

# Maßnahmen zum nachhaltigeren Umgang mit Pestiziden und deren Transformationsprodukten im Regionalen Wassermanagement



## Schlussbericht zum ReWaM - Verbundprojekt

Projektlaufzeit: 01.04.2015 - 31.05.2018

Förderkennzeichen: 02WRM1366

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung



# **Synthese-Schlussbericht zum ReWaM - Verbundprojekt MUTReWa:**

## **Maßnahmen für einen nachhaltigeren Umgang mit Pestiziden und deren Transformationsprodukten im Regionalen Wassermanagement**



Laufzeit des Vorhabens: 01.04.2015 – 31.05.2018



Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 02WRM1366 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Lüneburg, November 2018

## Verbundpartner, Teilprojekte und beteiligte Wissenschaftler

TP1	<b>INUC</b>	Institut für Nachhaltige Chemie und Umweltchemie, Leuphana Universität Lüneburg	Prof. Dr. K. Kümmerer / Dr. Ing. O. Olsson / Frau B. Hensen / Herr D. Vollert
TP2	<b>UF-HF</b>	Professur für Hydrologie, Universität Freiburg	<sup>apl</sup> Prof. Dr. J. Lange / Frau E. Fernandez
	<b>UF-BÖ</b>	Professur für Bodenökologie, Universität Freiburg	Prof. Dr. F. Lang / Herr M. Bork / Herr Dr. M. Graf-Rosenfellner
TP3	<b>INR</b>	Institut für Natur und Ressourcenschutz, Abteilung Hydrologie & Wasserwirtschaft, Christian-Albrechts-Universität Kiel	Prof. Dr. N. Fohrer / Dr. U. Ulrich
TP4	<b>LLUR</b>	Landesamt für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume – Abteilung Grundwasser	Herr Dr. F. Steinmann / Herr Dr. M. Pfannerstill
TP5	<b>GFN</b>	GFN mbH - Gesellschaft für Freilandökologie und Naturschutzplanung	Herr C. Martin / Herr Dr. M. Unger
TP6	<b>StadtFR</b>	Stadt Freiburg	Herr T. Weber / Frau N. Jackisch
TP7	<b>GemE</b>	Gemeinde Eichstetten (Bürgermeister)	Herr M. Bruder
TP8/9	<b>WWL</b>	WWL Umweltplanung und Geoinformatik GbR	Herr A. Krämer Herr J. Engel

### Verbundkoordinator:

Prof. Dr. rer. nat. Klaus Kümmerer

Institut für Nachhaltige Chemie und Umweltchemie, Leuphana Universität Lüneburg

Universitätsallee 1, 21335 Lüneburg

Tel. 04131-677-2893

E-Mail: Klaus.Kuemmerer@uni.leuphana.de

## Assoziierte Partner

1	<b>badenova</b>	Badenova AG	Herr H.-M. Rogg
2	<b>LAsD</b>	Landesamt für soziale Dienste Schleswig-Holstein	Herr Dr. G. Ostendorp
3	<b>LUBW</b>	Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg	Herr E. Hildenbrand / Herr K. Kreimes
4	<b>MELUR</b>	Ministerium für Energiewende, Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume Schleswig-Holstein	Frau Dr. M. Feil / Herr Dr. G. Petersen
5	<b>RP-FR</b>	Abteilung Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau im Regierungspräsidium Freiburg	Herr Prof. Dr. R. Watzel
6	<b>UBA</b>	Fachgebiet IV 1.3 - Pflanzenschutzmittel Ökotoxikologie / Gesamtbewertung Naturhaushalt	Herr Dr. T. Frische / Frau Dr. A. Müller
7	<b>WBV</b>	Wasser- und Bodenverband Obere Treene	Herr C. Jung
8	<b>ZLV</b>	Zweckverband Landeswasserversorgung Langenau, Baden-Württemberg	Herr Dr. W. Schulz
9	<b>Uni Kassel</b>	Fachgebiet Hydrologie und Stoffhaushalt Institut für Wasser, Abfall, Umwelt Universität Kassel	Herr Prof. Dr. M. Gassmann

## Inhalt

Inhalt	I
Tabellenverzeichnis	III
1. Kurzdarstellung	1
1.1 Aufgabenstellung	1
1.2 Voraussetzung unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	2
1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens	3
1.4 Stand der Wissenschaft und Technik	5
1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen	7
2. Eingehende Darstellung der MUTReWa Ergebnisse	7
2.1 Prozesse und Stoffverhalten: Bestimmung und Bewertung von Transformationsprodukten	7
2.1.1 Analyse zu Abbaubarkeit und Sorptionsverhalten	7
2.1.2 Charakterisierung von Transformationsprodukten	9
2.1.3 Monitoring und Analysen	10
2.1.4 Wirkungen der TP	16
2.1.5 Stofftransportmodellierung	17
2.2 Strategien und Maßnahmen	23
2.2.1 Technische Maßnahmen	23
2.2.2 Kommunikationsstrategien	25
2.2.3 Ökotoxikologie - Makrophyten	26
2.2.4 Szenarienentwicklung und -simulation	27
2.3 Nachhaltigkeit der Maßnahmen	29
2.3.1 Gefährdungsbeurteilung TP	29
2.3.2 Funktionalität und Anwendbarkeit der GBM	31
2.4 Etablierung und Implementierung ins regionale Wassermanagement	33
2.4.1 Empfehlungen zur Umsetzung untersuchter Maßnahmen	33
2.4.2 WEB-basierte Anwendung im Stadtbereich	36
2.4.3 Implementierung und Begleitung der Maßnahmen im Gesamt-EZG	36
3. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans	38
4. Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	43
5. Erfolgte und geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse	44
5.1 Begutachtete Veröffentlichungen	44
5.2 Veröffentlichungen ohne Begutachtung	44
5.3 Konferenzbeiträge	45
5.4 Studentische Abschlussarbeiten	47

