn des Applikationszeitraums gezogen werden.

Lagerstabilitätstests werden durchgeführt, um zu überprüfen, ob die im Monitoring untersuchten Substanzen unter den gewählten Transport-, Lager- und Aufarbeitungsbedingungen und über den erforderlichen Zeitrahmen stabil bleiben. Die Tests müssen auch die Lagerungsbedingungen der Proben im Probenahmegerät, z.B. die Art der Sammelbehältnisse (Glas oder Kunststoff), die maximale oder durchschnittlich Umgebungstemperatur und die Aufenthaltsdauer im Gerät berücksichtigen.

Für die Untersuchung der Lagerstabilität kann Oberflächenwasser vom jeweiligen Untersuchungsstandort verwendet werden, das z.B. im Zustrom oberhalb der betrachteten Fläche oder vor der Applikation gezogen wurde. Die Konzentration der Zusätze sollte in der Höhe der zu erwartenden Rückstände liegen, mindestens aber das 10fache der Bestimmungsgrenze betragen, um einen möglichen Abbau festzustellen (BEUTEL et al., 1992).

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 (EG, 1997).

Unerlässlich ist darüber hinaus die **Identitätsabsicherung** der PSM-Befunde in den Extrakten durch Kopplung von Gaschromatographie (GC) bzw. Flüssigchromatographie (LC) mit massenspektrometrischen Methoden (MS, s. Abb. 4).

Der **Bericht** mit den Ergebnissen der Rückstandsanalysen im Rahmen eines chemischen Monitoring sollte über diese hinaus alle notwendigen Angaben zur Validität der Methode enthalten, um eine Einschätzung der Ergebnisse auf sicherer Basis zu erlauben. Die Notwendigkeit einzelner Parameter ergibt sich aus den Rahmenbedingungen der Studie.

Zu den unverzichtbaren Angaben gehören alle Details der Analysenmethode, die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Wirkstoffe, deren Wiederfindungsraten in Oberflächenwasser bei unterschiedlichen Zusatz-Konzentrationen mit der jeweiligen Fehlerbreite (Variationskoeffizient), die Bestimmungs- und Nachweisgrenzen. Darüber hinaus sollten optional Angaben zu den aktuellen Wiederfindungsraten der Zielsubstanzen im Verlauf der Beprobung, den Wiederfindungsraten der Surrogats in den Analysenproben und zur Lagerstabilität der Zielsubstanzen unter den Bedingungen der Studie gemacht werden.

5 Risikoabschätzung

Die Erfassung der Wirkstoffe im chemischen Monitoring soll in erster Linie zur Abschätzung des Risikos für aquatische Organismen dienen, indem die gemessenen Konzentrationen mit den entsprechenden ökotoxikologischen Kennziffern aus standardisierten Toxizitätstests (Labortest und Mesokosmosstudien) verglichen werden. Im Ergebnis der Risikoabschätzung kann über die Auslösung eines biologischen Monitoring oder über andere Schritte, wie z. B. eintragsmindernde Maßnahmen, entschieden werden.

Der Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaften gilt als gewährleistet, wenn die ermittelte Konzentration der einzelnen Wirkstoffe die jeweilige **Zielvorgabe** nicht überschreitet. Die Zielvorgabe ist ein Vorsorgewert, der aus ökotoxikologischen Kennziffern (vorwiegend aus Laborversuchen mit Algen, Daphnien, Fischen und z. T. Zuckmücken) und Sicherheitsfaktoren berechnet wird. Sie beträgt 1/10 der jeweils niedrigsten NOEC (Erklärungen s. Verfahrensschema, S. 5) oder 1/100 der EC_{50} oder ist die ökologisch vertretbare Konzentration aus realitätsnahen Mesokosmos-Studien. Bei sachgerechter Anwendung zugelassener Pflanzenschutzmittel sollte theoretisch keine Überschreitung der Zielvorgaben vorkommen und somit keine Gefährdung der Biozönose auftreten.

Aus einer Überschreitung des Vorsorgewertes oder auch der NOEC einer Testart ist noch nicht automatisch eine Gefahr für aquatische Lebensgemeinschaften ableitbar, da NOEC und EC_{50} bei den verschiedenen Wirkstoffen unterschiedlich weit auseinander liegen und zwischen den einzelnen Arten oft erheblich differieren. Neben den im Zulassungsverfahren untersuchten letalen oder anderen direkten Effekten eines Einzelwirkstoffes bei Standard-Testtierarten sind jedoch auch mögliche **andere Auswirkungen** über Verhaltensänderungen, Entwicklungsanomalien, geringere Fitness und Konkurrenzfähigkeit oder Abwanderung sowie das mögliche Vorhandensein **empfindlicherer Tierarten** zu berücksichtigen. Durch

Kombinationseffekte mit anderen Stressoren bzw. Synergismen bei Stoffgemischen kann sich zusätzlich die Wirkung einzelner Wirkstoffe verstärken.

In den zu überwachenden Gewässern, insbesondere bei verfahrensbezogenem Monitoring, liegen nicht nur einzelne PSM-Wirkstoffe vor, sondern in der Regel **Wirkstoffgemische**, die sich durch Überlagerung der Rückstände gleichzeitig oder nacheinander applizierter PSM ergeben. Für deren ökotoxikologische Bewertung ist die Berechnung der Gesamtgefährdung mittels „toxic units“ (LIESS et al., 2001, SÜß et al., 2004a) zu empfehlen. Diese werden unter Annahme einer rein additiven Wirkung der Einzelwirkstoffe nach folgender Formel berechnet, wobei „n“ die Zahl der Wirkstoffe bedeutet:

$$\text{Gesamtgefährdung} = \sum_{i=1}^n \frac{\text{Konzentration eines Wirkstoffs}}{\text{LC}_{50} \text{ bzw. EC}_{50} \text{ dieses Wirkstoffs}}$$

Die auf Basis der LC₅₀ bzw. einer entsprechenden „Effektkonzentration“ (EC₅₀) errechnete Gesamtgefährdung kann als Gesamt-LC₅₀ des Stoffgemisches angesehen werden. In gleicher Weise kann die Gesamtgefährdung auf der Basis der NOEC berechnet werden, wodurch sich eine Gesamt-NOEC ergibt. Für LC₅₀ bzw. EC₅₀ und NOEC sollten dabei die Werte des jeweils empfindlichsten Organismus verwendet werden.

Ein biologisches Monitoring sollte veranlasst werden, wenn eine messbare Auswirkung der Wirkstoff-Konzentrationen auf die zu betrachtenden Organismen nicht auszuschließen ist.

Als **Triggerwerte** für das biologische Monitoring werden vorgeschlagen:

- Konzentration eines Wirkstoffes >LC₅₀ bzw. EC₅₀
- Konzentration eines Wirkstoffes häufig oder länger anhaltend >NOEC
- Gesamtgefährdung >1 toxic unit (basierend auf den LC₅₀ bzw. EC₅₀-Werten)
- Gesamtgefährdung häufig oder länger anhaltend >1 toxic unit (basierend auf den NOEC-Werten)

Zusätzlich zur Abschätzung der Toxizität eines PSM-Wirkstoffes in seiner Initialkonzentration sind Verbleib und Abbaubarkeit des Wirkstoffes im Wasser bzw. die Verdünnung durch ein Fließgewässer in die Betrachtung einzubeziehen. Zu berücksichtigen ist auch, dass die gemessenen Rückstandsgehalte nicht zwingend den bioverfügbaren Gehalten entsprechen.

Ein Defizit bei der eigenständigen Bewertung der Rückstände ist die mangelhafte öffentliche Verfügbarkeit von Listen der ökotoxikologischen Hauptkennziffern. Bisher liegen z. B. Listen der LAWA, der EG oder des BVL über Qualitätsziele oder Zielvorgaben vor, die jedoch nicht alle Wirkstoffe enthalten (z. B. LAWA, 1998; UBA, 2005; STRELOKE, pers. Mitt., 2004).

Es erhebt sich generell die Forderung nach allgemein zugänglichen, aktuellen Listen zu den Zielvorgaben (oder ökotoxikologisch tolerierbaren Konzentrationen) sowie NOEC- und EC₅₀-Werten für die Hauptvertreter der aquatischen Organismen für alle zugelassenen PSM-Wirkstoffe, die zwischen den maßgeblichen Behörden abgestimmt sind.

Voraussetzung für die Abschätzung der Gesamtgefährdung der aquatischen Organismen und für eine spätere Kausalanalyse ist die vollständige Erfassung aller wesentlichen, insbesondere der hochtoxischen Wirkstoffe. Bei fehlenden Rückstandswerten können die Wirkstoffkonzentrationen auch aus Modellen, z. B. über die Abdrifteckwerte (www.bba.de/inst/ap/publ/d8.pdf) abgeschätzt werden.

6 Biologisches Monitoring

Wenn sich Hinweise auf eine mögliche Gefährdung der Biozönose ergeben, insbesondere, wenn die im chemischen Monitoring gemessenen Wirkstoffkonzentrationen oberhalb der in Kapitel 5 genannten Triggerwerte liegen und keine Expositionsminderung, z. B. durch Auflagen möglich oder vertretbar ist, sollten die Auswirkungen der PSM auf aquatische Organismen durch ein biologisches Monitoring abgeklärt werden (s. Verfahrensschema, S. 5). Dabei ist zu prüfen, ob sich das – vorwiegend im Laborversuch – gezeigte ökotoxische Potential eines Wirkstoffes in einem Umweltkompartiment und unter realitätsnäheren bzw. natürlichen Bedingungen ebenso manifestiert. In einer Übersicht zu Monitoringprojekten in Deutschland (HOMMEN et al., 2004) zeigte sich, dass nach den Ergebnissen der Standardtests in mehreren Studien Effekte zu erwarten waren, die sich jedoch im aktivem Biomonitring nicht bestätigten.

Das **aktive Biomonitring** ist eine Form des biologischen Monitoring, die sich als erster Schritt anbietet. Hier wird das möglicherweise belastete Wasser an Einzelarten, meist aus Laborzuchten, getestet. Im vorgeschlagenen Verfahrensschema kann das aktive Biomonitring eine eigenständige bzw. ergänzende Testmethode sein oder als Zwischenstufe vorgeschaltet werden, die ein ökologisches (passives) Monitoring erst dann auslöst, wenn sich im aktiven Monitoring Auswirkungen ergeben haben.