5.5 Publikation in Vorbereitung	48
6. Bibliographie	49

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1. Konzept und Arbeitspakete des Projekts MUTReWa	5
Abbildung 2: Ausgehend von den 8 untersuchten Pestiziden konnten 30 photo-TP identifiziert werden. 10 TP (rot) waren bisher unbekannt. Aus Literaturrecherchen ergaben sich 7 weitere relevante in Böden gebildete Abbauprodukte (blau).	10
Abbildung 3. Konzentrationsverteilung für Metazachlor und der TP MetazachlorSulfonsäure (ESA) und – oxalsäure (OA) in monatlichen Grundwasserproben der 8 untersuchten Grundwassermessstellen in Schleswig-Holstein für September 2015 bis September 2017 (n = 24 pro Messstelle)	12
Abbildung 4. Gemittelte Muldenwasserkonzentration der analysierten Biozide und TP (gestrichelte Balken), in ng/L, aus drei beprobten Regenereignissen für zwei Untersuchungsgebiete.	13
Abbildung 5. Gemessene Konzentration der Biozide und TP (gestrichelte Balken), in ng/L, im Niederschlagsabfluss in der Mulde (oben) und im infiltrierten Wasser in der Rigole (unten), für ein ausgewähltes Regenereignis am 6.11. 2016.	13
Abbildung 6. Gemessene Konzentration der Biozide (oben) und ihrer TP (unten) im Grundwasser, in ng/L, im Anstrom (links) und Abstrom (rechts) der Versickerungsanlage, im Rahmen eines Regenereignisses am 05.12.2017.	14
Abbildung 7. Analyseergebnisse der Schöpfproben bei Basisabfluss, Löchernbach Eichstetten. Rot = oberer Pegel vor Zulauf zum Hochwasserrückhaltebecken (HRB); orange = Feuchfläche Bach im HRB; hellgrün = Schilffläche im HRB; grün = Teich im HRB. Dargestellt sind die Mittelwerte und Standardabweichungen der Substanzen Boscalid, Penconazol und Metazachlor sowie der TP ESA und OA der Substanz Metazachlor in ng/L aus den sechs Beprobungen im Probenahmezeitraum 27.5. bis 5.12.2016.	15
Abbildung 8. Analyseergebnisse der automatischen Beprobung (ISCO) von Oberflächenwasser bei Regenereignissen, am Auslass des EZG-Löchernbach, Eichstetten am Kaiserstuhl. Dargestellt sind die maximal gemessenen Konzentrationen der Substanzen Boscalid, Penconazol, Flufenacet und Metazachlor sowie der TP ESA und OA der Substanzen Metazachlor und Flufenacet, die Boscalid-TP M510F01 und 4-Chlorbenzoesäure in ng/L aus den insgesamt 15 Beprobungen im Probenahmezeitraum 14.6.2016 bis 10.08.2017	16
Abbildung 9. Zeitreihe ( $\Delta t = 10$ min) der Simulationsergebnisse des Hydrographen (erster Graph), Boscalid- Konzentration (zweiter Graph), 4-Chlorbenzoesäure (dritter Graph), Penconazole (vierter Graph) und 1,2,4-Triazol (fünfter Graph) jeweils in $\mu\text{g L}^{-1}$ am Pegel für den Spritzzeitraum 2016 am Pegel für das Teil-EZG Löchernbach.	18
Abbildung 10. Studiengebiet Löchernbach mit Beitragsflächen von den Weinfeldern und Nicht-Ziel-Applikationen der Straßen für den totalen Pestizidaustrag [%] von Boscalid (a), para-Chlorbenzoesäure(b), Penconazol (c) und 1,2,4-Triazol (d) für den Spritzzeitraum 2016 vom 22.06.2016 nach der ersten Fungizid-Applikation in 2016.	19
Abbildung 11. Relative Austragspfade für den Durchfluss und die Stoffausträge der Fungizide und ihren TPs für die Pfade Makroporen, Bodenmatrix, Drainage und Oberflächenabfluss für den Gesamtzeitraum 2016/2017.	20

Abbildung 12. Beitragsflächen des Austrages für a) Metazachlor, b) M-ESA, c) M-OXA normiert als Beitragsanteil einzelner Zellen für das Applikationsszenario der Frühjahrs und Sommerapplikation 2016.....	21
Abbildung 13. Anteil der Austragspfade (Makroporen, Matrixfluss, Oberflächenabfluss und Drainage) am Gesamtaustrag von Metazachlor und seinen TP.....	22
Abbildung 14. Tracerversuch am 25.07.2016 mit beobachteten und simulierten Tracerdurchgängen an den Probenahmestellen; oben Uranin, unten Resazurin; dargestellt sind die Messwerte, das Modell im Istzustand (Modellschritt 2: schwarz; Modellschritt 3: grün, blau) sowie das flächennormierte Szenario; die gestrichelten Linien kennzeichnen die jeweilige Rückerhalte.....	24
Abbildung 15. Zeitreihe ( $\Delta t = 10$ min) der Simulationsergebnisse für die Konzentrationen von Boscalid (links) und Penconazol (rechts) mit Einfluss des Straßenauftrages mit unterschiedlichen Nicht-Ziel Einträgen auf der Straße für ein Einzelereignis am 25.06.2016 am Pegel für das Teil-EZG Löchernbach. ....	28
Abbildung 16. Einordnung der Persistenz, Anzahl der Umweltbefunde und Bakterientoxizität (Wachstums- und Leuchthemmung akut und chronisch bei <i>Vibrio Fisherie</i> ) der untersuchten Pestizide (links) und ihrer TP (rechts) in Abhängigkeit des Umweltmediums (Oberflächengewässer (oben), Grundwasser (unten)).....	30
Abbildung 17. Absolute und relative PSM-Massenbilanzen im Feuchtplächensystem bei Abflussereignissen 2016 (links) und 2017 (rechts) .....	32

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1. Saisonale Veränderung der Klimaparameter Temperatur (T) und Niederschlag (NS) für die Klimaszenarien A1B und B1 des Klimamodells ECHAM5-REMO (Meinke et al., 2010)..	28
Tabelle 2. Jahresmittel des Durchflusses und Jahressumme der Stofffracht von Boscalid und Penconazol und die dazugehörige prozentuale Änderung zum Referenzzustand im Jahr 2016 der einzelnen Szenario Simulationen (01/2016-10/2016) .....	29

## 1. Kurzdarstellung

### 1.1 Aufgabenstellung

Im Zuge europäischer Umweltgesetzgebung wurden in den letzten Jahren zahlreiche Gewässerbewirtschaftungsmaßnahmen (GBM) zur Verbesserung des chemischen und ökologischen Zustands von Grund- und Oberflächengewässern initiiert. So wurden aufgrund der EU-Wasserrahmenrichtlinie in ganz Europa Bewirtschaftungspläne zur Erreichung eines guten Gewässerzustands mit einem Programm von vielfältigen Maßnahmen erstellt (z.B. Renaturierung, dezentrale Regenwasserversickerung). Zur Erreichung eines guten chemischen Gewässerzustands gelten für sogenannte flussgebietspezifische Schadstoffe und prioritäre Stoffe, zu denen auch einige Pestizide gezählt werden, Umweltqualitätsnormen (UQN), die im Rahmen eines regelmäßigen Überwachungsprogramms überprüft werden. Trotz der bestehenden Vorsorgemaßnahmen bei der Anwendung von chemischen Pflanzenschutzmitteln sind immer wieder Überschreitungen von Grenzwerten und UQN in Grund- und Oberflächengewässern, die u.a. auch als Rohwässer für die Trinkwassergewinnung dienen, festzustellen (UBA, 2010).

Jedoch werden bei der Bewertung dieser Maßnahmen mögliche Effekte auf eine verstärkte Mobilisierung von organischen Spurenstoffen und insbesondere ihrer Transformationsprodukte (TP) vernachlässigt. TP von Pestiziden in der wässrigen Phase, die nicht mehr im Sinne der Muttersubstanz aktiv sind, wurden bisher nicht ausreichend untersucht und deshalb entsprechend nicht im Gewässermanagement berücksichtigt. Es werden meistens nur die applizierten Wirkstoffe untersucht, nicht ihre TP. Die Beprobung findet darüber hinaus nur selten im direkten räumlichen Umfeld von umgesetzten Maßnahmen statt und auch nicht, wenn die Wirkstoffe an anderer Stelle (als Biozide) angewandt werden (Fassaden, Haushalt/Garten). Ferner werden bislang die Überwachungsmessungen monatlich durchgeführt, anstelle einer höher aufgelösten Beprobung in den Applikationszeiträumen und in den darauf folgenden Wochen. Aber auch die Einbindung von Einzugsgebietsmodellierung zur Vorhersage der Pestizidausbreitung als Ergänzung und teilweise sogar als Ersatz umfassender und teurer Monitoring-Kampagnen findet nicht statt. Dadurch gehen wertvolle Informationen über Höchstkonzentrationen, Expositionsdauer, potentielle Sekundäreffekte und Prozessverständnis verloren.