Das **ökologische Monitoring** ist direkt auf die Überwachung der im Ökosystem vorliegenden Lebensgemeinschaften ausgerichtet und ermöglicht Aussagen über den tatsächlichen biologischen Zustand der Gewässer. Im Unterschied zum aktiven Biomonitring ist dieses Verfahren rein beobachtend und wird daher auch als passives Biomonitring bezeichnet. Da sich ein ökologisches Monitoring bezüglich des Arbeitsaufwandes und der Interpretierbarkeit relativ kompliziert gestaltet, sollte es in der Regel erst dann ausgelöst werden, wenn aus chemischen Untersuchungen und deren ökotoxikologischer Bewertung oder aus einem aktiven Biomonitring Hinweise auf eine zu erwartende Beeinträchtigung aquatischer Organismen vorliegen oder sich andere Anhaltspunkte für eine mögliche Schädigung der Lebensgemeinschaften durch PSM-Rückstände ergeben (s. Kapitel 2, 4, 5 und 6). Ökologisches Monitoring wird insbesondere auf die Erfassung subchronischer oder chronischer Effekte abzielen.

Durch die Indikation von Veränderungen der Biozönose kann aber auch das Vorhandensein von Störfaktoren, wie PSM-Belastungen überhaupt erst aufgedeckt werden, z. B. bei schwer erfassbaren und nur kurzzeitig anwesenden Wirkstoffen, wie den Pyrethroiden. Über die Einsatzmöglichkeiten des Biomonitring zur Überwachung von Langzeitwirkungen toxischer Substanzen in Gewässern, vor allem in Flüssen, wird in einer Zusammenstellung der LAWA (2000) berichtet.

6.1 Aktives Biomonitoring

Im aktiven Monitoring kann die Toxizität von Wirkstoffgemischen im natürlichen Gewässer in situ (vor Ort) oder nach Entnahme von Wasserproben im Labor ermittelt werden.

Das aktive Biomonitoring hat den Vorteil, dass es mit Organismen arbeiten kann, bei denen die Konzentrations-Wirkungs-Beziehung in der Regel bekannt ist. Weitere Vorteile sind die schnelle Durchführbarkeit der akuten Tests als Screening, um Ja/Nein-Entscheidungen zu erhalten, die Einfachheit, Reproduzierbarkeit sowie Vergleichbarkeit der Daten.

Methoden

Die Kriterien für die Auswahl der Toxizitätstests für das aktive Monitoring erfüllen z.B. die in Tabelle 1 aufgeführten Testsysteme. Die entsprechenden ökotoxikologischen Testverfahren sind in den Richtlinien (s. Tab. 1) genau beschrieben und wurden vom HEGER et al. (1998) zusammenfassend dargestellt. Sie können als Einzeltest oder in Kombination mehrerer Tests, auch stoffspezifisch für Herbizide (Grünalgen) und Insektizide (Wasserflöhe) angewendet werden. Eine wesentliche Voraussetzung für die Durchführung der Prüfungen z.B. mit Algen und Daphnien ist eine Laborzucht. Denkbar ist auch der Einsatz von Rädertieren (für diesen Test werden kommerziell lieferbare Dauereier von *Brachionus calyciflorus* als „Rotoxkits“ genutzt, PERSOONE et al., 1992) oder von Zuckmückenlarven der Gattung *Chironomus* (BLÜBAUM-GRONAU, 2004).

Tabelle 1: Organismen für das aktive Biomonitoring im Labor

Organismen	Ökologische Stellung	Prüfparameter (Test)
Grünalgen <i>Scenedesmus subspicatus</i> oder <i>Selenastrum capricornutum</i>	Primärproduzenten	Wachstumshemmung nach 72 h (nach OECD-Guideline 201, OECD, 1984a oder DIN 38412-9, 1991)
Wasserflöhe <i>Daphnia magna</i>	Primärkonsumenten	Immobilisation nach 24 h und 48 h (nach OECD-Guideline 202, OECD, 1984b oder DIN 38412-11, 1991)

Für die Untersuchung der Toxizität der Umweltprobe **im Labor** sollte die Entnahme der „belasteten“ Wasserproben möglichst kurz nach PSM-Applikationen bzw. nach Eintragsereignissen wie Abschwemmung erfolgen, da die Akuttests lediglich auf Effektkonzentrationen ansprechen. Die Proben können ereignisbezogen per Hand geschöpft oder mittels automatischer Probenehmer entnommen werden. Optimal ist die kombinierte Nutzung von Wasserproben für die Rückstandsanalytik und das aktive Biomonitoring (STÄHLER und PESTEMER, 2003), da hierdurch Dosis-Wirkungs-Beziehungen und damit Kausalzusammenhänge ermittelt werden können. Im Vergleich zum Untersuchungswasser müssen unbelastete Kontrollproben getestet werden. Diese sollten vorzugsweise Proben aus dem Untersuchungsgewässer sein, die z.B. vor der ersten Mittelanwendung entnommen wurden, oder

Proben aus dem Referenzgewässer (z. B. unbelasteter Oberlauf). Ersatzweise können auch die künstlichen Medien aus den entsprechenden Methodenvorschriften verwendet werden, wobei dann jedoch etwaige negative Auswirkungen anderer Bestandteile des Untersuchungswassers außer PSM nicht erkannt werden können. Die Organismen werden in die zu untersuchende Wasserprobe sowie in unbelastetes Kontrollwasser eingesetzt. Für eine statistische Auswertbarkeit ist eine geeignete Wiederholungszahl vorzusehen. Durch Vergleich der jeweiligen Prüfparameter (Endpunkte) im „belasteten“ und im Kontrollwasser können die Auswirkungen erfasst werden.

Bei Verdacht auf Belastungen oberhalb der EC_{50} sollten Verdünnungsreihen vorbereitet werden. Dabei wird das zu prüfende Oberflächenwasser mit Wasser der Kontrollprobe verdünnt. Die Verdünnungsreihen entsprechen geometrischen Konzentrationsstufen, aus denen im Fall einer Wirkung von mehr als 50 %, die Konzentration über die Rückstände als EC_{50} - bzw. EC_{10} -Wert ermittelt werden kann. Dabei wird es sich immer um eine Mischtoxizität bezogen auf mehrere Substanzen in der Umweltprobe handeln.

Eine weitere Möglichkeit des aktiven Biomonitoring ist die Erfassung der Toxizität **in situ** im Gewässer über „Biosensoren“ oder „Biomonitore“, z. B. durch Nutzung biologisch-elektronischer Testverfahren. Die größten Erfahrungen hinsichtlich der Anwendung der in-situ-Methodik liegen bei den Betreibern von Abwasserreinigungsanlagen und bei der Überwachung größerer Flüsse, z. B. im Rhein, vor. Bekannt sind insbesondere Muschel-Monitore, bei denen durch **kontinuierliche** Aufzeichnung der Schalenbewegungen ein zeitgleiches Auftreten von Schadstoffen im Wasser angezeigt werden kann. In gleicher Weise kann bei Wasserflöhen die Schwimmaktivität in einer vom Flusswasser durchflossenen Testkammer kontinuierlich erfasst werden (FENT, 2003).

Die in-situ-Methode wurde für das PSM-Monitoring benutzt, indem Makrozoobenthos-Organismen (z. B. Bachflohkrebse und Köcherfliegenlarven) in vom Wasser durchflossenen Käfigen oder Mikrokosmen über eine bestimmte Zeit in belasteten und unbelasteten Gewässerabschnitten exponiert wurden und danach oder zu bestimmten Zeitpunkten, also **diskontinuierlich**, die Mortalität oder andere Parameter verglichen wurden (z. B. SCHULZ & LIESS, 1999; SÜß und SCHMIDT, 2002). Hierdurch lassen sich sowohl akute als auch chronische Auswirkungen erfassen.

Insgesamt zeigt das aktive Monitoring das Vorhandensein biologisch aktiver Stoffe oder Stoffgemische in wirksamen Konzentrationen mit Hilfe von sensiblen (Stellvertreter-)Organismen an. Die Auswirkungen auf die Lebensgemeinschaften im Ökosystem können nur bedingt abgeschätzt werden.

6.2 Ökologisches (passives) Monitoring

6.2.1 Allgemeines

Im Rahmen der vorliegenden Konzeption soll das ökologische Monitoring letztendlich die Frage klären, ob und in welchem Maße PSM tatsächlich **Veränderungen der Biozönose** hervorrufen. Es sollen Möglichkeiten der Bewertung aufgezeigt werden, unter anderem zur Beantwortung der Frage, ob die Veränderungen aus wissenschaftlicher Sicht **vertretbar** sind.

Die aquatische Biozönose an einem Untersuchungsstandort ist auch ohne Einwirkung von Xenobiotika nicht statisch, sondern hauptsächlich geprägt von der jahreszeitlichen Entwicklung der Populationen sowie deren Beeinflussung durch sich verändernde Standortfaktoren jeglicher Art. Zu beachten ist, dass in Gewässern mit ständiger vorheriger PSM-Belastung eine Erfassung der Auswirkungen einzelner PSM-Applikationen möglicherweise schwierig ist, da bereits eine Selektion PSM-unempfindlicher Arten bzw. eine Toleranz der Lebensgemeinschaften (BLANCK, 2002) eingetreten sein kann. Um einen bestimmten Zustand zu bestimmten Terminen oder eine zeitliche Veränderung der Biozönose als PSM-Auswirkung erkennen zu können, sollten in der Regel Zustand bzw. Populationsverläufe von PSM-exponierten Gewässern und **Referenzgewässern** ohne PSM-Belastung (s. Kapitel 3) parallel beobachtet werden, wobei aus Gründen der Auswertbarkeit nur ständig Wasser führende Gewässer ausgewählt werden sollten. Ein Referenzgewässer ist insbesondere dann unumgänglich, wenn es sich nicht nur um die Untersuchung einer einzelnen Anwendung, sondern um Mehrfachapplikationen handelt.

Die Beprobungsmethoden sind entsprechend der unterschiedlichen **Organismengruppen** (s. Kapitel 6.2.3) und Gewässertypen auszuwählen. Traditionell sind die Organismen des Makrozoobenthos der Schwerpunkt bei ökologischen Gewässeruntersuchungen. Die Untersuchung von Zooplankton ist nur in stehenden, aufgestauten oder sehr langsam fließenden Gewässern relevant. Bei der Erfassung der Auswirkungen von PSM auf aquatische Organismen können auch Untersuchungen an Wirbeltieren, Wasserpflanzen und Algen von Interesse sein; im Rahmen dieser Anleitung wird jedoch hierauf nicht eingegangen.

6.2.2 Beprobungstermine

Die Zusammensetzung der Lebensgemeinschaften in PSM-exponierten Gewässern ist ein integrierender Parameter, der Eintragsereignisse in der Vergangenheit anzeigen kann. Insofern ist die Beprobung nicht zwingend an einzelne Eintragsereignisse gebunden.

Insbesondere für das Einzelstoff-Monitoring, aber auch bei einem Monitoring zur geplanten Einführung von neuen Pflanzenschutz- und Anbauverfahren sollte die Ermittlung der Wirkung durch die Erfassung der Biozönose im exponierten und im nicht exponierten Gewässer zu mehreren Terminen vor und nach der Exposition bzw. vor und nach der Umstellung erfolgen. Bei Fehlen geeigneter Referenzgewässer können Auswirkungen nur durch Betrachtung von Zeitreihen, entweder mit engmaschiger Beprobung innerhalb eines Jahres oder mit einer langjährigen Beobachtung, erfasst werden. Dies setzt jedoch einerseits umfassende Vorkenntnisse über das betrachtete Gewässer, z. B. die Kenntnis der

Jahresgänge der Populationsentwicklung, voraus. Andererseits müssen deutlich ausgeprägte Veränderungen der Zönose auftreten, um einen Kausalzusammenhang mit einer festgestellten PSM-Belastung herstellen zu können.

Die Untersuchungen sollten im Einzelstoff-Monitoring bis zu einer möglichen Erholung, ansonsten über die gesamte Vegetationsperiode erfolgen.

Sollen durch ein ökologisches Monitoring die möglichen Auswirkungen gesamter **Pflanzenschutzverfahren** (z. B. Sondergebiete, Reduktionsprogramme) erfasst werden, erscheint ein Zeitraum von mindestens drei Jahren mit mindestens vier Beprobungen/Jahr für die Bestandsaufnahme nach der Umstellung der Verfahren als angemessen. Eine entsprechend lange Untersuchung vor der Umstellung wäre zu fordern, ist aber meist nicht realisierbar. Für die Erfassung des Makrozoobenthos wurden im Mittel drei Termine/Jahr empfohlen, wobei Anzahl und Zeitraum in Abhängigkeit vom Untersuchungsgegenstand variieren können (z. B. Steinfliegen fünf Termine, Wasserkäfer zwei Termine, PEISSNER, 1992). Um mögliche Erholungsmechanismen in der belastungsfreien Saison ermitteln zu können (s. SCHÄFERS et al., eingereicht), sollte zusätzlich jährlich ein Termin vor dem ersten oder einige Zeit nach dem letzten Einsatz der PSM liegen. Es bieten sich je nach Kultur als Beprobungstermine Ende März/Anfang April, Ende Mai/Anfang Juni, Anfang August und Ende September/Anfang Oktober an. Insgesamt können hierdurch die saisonalen Aspekte ausreichend berücksichtigt werden. Kurzfristige Effekte sind dadurch meist nicht hinreichend erfassbar. Sie gelten allerdings ohnehin als vertretbar, wenn innerhalb der Saison eine Erholung der Populationen erfolgt. Bei Verdachtsmomenten auf stärkere temporäre Effekte sollte die Beprobungsdichte erhöht werden.

Bei Beprobung von Zooplankton ist zu beachten, dass diese Organismengruppe einem starken Massenwechsel unterliegt, und auch unter natürlichen Bedingungen große Populationen innerhalb weniger Tage zusammenbrechen können. Insbesondere für Abundanzvergleiche sind daher eher engmaschige Beprobungstermine zu wählen.

6.2.3 Untersuchungsgegenstand und Beprobungsmethoden

Zur Ermittlung des biologischen Zustandes sind die auftretenden Arten oder höheren Taxa und deren Abundanz (Individuendichte) bzw. die Biomasse zu erfassen. Die Beprobung der Untersuchungsgewässer muss **einheitlich** und **repräsentativ** erfolgen. Insbesondere ist darauf zu achten, dass die Untersuchung der PSM-exponierten und der Referenzgewässer auf die gleiche Art und Weise und in gleichem Umfang durchgeführt wird. Bei den zu untersuchenden Oberflächengewässern in der Agrarlandschaft handelt es sich in erster Linie um **Kleingewässer**, wie Bäche, Gräben, Sölle und Teiche. Diese sind in der Regel geprägt durch anthropogene Einflüsse, wie Begradigungen und Gewässerunterhaltungsmaßnahmen, eine geringe Vielfalt der Habitatstruktur, geringere und schwankende Wassertiefe, sowie höhere Temperaturschwankungen und Nährstoffgehalte. Für das ökologische Monitoring wurden die nachfolgend dargestellten, für ausgewählte Kompartimente von Fließ- und Stillgewässern sowie für die verschiedenen Organismengruppen angepassten Methoden erarbeitet (Grundlage: SCHWOERBEL, 1986; KLEE, 1993; TÜMPLING & FRIEDRICH, 1999; AQEM consortium, 2002a; HERING et al., 2003; DIN 38410-1, 2004).

Für die Untersuchungen sind an den Untersuchungsstandorten repräsentative geeignete Beprobungsstrecken (z. B. 100 m) auszuwählen und zu markieren. Es ist abzusichern, dass an den ausgewählten Stellen chemisches und biologisches Monitoring gleichermaßen sinnvoll durchführbar ist.

Aus den für den jeweiligen Gewässertyp vorzugsweise besiedelten **Kompartimenten** (Wasser mit Wasserpflanzenbeständen und Substrat bzw. Sediment) sind in vertretbarer Wiederholungsanzahl Proben zu entnehmen. Je einheitlicher ein Habitat strukturiert bzw. besiedelt ist, desto weniger **Wiederholungen** (Einzelstichproben) sind notwendig. Um einerseits eine repräsentative Untersuchung, andererseits aber auch statistisch auswertbare Ergebnisse zu erreichen, sollten möglichst homogene Gewässerabschnitte für die Beprobung ausgewählt werden, die gleichermaßen für die PSM-belasteten als auch für die Referenzgewässer typisch sind. Wenn innerhalb der vorgesehenen Beprobungsabschnitte deutlich unterschiedliche Mikrohabitats vorliegen und deren Berücksichtigung von Belang ist, sind hierfür zusätzliche Wiederholungen vorzusehen. Die Anzahl der Wiederholungen in den einzelnen Mikrohabitats (z. B. Areale mit Geröll oder Schwemmsand oder mit Detritusauflage) richtet sich nach deren Flächenanteil im Untersuchungsabschnitt. Für die Erfassung der Organismen des Makrozoobenthos erscheinen für relativ homogene Habitats 5 bis 10 Wiederholungen (Stichproben) für jedes Kompartiment bzw. jede Beprobungsmethode ausreichend und praktikabel. Die Beprobung des Zooplankton sollte mit 20 Wiederholungen erfolgen.

Makrozoobenthos

Das Makrozoobenthos ist die Gesellschaft der mit dem bloßen Auge sichtbaren, am Gewässerboden lebenden Tiere, insbesondere der Wirbellosen. Es bietet sich nach PEISSNER (1992) für die Untersuchung der aquatischen Lebensgemeinschaften besonders an, da es

- praktisch in allen Gewässertypen in ausreichender Artenfülle vorkommt
- aus einer Vielzahl unterschiedlicher Anspruchstypen zusammengesetzt ist (z: B. hinsichtlich Ernährung, Entwicklungsweise, Ausbreitung, Besiedlungsstrukturen)
- Bioindikatoren und Charakterarten für zahlreiche Qualitäten umfasst
- ausreichend lange Generationszeiten für längerfristige Betrachtungen hat.

Die Probenahme in **Fließgewässern** erfolgt vorzugsweise mit Hilfe eines sogenannten SURBER-Samplers. Innerhalb des auf den Gewässerboden gestellten Grundrahmes (z. B. 30 x 30 cm) wird das Sediment mit einem Stock o. ä. bis zu einer Tiefe von etwa 10 cm aufgewirbelt, und die mit der Strömung driftenden Tiere werden im dahinter befestigten Kescher aufgefangen. Für diese Sampler sind Maschenweiten von 0,5 bis 1 mm geeignet. Die Entnahme der einzelnen Proben erfolgt vom tiefsten Punkt beginnend Bach aufwärts.

In **Stillgewässern** können für die Entnahme von **Sedimentproben** speziell konstruierte, kleine Bodengreifer (EKMAN-BIRGE-Dredge) zur Entnahme eines definierten Probenvolumens verwendet werden. Für flachere Gewässern sind stabile Kescher an einem kräftigem Stiel mit verstärkter Vorderkante (Shovel-Sampler nach MACAN bzw. Pfahlkratzer) zum

Abschürfen der oberen Sedimentschicht (z. B. 5 cm von einer Fläche von 0,1 m²) geeignet. Die im **Wasserkörper** befindlichen Tiere werden durch zusätzliches Abkeschern einer festgelegten Gewässerstrecke (z. B. 3 m je Wiederholung mit einer definierten Keschergroße und Maschenweite) erfasst.

Bei dem zusätzlich möglichen Absammeln der Tiere von Steinen, Totholz oder Pflanzenwurzeln muss vorher ebenfalls der Beprobungsumfang definiert werden. Auch der Abstand der Probenahmen vom Ufer ist festzulegen. Wenn die Anzahl der (räumlichen) Wiederholungen bei allen Methoden gleich ist, können für eine statistische Auswertung die Tierzahlen aller Methoden je Wiederholung zusammengefasst werden. Damit ist eine methodisch reproduzierbare, flächen- bzw. volumenbezogene Beprobung möglich. Probleme ergeben sich insbesondere bei Stillgewässern mit dem im Jahresverlauf zunehmenden Pflanzen- oder Algenbewuchs auf dem Gewässergrund und im Wasserkörper, da das Keschern oder die Entnahme von Sediment dadurch behindert werden.

Um spezielle Fragestellungen zu klären, können zusätzlich folgende Erfassungsmethoden angewendet werden, auf die aber nicht vertiefend eingegangen wird:

- Exponierung von Substratbeuteln (z. B. Netzbeutel mit Perlonknäuel gefüllt) oder Basket-Samplern zur Erfassung der Besiedlung
- Einsatz von Driftfallen (lange, schlauchförmige Kescher) in Fließgewässern zur Erfassung der organismischen Drift infolge einer PSM-Belastung
- Aufstellung von Emergenzfallen zur flächenbezogenen Erfassung des Insektenschlupfes aus den Gewässern

Zur **Aufarbeitung** sollten die Sedimentproben in Sieben mit festgelegter Maschenweite (z. B. 0,5 mm) ausgespült werden, um das Feinsediment zu entfernen. Wenn in die Kescherproben größere Mengen von Pflanzenmaterial gelangen, ist dieses vor Ort in einer großen Schüssel gründlich zu spülen, so dass anhaftende Tiere abgelöst werden. Das Spülwasser ist durch Filtrieren entsprechend einzuengen. Lebendproben sind in Kühltaschen schnellstmöglich zu transportieren und bei ca. 4 °C aufzubewahren. Bei längerer Lagerung ist mit Verlusten durch Mortalität und Prädation durch räuberische Arten zu rechnen. Falls größere Probenmengen nicht kurzfristig ausgelesen werden können, ist es sinnvoll, vollständig ausgesiebtes Probenmaterial vor der Auslese zu fixieren (Wasser abgießen, mindestens 80 %igen Ethanol auffüllen, eventuell wechseln). Die Lebendauslese ermöglicht allerdings eine bessere Auffindung sowie eine Begutachtung des Zustandes der Tiere. Insgesamt ist die Handauslese, insbesondere aus dem Sediment, auch bei vorheriger fraktionierter Siebung sehr zeitaufwändig. Wie die Auslese sollte auch die Bestimmung in der Regel im Labor erfolgen. Die Auslese und Bestimmung der Fauna vor Ort im Rahmen der sogenannten Zeitsammelmethode wird nicht empfohlen, da hierbei Standorte mit hoher Arten- bzw. Individuendichte unterschätzt werden können.