Aufgrund dieser eingeschränkten Informationsbasis können bestehende und zukünftige GBM nicht die gewünschte Effektivität oder sogar unerwünschte Nebeneffekte aufweisen. In der neuen Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Rates (2013) wird daher gefordert, dass die Überwachung an die räumliche und zeitliche Veränderung der Stoffkonzentrationen angepasst wird. Ferner sollen neue Mechanismen gefunden werden, die zielgerichtete und hochqualitative Überwachungsdaten liefern.

Das MUTReWa Verbundprojekt, als Teil der BMBF-Fördermaßnahme „Regionales Wasserressourcen-Management für den nachhaltigen Gewässerschutz in Deutschland“ (ReWaM), befasste sich daher mit relevanten Prozessen zur Mobilisierung und Transformation von Pflanzenschutzmitteln (PSM) aus der Landwirtschaft sowie Bioziden aus urbanen Gebieten. Ziel des Projekts war daher repräsentativ eine Auswahl von Stoffen stellvertretend an einer begrenzten Anzahl an Probennahmepunkten die Ausbreitung von Pestiziden und gebildeter TP zu untersuchen. Weiterhin hatten die Partner des Verbundprojekts MUTReWa die Aufgabe die Effektivität und Nachhaltigkeit ausgewählter GBM zur Verbesserung des chemischen und ökologischen Zustands von Grund- und Oberflächengewässern zu bewerten.

Die aktuelle Richtlinie 2013/39/EU verursacht neue Herausforderungen für die zentralen Akteure der Wasserbewirtschaftung. Durch das MUTReWa-Projekt werden aus den Forschungsergebnissen Empfehlungen abgeleitet, die in Kooperation mit der Praxis in das regionale Wassermanagement implementiert werden und somit zur Umsetzung des Nationalen Aktionsplan Pflanzenschutzmittel (NAP 2013) beitragen.

## 1.2 Voraussetzung unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das MUTReWa Projekt griff Erfahrungen vorhergehender Projekte bezüglich des Umweltverhaltens von Pestiziden und der Umsetzung von GBM zur Vermeidung des Eintrags in Gewässer auf und erweiterte den Forschungsstand und die praktische Umsetzung um bisher nicht beachtete Stoffe (z.B. Biozide aus urbanen Gebieten) und bisher nicht berücksichtigte TP.

In den letzten Jahren hat es sich gezeigt, dass TP zwar oft polarer sind als ihre Muttersubstanz und damit mobiler in der aquatischen Umwelt, aber die Annahme, dass sie dadurch generell besser biologisch abbaubar wären, hat sich nicht bestätigt. Dieses ist, neben der Tatsache, dass eine entsprechende Analytik (LC-MS) lange nicht verfügbar war, vielleicht auch einer der Gründe, warum generell TP lange unterschätzt wurden. Im Falle der PSM sind im Rahmen des Zulassungsverfahrens zwar Untersuchungen zur Abbaubarkeit in Böden und in geringem Umfang im Wasser notwendig, jedoch wurden bisher TP, die nicht mehr im Sinne der Muttersubstanz aktiv sind, in der wässrigen Phase zu wenig betrachtet, stellen aber eine Eintragsquelle dar, die bis ins Trinkwasser reicht. Bei diesem Vorhaben geht es insbesondere um den Einbezug der Vielzahl bisher nicht berücksichtigter TP in GBM, und somit auch generell um TP. Dies umfasst prinzipiell alle stabilen Produkte des nicht vollständigen Abbaus von Muttersubstanzen – PSM und Biozide, und solche, die aus TP wiederum in der Folge erst entstehen, z.B. bei der Trinkwasseraufbereitung (z.B. Schmidt und Brauch, 2008). TP wurden bisher insbesondere im Wasserpfad nicht systematisch untersucht, geschweige denn im Wasserressourcenmanagement berücksichtigt. Insbesondere der für die wässrige Phase relevante Photoabbau erzeugt, im Unterschied zu enzymvermittelten biologischen Umwandlungsreaktionen, durch hochreaktive Hydroxylradikale eine Vielzahl an polaren TP, deren Eigenschaften und Umweltverhalten noch unbekannt sind und die daher bisher nicht bewertet wurden bzw. nicht ins Gewässermanagement einbezogen werden konnten. Zwar hat die Analytik in den letzten Jahren deutliche Fortschritte gemacht (z.B. hochauflösende LC-MS/MS), die zunehmend zur Identifizierung von TP führt, aber in Anbetracht der Vielzahl der TP sowie der Tatsache, dass sie kaum als Stoffe zur Verfügung stehen und daher experimentell nicht untersucht werden können, wurden sie bisher kaum beachtet. Durch Nutzung moderner computerbasierter Methoden (Struktureigenschafts- und Strukturaktivitätsbeziehungen, QSPR, QSAR, wie sie z.B. in der Pharmaindustrie eingesetzt werden, und innovative Stofftransportmodelle) ergeben sich hier jedoch ganz neue Perspektiven für das nachhaltige Gewässermanagement.