Zooplankton

Zum Zooplankton zählen alle im Wasserkörper schwebenden Tiere mit geringer Eigenbeweglichkeit, vor allem Einzeller, Rädertiere, Krebstiere und Larven weiterer Tiergruppen. Sie lassen sich mit Wasserschöpfern, Netzen, Keschern und anderen Geräten ab einer Maschenweite von 10 μm aus dem Wasser gewinnen.

Für quantitatives Arbeiten hat sich die definierte Probenahme mit Hilfe von **Wasserschöpfern** bewährt, die in Abhängigkeit vom Wasserkörper und der Aufgabenstellung konstruiert sind. Für kleine und flache Stillgewässer ist die Verwendung von 3-l-Wasserschöpfern an einer Teleskopstange die optimale Technik. Bei der turnusmäßigen Beprobung eines Standortes ist im Hinblick auf die Reproduzierbarkeit der Probenahme auch bei zunehmendem Makrophytenbewuchs darauf zu achten, dass der Schöpfer mit gleichmäßiger, langsamer Bewegung bis in eine bestimmte Tiefe geführt, und nach einer kurzen Phase der Wasserberuhigung (3 Sekunden) vorsichtig mit der Öffnung nach oben aus dem Wasserkörper gehoben wird. Für tiefere Gewässer eignen sich speziell konstruierte Röhrenschöpfer, mit denen eine definierte Wassersäule „ausgestochen“ werden kann.

Das gezogene Probenvolumen wird über ein **Planktonsieb** filtriert und anschließend in 70%igem Ethanol für wenige Sekunden anfixiert. Unter Verwendung einer Spritzflasche, die mit 2%iger Formalinlösung gefüllt ist, lassen sich die Organismen im Filtersatz in Probengefäße überführen. Durch die Wahl der Maschenweite der Planktonsiebe können selektiv die gewünschten Organismengruppen herausgefiltert werden. Bei Maschenweiten zwischen 100 bis 150 μm können alle Arten und Entwicklungsstadien der Wasserflöhe, Ruderfußkrebse, Muschelkrebse, und planktischen Insektenlarven weitgehend erfasst werden, während Einzeller, Rädertiere, Algen und Detritus weitgehend das Netz passieren. Bei 50 μm Maschenweite werden auch Rädertiere sicher erfasst, jedoch erschwert dann zunehmend der Detritus die Auswertung, so dass die Proben ausgelesen werden müssen.

Sowohl bei der Aufarbeitung des Zooplankton als auch des Makrozoobenthos kann das Material bei sehr hohen Individuenzahlen auch in einem **Aliquot** nach einem vorher festgelegtem Schema untersucht werden.

Die **Bestimmung** der Arten bzw. höheren Taxa (z. B. Gattungen, Familien) und deren Individuenanzahl erfolgt mit dem Stereomikroskop, bei Bedarf auch mit dem Mikroskop und erfordert umfangreiche Spezialkenntnisse und Erfahrung. Als Bestimmungsliteratur werden z. B. vom AQEM consortium (2002b) für Deutschland über 90 wichtige Arbeiten aufgelistet. Eine umfangreiche Zusammenstellung findet sich auch bei MAUCH et al. (2003).

Das Ergebnis des ökologischen Monitoring sind **Listen** von Arten bzw. höheren Taxa des Makrozoobenthos und des Zooplankton, deren Individuendichte je Untersuchungseinheit und möglicherweise deren Entwicklungsstadium (z. B. Larven oder Adulte von Insekten) in der jeweiligen Wiederholung, dem jeweiligen Kompartiment, der jeweiligen Untersuchungsmethode und zum jeweiligen Termin.

6.2.4 Erfassung von Begleitparametern

Für die Bewertung der biologischen Ergebnisse sind neben den allgemeinen, in Kapitel 3 aufgeführten Standortparametern weitere Parameter des Wassers und der unmittelbaren Umgebung wichtig, die sich im Laufe der Zeit verändern können und daher parallel zu den Terminen des Biomonitoring bzw. fortlaufend (möglicherweise automatisch) zu erfassen sind. Dies sind hauptsächlich

- **hydrogeologische Parameter** (wie Substrat, Wassertiefe, Fließgeschwindigkeit, Wasserentnahme oder -einstau)
- **chemisch-physikalische Wasserparameter** (wie Temperatur, pH-Wert, Leitfähigkeit, Salinität, Sauerstoffgehalt, DOC und Nährstoffgehalte) und
- **biotische Parameter** (wie Makrophyten, Algendichte, Detritusauflage)

Damit werden sowohl die natürlichen als auch die anthropogenen Einflüsse (z. B. Nährstoffeinträge durch Düngung, Blattfall und Mahd) erfasst. Makrophyten sind in ihrem Deckungsgrad für den Wasserkörper bzw. die Wasseroberfläche getrennt vor Ort zu bonitieren. Die Dichte der Algen, die als Nahrung eine Rolle spielen, kann durch Pigmentmessungen bestimmt werden. Das Vorhandensein von weiteren wichtigen, nicht im Biomonitoring berücksichtigten Arten, wie z. B. räuberischen Fischen, sollte beobachtet werden. Eine Zusammenstellung der zu erfassenden Parameter findet sich im Anhang.

6.2.5 Auswertung, Kausalanalyse und Bewertung

Bei der Auswertung der Daten des ökologischen Monitoring soll erfasst werden, inwieweit sich die Populationen bzw. Lebensgemeinschaften räumlich (auf exponierten und nicht exponierten Standorten) und/oder zeitlich (vor und nach der Exposition) unterscheiden. Vor dem komplexen Hintergrund aller abiotischen und biotischen Faktoren ist zu klären, ob festgestellte Unterschiede bzw. Veränderungen der aquatischen Zönose ursächlich durch die PSM-Exposition bedingt sind. Die Wirkstoffbelastung kann dabei durch das parallel zum biologischen Monitoring durchgeführte chemische Monitoring (s. Kapitel 4) erfasst oder ersatzweise auch durch Modelle abgeschätzt werden.

Aus den zweckentsprechend zusammengefassten Daten des Biomonitoring können geeignete **biologische Parameter bzw. Indices** berechnet werden, die zur Charakterisierung der Lebensgemeinschaften dienen, Ähnlichkeiten der Zönosen verschiedener Standorte oder Zeiträume aufzeigen und für die Zustandsbewertung und die Indikation von Störungen von Lebensgemeinschaften durch verschiedene Stressoren nutzbar sind. Gebräuchlich dafür sind traditionell Artenzahl, Abundanz, Dominanzstruktur, Diversitätsindices, Evenness, Ähnlichkeitsindices, Ernährungs- und Habitattypenverteilung und Artenfehlbetrag (s. z. B. MÜHLENBERG, 1993; BOHN et al., 2003). Darüber hinaus wurden vorrangig für die Bewertung von Fließgewässerzönosen verschiedene multimetrische Verfahren entwickelt und getestet (z. B. ROLAUFFS et al., 2003; BOHN et al., 2003; BÖHMER et al., 2004; OFENBÖCK et al., 2004).

Speziell für das Erkennen möglicher PSM-Auswirkungen ist die Benutzung von Parametern geeignet, die den Anteil der **PSM-gefährdeten Arten** erfassen. Dies sind diejenigen Taxa, die einerseits eine hohe Empfindlichkeit gegenüber toxischen Stoffen (u. a. PSM) haben (WOGRAM & LIESS, 2001; OHE & LIESS, 2004) und sich andererseits z. B. durch ein geringes Reproduktions- und Rekolonisationspotential auszeichnen. Entsprechende Ansätze zur Auswertung der Ergebnisse anhand dieser spezifisch durch toxische Stoffe gefährdeten Arten, der sogenannten "species at risk" sind in der Literatur beschrieben (LIESS & OHE, 2005), jedoch ist der Datenpool dazu nicht frei verfügbar. Eine Bestimmung des Anteils sensibler Taxa ist jedoch z. B. nach WOGRAM & LIESS (2001) möglich.

Während das Fehlen einzelner Arten im Vergleich zum Referenzstandort (Artenfehlbetrag) nicht zwingend auf PSM zurückgeführt werden kann, ist das Vorhandensein von gefährdeten Taxa ein Indiz dafür, dass trotz einer - oft nur temporären - Belastung ein Überleben oder aber eine Neubesiedlung möglich war.

Bei entsprechend umfangreichem Datenmaterial sollte eine Auswertung mittels multivariater statistischer Verfahren erfolgen. Eine vergleichende Bewertung der Zönosen kann durch statistische Verfahren wie Clusteranalyse und Hauptkomponentenanalyse erfolgen.

Das Erkennen des Einflusses einer PSM-Belastung und damit die Herstellung eines ursächlichen Zusammenhangs zwischen gemessener oder abgeschätzter PSM-Belastung und Veränderungen bzw. Unterschieden der aquatischen Lebensgemeinschaften erfordert insgesamt ein hohes Maß an Wissen und Erfahrung und lässt sich im Rahmen dieser Anleitung nicht erschöpfend behandeln.

Wenn Auswirkungen von PSM nachgewiesen wurden, stellt sich die Frage nach deren **Vertretbarkeit**. Hierbei sind sowohl das Ausmaß der Abweichung zu einem Zeitpunkt als auch die Dauer der Auswirkung zu betrachten. Die Richtlinie 91/414/EWG selbst setzt hierfür keine Bewertungskriterien in Anhang VI fest. In Anlehnung an die Ziele der EG-Wasserrahmenrichtlinie (EG, 2000) kann als Kriterium für die Vertretbarkeit vorgeschlagen werden, dass die Gewässer auch bei PSM-Exposition den Zustand „gut“ erreichen sollten, das heißt, dass die Taxa in ihrer Abundanz, Zusammensetzung und Vielfalt sowie im Anteil störungsempfindlicher Taxa nur „gering“ vom unbeeinflussten Referenzstatus abweichen. Als Kriterium für die Einstufung in die (saprobielle) Qualitätsklasse „gut“ wurden von ROLAUFFS et al. (2003) maximal 25 % Abweichung vom Leitbild (Referenzstatus) vorgeschlagen.