Da bisher für Bewirtschaftungsmaßnahmen zur Verbesserung des ökologischen Zustands von Grund- und Oberflächengewässern Auswirkungen auf die Wasserqualität infolge von Pestizideinträgen nur die Muttersubstanzen berücksichtigt wurden, wurden solche weiterführenden Kenntnisse erarbeitet, um TP beim regionalen Wassermanagement berücksichtigen zu können und dieses Wissen nachhaltig und dauerhaft zu implementieren. Wesentliche, dafür notwendige Kenntnisse sind:

- inwieweit Pestizide auf Einzugsgebietsebene und in GBM relevante TP bilden,
- welche Eigenschaften sie haben,

- wie ihre Mobilisierungsprozesse sich von denen der Ausgangssubstanzen unterscheiden
- und inwieweit sich diese Erkenntnisse verallgemeinern lassen, ob GBM bereits gebildete TP zurückhalten oder ihre Bildung verringern können
- oder vielleicht sogar mögliche Gefahren für Gewässerbelastungen mit TP begünstigen.

### 1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Im Fokus von MUTReWa standen das Transformationsverhalten sowie die Eigenschaften von Pestiziden. Um den Eintrag dieser Stoffe in die Gewässer zu minimieren, haben die an dem Verbundprojekt beteiligten Partner geeignete GBM erarbeitet und validiert. Weitere Ziele des Projekts waren:

- Verbesserung des Prozessverständnisses zur Mobilisierung und Transformation von Pestiziden in Flusseinzugsgebieten
- Bestimmung aktueller Belastungen durch ausgewählte Pestizide und deren TP, der ökotoxikologischen Relevanz sowie des Gefährdungspotenzials für das Trinkwasser
- Bewertung der Effektivität und Nachhaltigkeit ausgewählter Maßnahmen und Strategien zur Eintragsminimierung von Pestiziden und deren TP
- Erarbeitung von Empfehlungen zur Anpassung und Umsetzung geeigneter Maßnahmen und die gemeinsame Umsetzung mit zentralen Akteuren der Wasserbewirtschaftung

Regionales Wassermanagement in einem so dicht besiedelten Land wie Deutschland beinhaltet sowohl landwirtschaftliche als auch urbane Gebiete und muss mit Schadstoffeinträgen aus beiden Bereichen rechnen. Die Forschungsarbeiten fokussierten sich daher auf zwei gezielt ausgewählte, repräsentative Studiengebiete, die neben landwirtschaftlichen auch urbane Abflüsse mit zu erwartenden unterschiedlichen diffusen Pestizideinträgen beinhalten. Einerseits wurden dadurch die o.g. unterschiedlichen Randbedingungen berücksichtigt. Andererseits erlaubte dies auch eine leichtere Verallgemeinerung der Ergebnisse sowie ein besseres Verständnis der Grenzen solcher Verallgemeinerungen. Die gewählten Einzugsgebiete (EZG) deckten die zwei wichtigsten topographischen Landschaftsformen in Mitteleuropa ab, konnten als repräsentativ für Deutschland angesehen werden und ließen eine weitgehende Übertragbarkeit der Ergebnisse auch auf andere EZG erwarten.

#### **Tiefland-Einzugsgebiet Kielstau südöstlich von Flensburg:**

Das EZG der 17 km langen Kielstau ist ca. 5.000 ha groß und liegt im Norden Schleswig-Holsteins. Die Region ist vorwiegend ländlich geprägt. Etwa 55 % der landwirtschaftlich genutzten Fläche werden als Ackerfläche und 26 % als Grünland genutzt. Die Jahresmitteltemperatur beträgt 8,9°C und der mittlere Jahresniederschlag 885 mm. Die dominierenden Bodentypen im EZG sind Pseudogleye, in den Flusstälern finden sich moorige Böden. Zahlreiche kleine Zuflüsse, offene Entwässerungsgräben und Drainagen entwässern in die Kielstau. Das Einzugsgebiet weist typische Merkmale des Tieflands auf und kann daher als Modellregion für die Norddeutsche Tiefebene herangezogen werden. Charakteristika für diese Region sind die hohe Drainagedichte (bei Ackerflächen ca. 38 %), geringe Hangneigungen von < 10 %, hoch anstehendes oberflächennahes Grundwasser und geringe hydraulische Gradienten. Landwirtschaftliche Betriebe liegen meist außerhalb der Ortschaften und ihre Hofabläufe sind nicht an die zentralen Kläranlagen angeschlossen. Das Kielstau-EZG ist seit 2010 ein UNESCO-Demonstrationsgebiet.