Als vertretbar gelten Veränderungen von aquatischen Zönosen, die spätestens innerhalb einer Vegetationsperiode durch eine Erholung der Populationen aus sich heraus, durch Zuwanderung über nichtexponierte Gewässerabschnitte oder durch Zuflug wieder ausgeglichen werden. ROTHERT (1992) bezeichnete Auswirkungen als vertretbar, wenn eine Wiedererholung der geschädigten Population vor einer erneuten Einwirkung von PSM möglich ist. Er schlug weiterhin vor, ähnlich wie im terrestrischen Bereich nicht nur die Artenzusammensetzung, sondern den Erhalt der Funktion der aquatischen Biozönose als Kriterium der Vertretbarkeit zu bewerten.

Die Erhaltung eines „dauerhaften Bestandes“ der in einem Untersuchungsgewässer vorkommenden Populationen kann nicht als ein geeignetes Kriterium bei einem Monitoring

angesehen werden, da auf Grund der Entwicklungszyklen ohnehin nur ein Teil der am Standort auftretenden aquatischen Organismen „dauerhaft“ vorhanden ist und da der Nachweis der Stetigkeit bei Arten mit geringerer Abundanz nur bei entsprechend hohem Beprobungsaufwand möglich ist.

7 Schlussbetrachtungen

Die vorliegende Anleitung soll allgemeine Grundlagen zum besseren Verständnis der Anforderungen und Probleme bei der Durchführung von chemischem bzw. biologischem Monitoring in Kleingewässern der Agrarlandschaft vermitteln. Auf dieser Basis ist eine konkrete Konzeption zu erarbeiten, die sich an den spezifischen Fragestellungen und Bedingungen orientieren muss. Das Institut für Ökotoxikologie und Ökochemie im Pflanzenschutz der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft kann dabei Unterstützung leisten.

Durch das hier beschriebene Monitoring werden Zustand oder Zustandsänderungen von Gewässern bezüglich ihrer PSM-Belastung unter Praxisbedingungen und der Ausprägung ihrer aquatischen Zönose erfasst. Aus dem chemischen Monitoring resultieren konkrete Rückstandswerte, die ökotoxikologisch bewertet werden. Dabei kann sich das Problem ergeben, dass in der Rückstandsanalyse auch nicht bioverfügbare Wirkstoffanteile mit-erfasst und in der Risikoabschätzung anhand von Toxizitätswerten aus Tests mit standardisiertem Wasser überbewertet werden. Außerdem können die hauptsächlich auf Laborversuchen beruhenden Ergebnisse nicht unmittelbar auf Lebensgemeinschaften im Ökosystem übertragen werden, unter anderem durch die unterschiedliche Empfindlichkeit der Arten gegenüber PSM-Wirkstoffen und das Auftreten indirekter Effekte.

Die sich daraus ergebenden Lücken können nur durch ein Biomonitoring geschlossen werden. Dabei kann das aktive Biomonitoring ein kostengünstiger Ansatz sein, um Effekte von PSM-Wirkstoffen im Freilandwasser direkt zu erfassen. Es beurteilt aber wiederum meist nur Stellvertreterorganismen sowie überwiegend direkte, akute Auswirkungen. Der Gefahr einer falsch-negativen Abschätzung des Umweltrisikos kann nur durch den Einsatz geeigneter empfindlicher Testorganismen, durch Untersuchungen zur chronischen Toxizität und Berücksichtigung subletaler Parameter begegnet werden.

Das ökologische Monitoring ist unvergleichlich aufwändiger, nicht leicht bewertbar, aber direkt auf das eigentliche Schutzgut „aquatische Lebensgemeinschaft“ orientiert. Eine selektive Herausfilterung von PSM-Auswirkungen ist aufgrund der Vielzahl von Umwelteinflüssen auf die Lebensgemeinschaften schwierig und kann nur bei optimalem Monitoring-Design erfolgreich sein. Auch unter weniger guten Bedingungen, wie z. B. ungenügendem Untersuchungsumfang und ungünstiger Standortauswahl wird durch ein Monitoring ein bestimmter Zustand zu einem bestimmten Zeitpunkt dokumentiert und kann möglicherweise im langjährigen Vergleich gewertet werden.

Im Allgemeinen wird ein Kompromiss zwischen dem Wunsch nach möglichst umfangreichen Untersuchungsergebnissen und einem angemessenen, vertretbaren Arbeitsaufwand geschlossen werden müssen.

Im Ergebnis des Monitoring ist einzuschätzen, ob der PSM-Einsatz in den jeweiligen Pflanzenschutz- und Anbauverfahren sowie bei der Einrichtung von Sondergebieten zu vertretbaren oder unververtretbaren Umweltbeeinträchtigungen führt. Des Weiteren können die Erfolge von Reduktionsprogrammen und Umstellungen der Bewirtschaftungsweise oder die Wirkung der Beratungstätigkeit geprüft werden.

Bei gesichertem Nachweis unververtretbarer PSM-Wirkungen sollten weitere Untersuchungen (z.B. die Aufklärung der Dosis-Wirkungs-Beziehungen im Mesokosmosversuch) erfolgen sowie nach Maßnahmen zur Verringerung des Risikos gesucht werden.

Es ist zu überlegen, ob für die erhobenen Daten eines chemischen und biologischen Monitoring eine zentrale Datenbank geschaffen werden könnte.

Neben der direkten Zielstellung sind die Daten aus dem Monitoring **für andere Fragestellungen nutzbar**. So können die Werte aus dem chemischen Monitoring zur Überprüfung der Expositionsabschätzung im Zulassungsverfahren bzw. in entsprechenden Modellen dienen, indem die unter realistischen Bedingungen gemessenen PSM-Belastungen mit der berechneten Belastung verglichen werden. Die Ergebnisse aus parallelem chemischen und biologischen Monitoring können zur Validierung der Risikoabschätzung genutzt werden. Dies trifft insbesondere für das aktive Biomonitoring zu, wenn die gleichen Testarten und Endpunkte wie in der entsprechenden Zulassungsrichtlinie verwendet werden. Insgesamt wird die Datenlage für Entscheidungen innerhalb des Risikomanagements erweitert. Die Ergebnisse können auch herangezogen werden, um zu überprüfen, ob PSM-Anwendungsbeschränkungen angemessen, überhöht oder unzureichend sind (HOMMEN et al., 2004). Die in einem exakt charakterisierten (repräsentativen) Gebiet erhobenen Daten sind weiterhin für die Entwicklung regionalspezifischer Szenarien nutzbar und können zur Verbesserung des Designs von higher-tier-Studien dienen (s. SETAC, 2003).

Bei jeder Planung von Monitoring-Studien ist die mögliche Sekundärnutzung der Ergebnisse in Betracht zu ziehen und auf eine dafür nötige Erfassung entsprechender Begleitparameter zu achten.

8 Zusammenfassung

Die Notwendigkeit, geplant und regelmäßig die realen Umweltbelastungen durch Pflanzenschutzmittel (PSM) zu messen und die tatsächlichen Auswirkungen auf aquatische Organismen bzw. Lebensgemeinschaften unter praxisüblichen Anwendungsbedingungen in Form eines Monitoring zu untersuchen, kann sich aus verschiedenen Gründen ergeben, z. B. für Untersuchungen bei Genehmigungen von PSM, Einrichtung von Sondergebieten oder im Rahmen von Pflanzenschutz-Reduktionsprogrammen.

Um allgemeine Grundlagen zu einem fundierteren Herangehen an die Problematik zu vermitteln, wurde eine praxisorientierte Anleitung zur Planung und Durchführung eines chemischen bzw. biologischen Monitoring von PSM in Kleingewässern der Agrarlandschaft erarbeitet.

Meist wird zunächst ein **chemisches Monitoring** gefordert. Je nach Zielstellung des Monitoring sind repräsentative bzw. stärker exponierte Untersuchungsstandorte auszuwählen sowie Methoden der zielgerichteten Probenahme unter Berücksichtigung des Haupteintragspfades und des zu untersuchenden Wirkstoffspektrums festzulegen.

Die festgestellten Wirkstoffkonzentrationen sind je nach Zielstellung mit bestimmten Grenz- und Triggerwerten (Zielvorgaben und anderen ökotoxikologischen Kennwerten wie NOEC oder EC₅₀) zu vergleichen. Dazu werden entsprechende Methoden der **Gefährdungsabschätzung** für Einzelwirkstoffe und Wirkstoffgemische vorgestellt. Wenn sich dabei eine mögliche Gefährdung aquatischer Lebensgemeinschaften abzeichnet und eine Reduktion der Einträge nicht möglich ist, sollte ein biologisches Monitoring durchgeführt werden.

Im **aktiven Biomonitoring** werden in der Regel Organismen einer Art, meist aus Laborzuchten, mit dem zu untersuchenden Umweltkompartiment, z. B. dem möglicherweise belasteten Oberflächenwasser in situ (vor Ort) oder im Labor zusammengebracht. Dabei werden meist im Akuttest kontinuierlich oder diskontinuierlich Auswirkungen der vorliegenden Einzelstoffe oder Stoffgemische erfasst.

Das **ökologische Monitoring**, ein passives Biomonitoring, ist direkt auf die Überwachung der im Ökosystem vorliegenden Lebensgemeinschaften ausgerichtet und lässt Aussagen über den tatsächlichen biologischen Zustand der Gewässer zu. Von besonderer Bedeutung ist der Vergleich der Zönosen an PSM-exponierten Standorten und nicht exponierten Referenzstandorten. Es werden Methoden zur Erfassung von Makrozoobenthos und Zooplankton in verschiedenen Kompartimenten von Still- und Fließgewässern dargestellt sowie Methoden zur Zustandsbewertung und zur Indikation von Störungen mittels verschiedener biologischer Indices empfohlen. Speziell für das Erkennen möglicher PSM-Auswirkungen ist die Erfassung des Anteils PSM-gefährdeter Arten geeignet. Der **kausale Zusammenhang** zwischen Zustandsänderungen von Lebensgemeinschaften bzw. Einzelorganismen und PSM-Belastungen sowie die **Vertretbarkeit** von festgestellten Auswirkungen sind vor dem komplexen Hintergrund aller abiotischen und biotischen Standortfaktoren zu klären.

Auf die **Nutzung von Monitoring-Daten** zur Überprüfung von Modellen zur Expositions- und Risikoabschätzung sowie allgemein für das Risikomanagement wird eingegangen.

9 Literatur

- Altmayer, B.; Twertek, M.; Paetzold, M.; Laronche, J. S. (2003): Einträge von Pflanzenschutzmitteln in Gewässer - Situation im Weinbau und Gegenmaßnahmen. *Gesunde Pflanzen* 55 (6), 161 - 168
- Anonym (1992): Bewertung von Pflanzenschutzmitteln im Zulassungsverfahren. Abteilung für Pflanzenschutzmittel und Anwendungstechnik (Hrsg.). *Mitt. Biol. Bundesanst. Land-Forstwirtsch.* 284, 141 S.
- Anonym (1994): Ökotoxikologie von Pflanzenschutzmitteln. Sachstandsbericht der DFG. Arbeitsgruppe „Ökotoxikologie“ der Senatskommission zur Beurteilung von Stoffen in der Landwirtschaft (Hrsg.). VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 414 S.
- Anonym (1998a): Datenanforderungen und Entscheidungskriterien der Europäischen Union und der Bundesrepublik Deutschland im Zulassungsverfahren für Pflanzenschutzmittel. Abteilung für Pflanzenschutzmittel und Anwendungstechnik. *Mitt. Biol. Bundesanst. Land-Forstwirtsch.* 354, 156 S.
- Anonym (1998b/2003): Gesetz zum Schutz der Kulturpflanzen (Pflanzenschutzgesetz – PflSchG) vom 14. 5. 1998, BGBl. I S. 971, 1527, zuletzt geändert 25. 11. 2003 (BGBl. I, S. 2304)
- AQEM consortium (2002a): Manual for the application of the AQEM system. Version 1.0, Februar 2002, 198 S., <http://www.aqem.de>
- AQEM consortium (2002b): Determination literature for benthic macroinvertebrates in eight European countries, including a selection of keys for terrestrial stages. Februar 2002, 68 S.
- Augustin, B.; Schietinger, R.; Ittel, I. (2002): Auftreten von Pflanzenschutzmitteln in Oberflächengewässern mit landwirtschaftlich geprägten Einzugsgebieten. *Zeitschrift für Pflanzenkrankheiten und Pflanzenschutz, Sonderheft XVIII*, 1045 - 1052
- Bach, M.; Frede, H. G. (2003): Pflanzenschutzmittel in Gewässern: Ansätze zur Feststellung signifikanter Belastungen nach WRRL. *Wasser & Boden* 55, 36 - 42
- Backhaus, G. F.; Beer, H.; Gutsche, V., Freier, B. (2005): Beiträge der Biologischen Bundesanstalt zum Reduktionsprogramm chemischer Pflanzenschutz des Bundesministeriums für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft. *Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd.*, 57 (3), 45 – 48
- Beutel, P.; Frehse, H.; Krebs, B.; Morgenthaler, H.; Scheuermann, H. J.; Timme, G. (1992): IVA-Leitlinien, Rückstandsversuche, Teil II : Lagerstabilität von Rückstandsproben
Herausgeber: Industrieverband Agrar e. V., Frankfurt (Main), 2. Auflage
- Bischoff G.; Rodemann; B.; Pestemer, W. (2003a): Entry of Pesticides into surface waters – New results of the Lamspringe RUN-OFF Monitoring project 1999 - 2002. XII. Symposium

- Pesticide Chemistry "Pesticides in air, plant, soil and water system", Piacenza (Italy), 2. - 6. 6. 2003, 849 – 856
- Bischoff, G.; Pestemer, W.; Rodemann, B.; Küchler, T. (2003b): Monitoring of Terbutylazine in surface waters adjacent to maize fields with potential run-off to prove the efficacy of vegetated buffer zones – Test sites in Northern Germany. XII. Symposium Pesticide Chemistry "Pesticides in air, plant, soil and water system", Piacenza (Italy), 2. - 6. 6. 2003, 841 – 848
- Bischoff, G.; Stähler, M.; Ehlers, K.; Pestemer, W. (2003c): Biological-chemical monitoring in drainage ditches in the „Altes Land“ orcharding 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
- Bischoff G.; Süß, A.; Mueller, A. C. W.; Stähler, M.; Pestemer. W. (2004): Zustand der Gewässer im Obstanbaugebiet "Altes Land" – Chemisch-biologische Untersuchungen. Monatsschrift – Magazin für den Gartenbau-Profi 03/2004, 162 - 164
- 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
- Blübaum-Gronau, E. (2004): Entwicklung und Anwendung einer Testvorschrift zur ökotoxikologischen Bewertung von Sedimenten mit der Zuckmückenlarve *Chironomus riparius*.- Forschungsbericht. Bundesanstalt für Gewässerkunde. Koblenz. BfG-Bericht Nr. 1403
- Böhmer, J.; Rawer-Jost, C.; Zenker, A.; Meier, C.; Feld, C. K.; Biss, R.; Hering, D. (2004): Assessing streams in Germany with benthic invertebrates: Development of a multimetric invertebrate based assessment system. Limnologica 34(4): 416 - 432.
- Bohn, C.; Gretzschel, O.; Hirschfeld, J.; Nischwitz, G.; Pöpperl, R.; Schmidt, G. (Koordination: Möltgen, J.) (2003): Flumagis TN 2. Methoden und Modelle Version 0.5, Stand: 29. 04. 2003
- Buhr, L.; Stähler, M.; Süß, A.; Schmidt, H.; Mueller, A. C. W.; Becker, H. (2001): Ökotoxikologische Untersuchungen. In: Rodemann, B.; Bartels, G.; Pestemer, W.; Becker, H.: Nachhaltige Landwirtschaft – Pflanzenschutz und Gewässerschutz. Mitt. Biol. Bundesanst. Land- Forstwirtsch. 381, 97 - 115
- Burth, U.; Freier, B. (1999): Zur guten fachlichen Praxis im Pflanzenschutz. Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd. 51, 5 - 8.
- Carter, A. (2000): How pesticides get into water – and proposed reduction measures. Pesticide Outlook 11, 149 - 56
- DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft, Hrsg) (1994): Ökotoxikologie von Pflanzenschutzmitteln: Sachstandsbericht. AG „Ökotoxikologie“ der Senatskommission zur Beurteilung von Stoffen in der Landwirtschaft, - Langfassung. – VCH-Verlagsgesellschaft, 414 S.

- DIN 38402-12 (1985): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Allgemeine Angaben (Gruppe A) - Teil 12 Probenahme aus stehenden Gewässern (A 12). Beuth-Verlag Berlin
- DIN 38402-15 (1986): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Allgemeine Angaben (Gruppe A) - Teil 15; Probenahme aus Fließgewässern (A 15). Beuth-Verlag Berlin
- DIN 38410-1 (2004): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Biologisch-ökologische Gewässeruntersuchung (Gruppe M) - Teil 1: Bestimmung des Saprobienindex in Fließgewässern (M1). Beuth-Verlag Berlin
- DIN 38412-9 (1991): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L) - Teil 9: Bestimmung der Hemmwirkung von Wasserinhaltsstoffen auf Grünalgen (Scenedesmus-Zellvermehrungs-Hemmtest (L 9). Beuth-Verlag Berlin
- DIN 38412-11 (1991): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Biologisch-ökologische Gewässeruntersuchung (Gruppe L) - Teil 11: Bestimmung der Wirkung von Wasserinhaltsstoffen auf Kleinkrebse (Daphnien-Kurzzeit-test (L11). Beuth-Verlag Berlin
- DIN EN 25 667-2 (1993): Wasserbeschaffenheit Probenahme. Teil 2 Anleitung zur Probenahmetechnik
- DIN EN ISO 5667-3 (1995): Wasserbeschaffenheit Probenahme: Teil 3 Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Proben
- EG (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
- EG (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. Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften, L 327/1 vom 22. 12. 2000
- Fent, K. (2003): Ökotoxikologie. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 332 S.
- Fischer P. (1996): Quantifizierung der Eintragspfade für Pflanzenschutzmittel in Fließgewässern. Boden und Landschaft, Schriftenreihe zur Bodenkunde, Landeskultur und Landschaftsökologie, Band 12
- Frahm, J.; Gebel, D. (1996): Herbizidstrategien in wassersensiblen Gebieten. Gesunde Pflanzen 48, 266 - 271
- Gutsche, V.; Rossberg, D. (1997): Die Anwendung des Modells SYNOPS 1.2 zur synoptischen Bewertung des Risikopotentials von Pflanzenschutzmittelwirkstoffgruppen für den Naturhaushalt. Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd. 49(11), 173 - 285

- Hänel, R.; Siebers, J. (1998): Leitlinie: Rückstandsanalysenmethoden für die Überwachung. Berichte aus der Biol. Bundesanstalt f. Land- und Forstwirtschaft, Heft 43
- Heger, W.; Jung, S.; Martin, S.; Rönnefahrt, I.; Schiecke, U.; Schmitz, S.; Teichmann, H.; Peter, H. (1998): Ökotoxikologische Testverfahren mit aquatischen Organismen. Bewertung von Prüfberichten durch das Bundesumweltamt im Rahmen des Vollzuges ChemG und PflSchG und Hinweise für die Durchführung der Tests. UBA-Texte 58/98, 278 S.
- Hering, D.; Buffagni, A.; Moog, O.; Sandin, L.; Sommerhäuser, M.; Stubauer, I.; Feld, C.; Johnson, R.; Pinto, P.; Skoulikidis, N.; Verdonschot, P.; Zahradkova, S. (2003): The development of a system to assess the ecological quality of streams based on macroinvertebrates – Design of the sampling programme within the AQEM project. *Int. Rev. Hydrobiol.* 88 (3 - 4), 345 - 361
- Hommen, U.; Schäfers, Ch.; Roß-Nickoll, M.; Ratte, T. (2004): Auswertung der wichtigsten in Deutschland durchgeführten Monitoringstudien zu Auswirkungen von Pflanzenschutzmitteln auf Nichtzielorganismen. Studie im Auftrag des BVL, 95 S., unveröff.
- Huber, W. (1994): Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze. In: Günzler, H.; Borsdorf, R.; Danzer, K.; Fresenius, W.; Huber, W.; Lüderwald, I.; Tölg, G.; Wisser, H. (Hrsg.): *Analytiker Taschenbuch Band 12*, Springer-Verlag, Berlin
- Hurle, K. (1992): Eintrag von Pflanzenschutzmitteln in Oberflächengewässer durch die Anwendung in der Landwirtschaft. In: *Beurteilung von Pflanzenschutzmitteln in aquatischen Ökosystemen*. Herausgeber: Deutsche Forschungsgemeinschaft; Redaktion: Becker, H.; Döpke, F.; Dorn, E.; Heitefuss, R.; Holtschulte, B.; Köpp, H.: VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 35 - 50
- Klee, O. (2003): *Wasser untersuchen. Einfache Analysenmethoden und Beurteilungskriterien*. Biologische Arbeitsbücher, Quelle & Meyer Verlag Heidelberg Wiesbaden, 245 S.
- Kreuger, J. (1998): Pesticides in stream water within an agricultural catchment in southern Sweden. *The Science of the Total Environment* 216, 227 - 251
- LAWA (2000): Einsatzmöglichkeiten des Biomonitoring zur Überwachung von Langzeitwirkungen in Gewässern. Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (Hrsg.), Kulturbuch-Verlag Berlin GmbH, 44 S.
- LAWA (2003): Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer. Band III, Teil III: Erprobung der Zielvorgaben für Wirkstoffe in Herbiziden und Insektiziden in Oberflächengewässern für das Schutzgut „Aquatische Lebensgemeinschaften“. Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (Hrsg.), Kulturbuch-Verlag Berlin GmbH
- Liess, M.; Schulz, R.; Berenzen, N.; Nanko-Drees, J.; Wogram, J. (2001): Pflanzenschutzmittel-Belastung und Lebensgemeinschaften in Fließgewässern mit landwirtschaftlich genutztem Umland. UBA Texte 65/01, 227 S.
- Liess, M.; Ohe, P. C. von der (2005): Analysing effects of pesticides on invertebrate communities in streams. *Environ. Toxicol. Chem.* 24(4), 954 - 965