## **Einzugsgebiet des Mühlbachs im Süden Baden-Württembergs, südwestlich der Stadt Freiburg:**

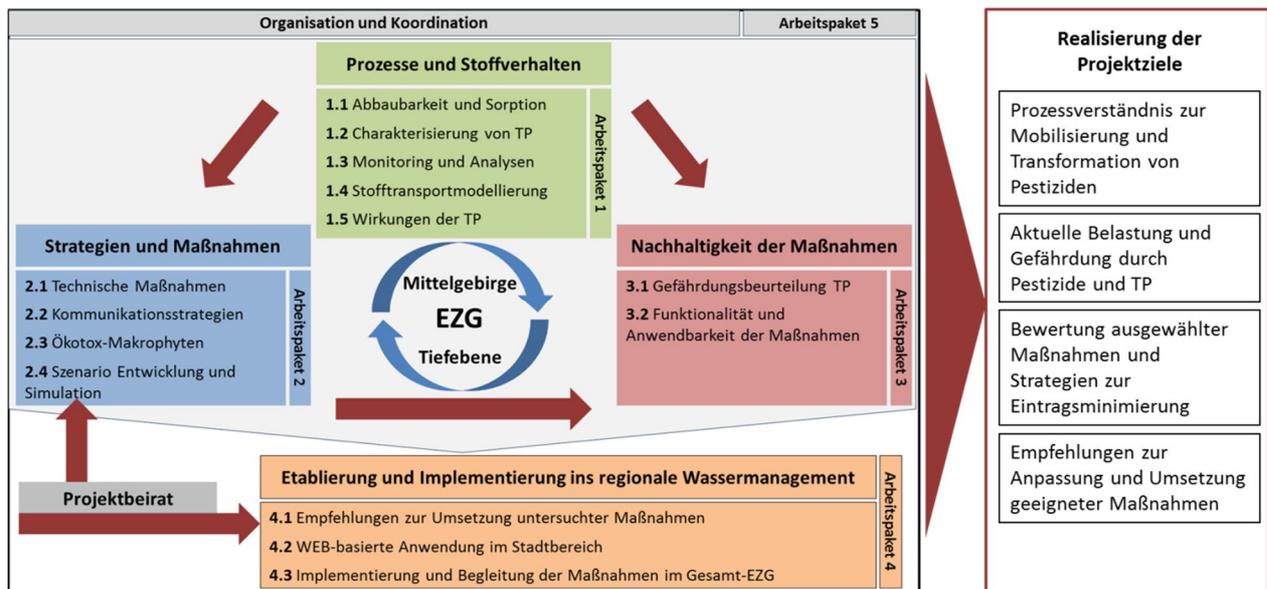
Das 140 km<sup>2</sup> große EZG des Mühlbachs liegt im Süden Baden-Württembergs unmittelbar südwestlich der Stadt Freiburg. Es steht als Modellregion für Intensivlandwirtschaft mit Sonderkulturen (Weinanbau), hoher Dominanz von Maisanbau sowie dynamische urbane Entwicklung (Stadt Freiburg) am Rande eines Mittelgebirges. Die Oberläufe des Mühlbachs entwässern steile, bewaldete Hänge des Hochschwarzwalds. Auf ihrem Weg zur flachen Oberrheinebene mit ihren fluvialen Sedimenten und hohem Anteil an Ackerbau (Mais) durchqueren die Bäche die südlichen Stadtteile von Freiburg (u.a. den ökologischen Modellstadtteil Vauban) und erfahren so urbane Regenwassereinleitungen. Andere Zuflüsse des Studiengebietes wie der Löchernbach, Eichstetten am Kaiserstuhl, entwässern durch Wein- und Ackerbau geprägte Hanglagen des Tunibergs oder Kaiserstuhls. Hier kann es bei Starkregenereignissen zu Oberflächenabfluss und markanten Hochwässern kommen. Diese mobilisieren viel Sediment und potenziell auch applizierte Pestizide. Im Gebiet wurden zahlreiche GBM zur Umsetzung der EU-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) projektiert und teilweise auch schon verwirklicht.

Das MUTReWa-Projekt legte sich auf eine Vorauswahl von acht zu untersuchenden Pestiziden fest, vier PSM und vier Biozide. Hierbei handelt es sich um die Herbizide Metazachlor und Flufenacet, welche im Studiengebiet Kielstau, Schleswig-Holstein, weitverbreitet zum Einsatz kommen sowie die Fungizide Boscalid und Penconazol, die im Studiengebiet Mühlbach, Baden-Württemberg, vor allem im Weinanbau Verwendung finden. Diese Auswahl steht unter verschiedenen Aspekten für ein großes Spektrum von in der Landwirtschaft verwendeten PSM. Es sind Herbizide und Fungizide, die unterschiedlichen chemischen Stoffgruppen angehören und die sich in Art, Zeit und Menge der Ausbringung sowie ihren physikochemischen Eigenschaften voneinander unterscheiden. Daher ließen sich durch unterschiedliche hydro-meteorologische Bedingungen und Transportwege unterschiedliche Transformationsprozesse und TP mit wiederum unterschiedlichen Eigenschaften erwarten.

Außer den PSM aus der Landwirtschaft sollten Biozide untersucht werden, die in urbanen Gebieten in Grund- und Oberflächenwasser eingetragen werden können. In Deutschland werden in Fassadenfarben vorwiegend die Substanzen Diuron, Terbutryn und Ochlorinon (OIT) eingesetzt. Mecoprop hingegen wird als Durchwurzelungshemmer in Bitumenbahnen von begrünten Dächern eingesetzt. Dementsprechend lassen sich alle genannten Biozide im Niederschlagswasser- und Dachabfluss nachweisen. Daher konzentrierte sich dieses Projekt auf diese vier bioziden Wirkstoffe, von denen Mecoprop derzeit auch als PSM zugelassen ist. Interessanterweise waren Diuron und Terbutryn früher auch als PSM zugelassen, jedoch aufgrund ihrer toxischen Wirkung gegenüber Wasserorganismen in vielen europäischen Staaten mittlerweile als PSM verboten wurden.