- Lundbergh, I., Kreuger, J., Johnson, A. (1995): Pesticides in Surface Waters: a Review of Pesticides in Surface Waters in Nordic Countries, Germany and the Netherlands and Problems related to Pesticide Contamination. Health Protection of the Consumer. Council of Europe (Hrsg.), Strasbourg Cedex, 52 S.
- Mauch, E.; Schmedtje, U.; Maetze, A.; Fischer, F. (2003): Taxaliste der Gewässerorganismen Deutschlands zur Kodierung biologischer Befunde. Inform.-Ber. Bayer. Landesamt Wasserwirtschaft 1/03, München, 388 S.
- Mueller, A. C. W.; Buhr, L.; Pestemer, W.; Strumpf, T. (2003): Auswirkungen von FUNGURAN auf eine aquatische Lebensgemeinschaft sowie das Rückstandsverhalten von Kupfer in Wasser und Sediment. Gesunde Pflanzen 55, 244 - 253.
- Mühlenberg, M. (1993) Freilandökologie, Quelle & Meyer Heidelberg Wiesbaden, 512 S.
- Müller-Wegener, U. (1994): Eintrag von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen aus landwirtschaftlicher Anwendung in Oberflächengewässer. Bundesgesundheitsblatt 37, 158 - 163
- OECD (1984a): Decision of the Council C(S1) 30 final and updates. OECD Guideline 201: Alga, Growth Inhibition Test., Paris
- OECD (1984b): Decision of the Council C(81) 30 final and updates. OECD Guideline 202: Daphnia sp. Acute Immobilisation Test and Reproduction Test., Paris
- Ofenböck T.; Moog O.; Gerritsen J.; Barbour M. (2004): A stressor specific multimetric approach for monitoring running waters in Austria using benthic macro-invertebrates. Hydrobiologia, 516, 251 – 268
- Ohe, P. von der; Liess, M. (2004): Relative sensitivity distribution of aquatic invertebrates to organic and metal compounds. Environmental Toxicology and Chemistry 23 (2004), 150 - 56
- Peissner, T. (1992): Erfassung und Eignung des Makrozoobenthos für die Gütebestimmung und Beurteilung von Gewässern. In: Trautner, J. (Hrsg.): Arten- und Biotopschutz in der Planung: Methodische Standards zur Erfassung von Tierartengruppen: BVDL-Tagung Bad Wurzach, 9. - 10. 11. 1991. Ökologie in Forschung und Anwendung, 5, 75 - 96
- Persoone, G.; Blaise, C.; Snell, T.; Janssen, C.; Van Steetegem, M. (1992): Cyst-based toxicity test: Report on an international intercalibration exercise with three cost-effective toxkits. Z. Angew. Zool. 79(1): 17 - 36
- Pestemer, W.; Bischoff G.; Süß, A. (2003): Chemical-biological Monitoring of Pesticides in Surface Water – Introduction and Conception – XII. Symposium Pesticide Chemistry "Pesticides in air, plant, soil and water system". Piacenza (Italy), 2. - 6. 6. 2003, 757 - 766
- Reese-Stähler, G.; Kreye, H.; Rodemann, B.; Pestemer, W. (2001): Rückstände im Oberflächenwasser. In: Rodemann, B.; Bartels, G.; Pestemer, W.; Becker, H.: Nachhaltige Landwirtschaft – Pflanzenschutz und Gewässerschutz. Mitt. Biol. Bundesanst. Land-Forstwirtsch. 381, 97 - 115

- Reese-Stähler, G.; Pestemer, W. (1999): Measurement of Selected Pesticides and Their Impact on Surface Water in a Research Catchment. In: Human and Environmental Exposure to Xenobiotics. Proceedings of the XI. Symposium Pesticide Chemistry, Cremona, Italy, 11. - 15. 9. 1999, 433 - 440
- Röpke B.; Bach M.; Frede H. G. (2004): Prediction of pesticide concentrations in German river basins from diffuse agricultural inputs. Umweltbundesamt (Hrsg.): UBA-Berichte 2/04, E. Schmidt Verlag, Berlin, 216 S.
- Rolauffs, P.; Hering, D.; Sommerhäuser, M.; Rödiger, S.; Jähmig, S. (2003): Entwicklung eines leitbildorientierten Saprobieindexes für die biologische Fließgewässerbewertung. Umweltbundesamt (Hrsg.): Texte 11/03, 137 S.
- Rothert, H. (1992): Auswirkungen von Pflanzenschutzmitteln auf die aquatische Biozönose und Umsetzung in behördlichen Entscheidungen. In: DFG: Beurteilung von Pflanzenschutzmitteln in aquatischen Ökosystemen. VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, 162 - 168
- Schäfers, Ch.; Hommen, U.; Dembinski, M.; Gonzalez-Valero, J. F. (eingereicht): Macroinvertebrate community structure in relation to the potential of pesticide exposure: ditches of the orchard region 'Altes Land', Germany. Environ. Toxicol. Chem.
- Schulz, R.; Liess, M. (1999): Validity and ecological relevance of an active in situ bioassay using *Gammarus pulex* and *Limnephilus lunatus*. Environmental Toxicology and Chemistry 18: 2243 - 2250.
- Schwoerbel, J. (1986): Methoden der Hydrobiologie, Süßwasserbiologie, UTB 979, Gustav-Fischer-Verlag, Stuttgart, 3. Aufl.
- Seel, P.; Knepper, T. P.; Gabriel, S.; Weber, A.; Haberer, K. (1994): Einträge von Pflanzenschutzmitteln in ein Fließgewässer - Versuch einer Bilanzierung. Vom Wasser 83, 357 - 372
- Seel, P.; Lang, S.; Zullei-Seibert, N. (1995): Eintragungspfade von Pflanzenschutzmitteln in Oberflächengewässer. Wasserwirtschaft 85, 28 - 33
- SETAC (2003): Workshop "Effects of Pesticides in the Field", SETAC-Europe, Le Croisic, Frankreich, 21. - 24. Oktober 2003, unveröff.
- Stähler, M.; Pestemer, W. (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
- Stähler, M.; Reese-Stähler, G. (1999): Aktives Biomonitoring an einem Gewässer. In: Tagungsband „Chemisch-biologische Teststrategien und Bewertungskonzepte – Beiträge zur Risikoanalyse komplexer Umweltkontaminationen.“ Jahrestagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie. Jena, 24.-26. Okt. 1999, S. 82
- Süß, A.; Bischoff, G.; Mueller, A. (2004a): Risk of pesticide residues for aquatic life and structure of invertebrate communities in ditches – A case study using parallel chemical

and biological monitoring, SETAC Europe 14th Annual Meeting, Prague, Czech Republic, 18. – 22. 4. 2004, Abstracts, 99

Süß, A.; Bischoff, G.; Mueller, A. C. W.; Stähler, M.; Pestemer, W. (2004b): Chemisch-biologische Untersuchungen zum Zustand der Gewässer im "Alten Land". Mitteilungen des Obstbauversuchsrings des Alten Land 59, 4, 2004, 115 - 123

Süß, A.; Schmidt, H. (2002): Auswirkungen von simulierter Abtrift von DECIS FLÜSSIG® auf die aquatische Makrofauna sowie Rückstandsverhalten von Deltamethrin. Mitt. Biol. Bundesanst. Land- Forstwirtsch. 390, 382 - 383

Süß, A.; Schmidt, H.; Reese-Stähler, G. (2000): Ökotoxische Auswirkungen einer simulierten Pflanzenschutzmittel-Abtrift in einem periodisch trockenfallenden Graben. Mitt. Biol. Bundesanst. Land- Forstwirtsch. 376, 443 - 444

Tümping, W. von; Friedrich, G. (Hrsg.) (1999): Biologische Gewässeruntersuchung. Methoden der Biologischen Wasseruntersuchung, Band 2., Gustav Fischer Verlag, Jena, Stuttgart, Lübeck, Ulm, 545 S.

UBA (2005): Übersicht über Qualitätsanforderungen der EG, der internationalen Flussgebietsgemeinschaften und der LAWA für organische Umweltchemikalien. http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/ow_s2_2.htm

Wogram, J.; Liess, M. (2001): Rank ordering of macroinvertebrate species sensitivity to toxic compounds by comparison with that of *Daphnia magna*. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 67, 360 - 367

10 Anhang

Tab. 1: Liste der im chemisch-biologischen Monitoring zu erfassenden Parameter zu Standort, Bewirtschaftung, PSM-Applikation, Gewässereigenschaften und Methodik

Zu erfassende Parameter	Termin der Erfassung
Allgemeine Angaben zum Standort	
Ort, Postleitzahl	einmalig
Genauer Standort*	einmalig
Größe des Einzugsgebietes bzw. relevanten Bewirtschaftungsgebietes (ha)	einmalig
Bodenart	einmalig
Mittlere Hangneigung zum Gewässer (%)	einmalig
Vorhandensein von Drainagen	einmalig
Sonstige gebietsspezifische Besonderheiten	Einmalig und bei Wechsel
Allgemeine Angaben zur Bewirtschaftung	
Name, Anschrift und Telefon-Nr. der (des) Bewirtschafter(s)	jährlich
Kulturarten auf den angrenzenden Schlägen links/rechts**	jährlich/bei Wechsel
Reihenabstand, bei Obst/Hopfen (cm)	einmalig
Breite des unbewirtschafteten Randstreifens (cm) link/rechts**	jährlich
Art der Pflanzengesellschaft des Randstreifens link/rechts**	jährlich
Art und Termin der Bearbeitung des Randstreifens link/rechts**	bei Bearbeitung
Art, Menge (kg/ha) und Termin der Düngung	bei Anwendung
Termin und Art der Bodenbearbeitung	bei Bearbeitung
Angaben zur Applikation von Pflanzenschutzmitteln	
Datum der Applikation	zu den Applikationen
Uhrzeit der Applikation (Beginn/Ende)	zu den Applikationen
Pflanzenschutzmittel (genaue Bezeichnung!)	zu den Applikationen
Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe	zu den Applikationen
Mittelaufwandmenge (kg bzw. l/ha)	zu den Applikationen
Brüheaufwandmenge (l/ha)	zu den Applikationen
Behandelte Fläche (ha) links/rechts**	zu den Applikationen
Applikationsgerät (Jahr der Kalibrierung)	zu den Applikationen
Spritzbreite (cm)	zu den Applikationen
Spritzbalkenhöhe (cm)	zu den Applikationen
Anzahl der Düsen, Düsentyp, Abdriftminderung (%)	zu den Applikationen
Fahrgeschwindigkeit (km/h)	zu den Applikationen
Spritzdruck (bar)	zu den Applikationen
Sonstige Einstellungen/Vorrichtungen	zu den Applikationen
Wie viele Reihen wasserabgewandt gespritzt?	zu den Applikationen
Höhe der Kultur (cm)	zu den Applikationen
Kronenhöhe, bei Bäumen (cm)	zu den Applikationen
Wachstumsstadium der Kultur nach BBCH	zu den Applikationen
Bodenzustand	zu den Applikationen
Windstärke (m/sec) (Windmessgerät)	zu den Applikationen