Die relevanten Gewässergüteprozesse für die Transformation von Pestiziden, ihren Transport und Transfer einschließlich ihrer TP wurden zunächst in Laborversuchen ermittelt und auf EZG-Ebene mithilfe von Stofftransportmodellierungen abgebildet und durch Messungen ergänzt (Abbildung 1). Parallel dazu wurden ausgewählte GBM, gemeinsam mit lokalen Akteuren der Wasserwirtschaft, hinsichtlich ihrer Funktionalität, Nachhaltigkeit und Effektivität bei der Reduzierung des Eintrags von organischen Spurenstoffen untersucht und bewertet. Im EZG Mühlbach sind dies urbane Regenwasserversickerungsanlagen (RVA) und renaturierte Gewässerabschnitte. In der Kielstau begleitete das Projekt vor allem die zukünftige Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von PSM 2013 (NAP). Aus den gewonnenen Erkenntnissen wurden geeignete Strategien für das regionale Wassermanagement abgeleitet, welche wiederum in Zusammenarbeit mit den lokalen Wasserbehörden und

Ministerien in den Untersuchungsgebieten umgesetzt wurden.



**Abbildung 1. Konzept und Arbeitspakete des Projekts MUTReWa.**

#### 1.4 Stand der Wissenschaft und Technik

Pflanzenschutzmittel (PSM) sind Substanzen, die in der Landwirtschaft ausgebracht werden, um Pflanzen vor Schädlingen zu schützen (PflSchG, 2012; RICHTLINIE 2009/128/EG), wohingegen Biozide für alle Zwecke eingesetzt werden, die nicht dem Pflanzenschutz dienen (Biozid-Verordnung, EU/528/2012). Das heißt, PSM und Biozide definieren sich über ihren Einsatz, können aber chemisch identisch sein, wie z.B. Glyphosat (Hanke et al., 2010), Carbendazim (Singer et al., 2010) oder Mecoprop und Diazinon (Wittmer et al., 2011), und werden im Weiteren unter dem Begriff Pestizide zusammengefasst. Gleichzeitig können jedoch beide Stoffe aus beiden Gruppen aufgrund ihrer Toxizität, ihrer Tendenz zur Bioakkumulation und insbesondere ihrer ggf. vorhandenen endokrinen Aktivität schon in geringen Konzentrationen unerwünschte Effekte bei nicht im Zielbereich der Anwendung liegenden Organismen und in der Umwelt hervorrufen, wenn sie in der Umwelt nicht schnell und/oder vollständig abgebaut werden und sie sich in der Umwelt anreichern oder verteilen (z.B. Mostafalou and Abdollahi, 2013). So werden in Regionen mit intensiver Landwirtschaft oder urbanen Gebieten immer häufiger Pestizide in Grund- und Oberflächenwasserproben gefunden (z.B. Wittmer et al., 2011; Köck-Schulmeyer et al., 2014). Die in Flusseinzugsgebieten dominierenden Prozesse des diffusen Gewässereintrags von PSM durch Abdrift, Abwaschung von Pflanzen, Oberflächenabfluss sowie Transport im Boden sind bekannt (Tang et al., 2012; Brown und van Beinum, 2009). Für Biozide geschieht der Eintrag in Gewässer hauptsächlich entweder direkt über die Kanalisation oder indirekt durch nicht ausreichend geklärtes Abwasser oder Klärschlammasubstrat in der Landwirtschaft (Kahle und Nöh, 2009). Hier spielen Prozesse wie die Auswaschung aus Fassadenfarbe und Holz oder die Abwaschung von versiegelten Flächen eine entscheidende Rolle (Burkhardt et al., 2012). Während des Transports beeinflussen Sorptionsprozesse, Verflüchtigung und Transformationsprozesse die Verfügbarkeit der Pestizide bzw. das Ausmaß ihres Transports (Gavrilescu, 2005). In den meisten Studien und demzufolge Managementmaßnahmen bleiben jedoch Transformationsprozesse unberücksichtigt. Lediglich bei der Zulassung von PSM wird deren Abbau bzw. Deaktivierung im Boden untersucht. Transformation beinhaltet biotische sowie abiotische Prozesse (z.B.) Photolyse, Hydrolyse, Oxidation, Reduktion, welche unter der Bildung von sich einem weiteren Abbau entziehenden Transformationsprodukten (TP) (Fenner et al., 2013) oft unvollständig verlaufen. TP können