Zu erfassende Parameter	Termin der Erfassung
Windrichtung zur Applikationszeit	zu den Applikationen
Lufttemperatur (°C)	zu den Applikationen
Luftfeuchtigkeit	zu den Applikationen
Bewölkung	zu den Applikationen
Tägliche Niederschläge (mm) nach Applikation	zu den Applikationen
Höhe des Bewuchses auf dem Randstreifen (cm) link/rechts**	zu den Applikationen
Dichte des Bewuchses auf dem Randstreifen link/rechts**	zu den Applikationen
Höhe der Ufervegetation (cm) link/rechts**	zu den Applikationen
Zeit (h) zwischen Applikation und nachfolgendem Niederschlag (mm)	zu den Applikationen
Angaben zum Gewässer	
Art des Gewässers	einmalig
Abstand zw. Böschungsoberkante und Feldbeginn (cm) link/rechts**	jährlich
Art der Pflanzengesellschaft der Ufervegetation link/rechts**	jährlich
Fließrichtung (Grad)	einmalig
Gewässerverlauf (gerade oder mäandrierend)	einmalig
Wasserbauliche Besonderheiten (Wehre, Uferbefestigung,...)	einmalig
Datum der letzten Entkrautung bzw. Totalräumung	einmalig/bei Durchführung
Gewässerbreite von Oberkante zu Oberkante (cm)	einmalig
Wasserbreite (cm)	beim biol. u. chem. Monitoring
Wassertiefe (cm)	beim biol. u. chem. Monitoring
Fließgeschwindigkeit (m/sec)	beim biol. u. chem. Monitoring
Datum von Einstau oder Abpumpen von Wasser	fortlaufend
Physikalisch-chemische und biotische Wasserparameter	
Temperatur (°C)	beim Biomonitoring
pH-Wert	beim biol. u. chem. Monitoring
Leitfähigkeit (mS)	beim Biomonitoring
Sauerstoffgehalt (mg/l)	beim Biomonitoring
BSB ₅ -Wert (mg/l)	beim Biomonitoring
Nitratgehalt (mg/l)	beim Biomonitoring
Nitritgehalt (mg/l)	beim Biomonitoring
Orthophosphatgehalt (mg/l)	beim Biomonitoring
Ammoniumgehalt (mg/l)	beim Biomonitoring
Eisengehalt (mg/l)	beim Biomonitoring
Chloridgehalt (mg/l)	beim Biomonitoring
Gesamthärte (°)	beim Biomonitoring
DOC (mg/l)	beim biol. u. chem. Monitoring
Schadstoffe/Xenobiotika (außer PSM)	beim Biomonitoring
Trübung	beim Biomonitoring
Geruch	beim Biomonitoring
Art und Anteil (%) der Substrate auf der Gewässersohle	beim Biomonitoring
Art und Höhe (cm) der organischen Auflage auf dem Substrat (Detritus)	beim Biomonitoring
Deckungsgrad der Makrophyten im Wasser (%)	beim Biomonitoring
Deckungsgrad der Makrophyten auf der Wasseroberfläche (%)	beim Biomonitoring

Zu erfassende Parameter	Termin der Erfassung
Vorhandensein von Algenblüte	beim Biomonitoring
Art der Pflanzengesellschaft der Ufervegetation link/rechts**	jährlich
Angaben zum Monitoring	
Lage der Beprobungsstellen des chemischen Monitoring*	beim chemischen Monitoring
Datum und Uhrzeit (Anfang/Ende) der Probenahme(n)	beim chemischen Monitoring
Platzierung der Petrischalen zur Applikationskontrolle	beim chemischen Monitoring
Lage der Expositionsstellen des aktiven Biomonitoring*	beim aktiven Biomonitoring
Beginn und Ende (Datum und Uhrzeit) der Exposition	beim aktiven Biomonitoring
Lage der Beprobungsstellen des ökologischen Monitoring*	beim passiven Biomonitoring
Datum und Uhrzeit der Probenahme(n)	beim passiven Biomonitoring
Genauere Methodenbeschreibung	bei allen Monitoring-Maßnahmen
Protokollant (Name, Unterschrift)	bei allen Protokollen

* Lageskizze mit Flurstückbezeichnung/Schlägen, Bewirtschaftung, Fließrichtung, Beprobungsstellen, Himmelsrichtungen und Maßstab

** links und rechts in Fließrichtung gesehen

Berichte aus der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft
erscheinen seit 1995 in zwangloser Folge.

- Heft 106, 2002: EU-Beurteilungsbericht Eisen(III)phosphat. Rechtliche Regelungen der Europäischen Union zu Pflanzenschutzmitteln und deren Wirkstoffen. Band D 33.
Bearbeitet von Dr. Martina Erdtmann-Vourliotis, Dr. Axel Wilkening und Susanne Schaper, getr. Zählung.
- Heft 107, 2002: EU-Beurteilungsbericht Ethofumesat. Rechtliche Regelungen der Europäischen Union zu Pflanzenschutzmitteln und deren Wirkstoffen. Band D 34.
Bearbeitet von Dr. Martina Erdtmann-Vourliotis und Susanne Schaper, getr. Zählung.
- Heft 108, 2002: EU-Beurteilungsbericht Cyclanilide. Rechtliche Regelungen der Europäischen Union zu Pflanzenschutzmitteln und deren Wirkstoffen. Band D 35.
Bearbeitet von Dr. Henning Bruno und Susanne Schaper, getr. Zählung.
- Heft 109, 2002: Alternativen zum Einsatz von kupferhaltigen Präparaten im Apfelanbau. Ergebnisse einer Literaturrecherche.
Bearbeitet von Dr. Beate Golba in Zusammenarbeit mit dem Institut für Pflanzenschutz im Obstbau der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, 67 S.
- Heft 110, 2002: Bewertungskonzept zum Nahtransport von Pflanzenschutzmitteln infolge Exposition über den Luftpfad (Abtrieb, Verflüchtigung und Deposition). Dr. Reinhard Winkler, Dr. Rainer Binner, Dr. Dietmar Gottschild, Dr. Wolfgang Koch und Dr. Johannes Siebers, 19 S.
- Heft 111, 2002: EU-Beurteilungsbericht Iprovalicarb. Rechtliche Regelungen der Europäischen Union zu Pflanzenschutzmitteln und deren Wirkstoffen. Band D 36.
Bearbeitet von Herbert Köpp und Susanne Schaper, getr. Zählung.
- Heft 112, 2002: EU-Beurteilungsbericht Prosulfuron. Rechtliche Regelungen der Europäischen Union zu Pflanzenschutzmitteln und deren Wirkstoffen. Band D 37.
Bearbeitet von Dr. Henning Bruno und Susanne Schaper, getr. Zählung.
- Heft 113, 2002: EU-Beurteilungsbericht Pymetrozin. Rechtliche Regelungen der Europäischen Union zu Pflanzenschutzmitteln und deren Wirkstoffen. Band D 38.
Bearbeitet von Dr. Martina Erdtmann-Vourliotis, Dr. Axel Wilkening und Susanne Schaper, getr. Zählung.
- Heft 114, 2002: EU-Beurteilungsbericht Pyraflufen-ethyl. Rechtliche Regelungen der Europäischen Union zu Pflanzenschutzmitteln und deren Wirkstoffen. Band D 39.
Bearbeitet von Dr. Henning Bruno und Susanne Schaper, getr. Zählung.
- Heft 115, 2002: EU-Beurteilungsbericht Sulfosulfuron. Rechtliche Regelungen der Europäischen Union zu Pflanzenschutzmitteln und deren Wirkstoffen. Band D 40.
Bearbeitet von Dr. Henning Bruno und Susanne Schaper, getr. Zählung.
- Heft 116, 2002: Liste der zugelassenen Pflanzenschutzmittel (Stand: 1. Juli 2002).
Bearbeitet von Andreas Spinti, 78 S.
- Heft 117, 2002: Fachgespräch „Anwendungsbestimmungen für Pflanzenschutzmittel zum Schutz von aquatischen und terrestrischen Biozönosen (Flora und Fauna) in der Praxis – ein Erfahrungsaustausch“.
Bearbeitet von Dr. Rolf Forster, 68 S.
- Heft 118, 2003: Pflanzenschutz im ökologischen Landbau – Probleme und Lösungsansätze.
Siebtes Fachgespräch am 6. Juni 2002 in Berlin-Dahlem. Alternativen zur Anwendung von Kupfer als Pflanzenschutzmittel. Forschungsstand und neue Lösungsansätze.
Bearbeitet von PD Dr. habil. Stefan Kühne und Britta Friedrich, 69 S.
- Heft 119, 2003: Workshop Datenmanagement. Herausgegeben von Dr. Eckard Moll und Thomas Stauber, 63 S.
- Heft 120, 2003: Lesefassungen von Pflanzenschutzgesetz und Pflanzenschutzmittelverordnung.
Bearbeitet von Dr. Garnet Marlen Kroos, 46 S.
- Heft 121, 2003: Untersuchungsmethoden für pflanzenparasitäre Nematodenarten, die in Deutschland von Rechtsvorschriften betroffen sind. Dr. Peter Knuth, Dr. Gerhard Lauenstein, Dr. Ulrike Ipach, Dr. Helen Braasch und Dr. Joachim Müller, 48 S.
- Heft 122, 2003: NEPTUN 2001 – Erhebung von Daten zum tatsächlichen Einsatz chemischer Pflanzenschutzmittel im Obstbau, im Hopfen und in Erdbeeren. Dr. Dietmar Roßberg, 24 S., Anhang.
- Heft 123, 2003: Pflanzenschutz im ökologischen Landbau – Probleme und Lösungsansätze.
Neuntes Fachgespräch am 22. Mai 2003 in Kleinmachnow. Zur Anwendung von Schwefel als Pflanzenschutzmittel. Praxiseinsatz, Nebenwirkungen und Zulassung.
Bearbeitet von PD Dr. habil. Stefan Kühne und Britta Friedrich, 44 S.
- Heft 124, 2004: NEPTUN 2003 – Erhebung der tatsächlichen Pflanzenschutzmittel-Anwendungen im Weinbau.
Dr. Dietmar Roßberg, 18 S., Anhang.