mobiler, persistenter und toxischer sein als ihre Muttersubstanzen (Boxall et al., 2004; Mañas et al., 2009). Zudem sind TP in der aquatischen Umwelt oft nicht bekannt und können in ihrer Bedeutung nicht eingeschätzt werden, insbesondere die Vielzahl an möglichen Phototransformationsprodukten. Eine mögliche Begründung hierfür liefert die Tatsache, dass bei Studien zu PSM nicht die Wasserphase für TP, sondern hauptsächlich die Bodenphase betrachtet wird. Die Untersuchung von TP in der Umwelt kam erst in den letzten Jahren vermehrt in den Fokus der Wissenschaft (Gómez et al. 2012) und der Behörden im regulären Monitoring (LUWG, 2012; LUBW, 2013). TP konnten bereits in sämtlichen Wasserkörpern (z.B. Olsson et al., 2013) und der Trinkwasserversorgung (z.B. Schulz und Schreiber, 2011; Kolychalow et al. 2013) nachgewiesen werden. Es wurde u.a. berichtet, dass nicht relevante TP im Sinne der EU-Verordnung Nr.1107/2009 bei der Trinkwasseraufbereitung zu karzinogenen Substanzen umgewandelt wurden (Schmidt und Brauch, 2008). In einer Verbraucherschutzstudie der Stiftung Warentest (Stiftung Warentest, 2014) wurden sogar Abbauprodukte von Pestiziden in deutschen Mineralwässern gefunden. Jedoch sind selbst einzelne bereits strukturell aufgeklärte TP selten oder nur schwer zugänglich (z.B. käuflich, wenn überhaupt, nur zu hohen Preisen erwerbbar) und stehen daher kaum für weitere Untersuchungen zur Verfügung. Somit sind aufgrund fehlender Informationen zu Struktur und Eigenschaften der TP umfassende Risikobewertungen und darauf abgestimmte Gewässerbewirtschaftungsmaßnahmen (GBM) bisher nicht möglich.

Zur Wasserreinhaltung oder Reinigung werden in Einzugsgebieten (EZG) verschiedene GBM mit unterschiedlichem Erfolg angewandt. GBM, wie gewässerschutzorientierte Beratung für Akteure z.B. für Landwirte, Gärtner und andere Anwender von Pflanzenschutzmitteln außerhalb der Landwirtschaft, tragen im Rahmen von integrativen Strategien (z.B. Kooperations- und Kommunikationsmaßnahmen) erfolgreich zur Durchführung eines vorbeugenden Gewässerschutzes bei (Kooperation Landwirtschaft-Wasserwirtschaft Ruhr, 2005; [www.start-project.de](http://www.start-project.de)). Ziel einer solchen integrativen Strategie ist es, eine freiwillige Zusammenarbeit zwischen den Vertretern der Landwirtschaft und der Wasserwirtschaft zu initiieren, um den Eintrag von Pestiziden in die Gewässer der EZGe und in angrenzenden Wasserschutzgebieten der beteiligten Wasserversorgungsunternehmen festzustellen und unter Berücksichtigung einer leistungsfähigen und nachhaltigen Landwirtschaft im Interesse einer preiswerten und sicheren Trinkwasserversorgung nachhaltig zu verringern (Kooperation Landwirtschaft-Wasserwirtschaft Steyer, 2013). Das Ziel technischer GBM ist durch hydraulische Veränderung der Fließwege und Adsorption an Bodenpartikeln eine Verzögerung des Transports zu schaffen und so Zeit für natürliche biotische und abiotische Abbauprozesse zu gewinnen (Arora et al., 2010; Passeport et al., 2011). In Siedlungsräumen können beispielsweise Regenwasserversickerungsanlagen (RVA) Schadstoffe in Bodenfiltern zurückhalten (Yu et al., 2001; Passeport et al., 2009). In landwirtschaftlichen Gebieten können Filterrandstreifen am Feld und am Gewässer (Patty et al., 1997; Reichenberger et al., 2007) oder Feuchtfelder sowie renaturierte Gewässerabschnitte die Schadstoffbelastung verringern (Weiss et al., 2007, Imfeld et al., 2013, [www.phytoret.eu](http://www.phytoret.eu)). Durch die beabsichtigten Abbauprozesse in und durch GBM ist jedoch damit zu rechnen, dass vermehrt TP entstehen, die dann möglicherweise eine höhere Mobilität als ihre Muttersubstanzen besitzen und so in Gewässer eingetragen werden können (Imfeld et al., 2013; Bester et al., 2011) und u.U. aufgrund ihrer erhöhten Toxizität ein größeres, aber kaum einschätzbares Risiko für Gewässer und Trinkwasser darstellen. Daher müssen GBM als Bestandteil des regionalen Managements von durch Pestizide gefährdeten Wasserressourcen auch auf Ihren Beitrag zur Verhinderung der Pestizid- und TP-Einträge hin untersucht und bewertet werden.

## 1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Für die Durchführung des Projektes wurde im Verlauf mit den Projektpartnern und assoziierten Partner intensiv zusammengearbeitet.

Durch die Einbindung ausgewählter assoziierter Partner wie das Umweltbundesamt (UBA), dem Ministerium für Energiewende, Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume Schleswig-Holstein (MELUR), das Regierungspräsidium Freiburg (RP-FR), der Zweckverband Landeswasserversorgung Langenau, Baden-Württemberg (ZLV), das Landesamt für soziale Dienste Schleswig-Holstein (LAsD), der Wasser- und Bodenverband Obere Treene (WBV) und der badenova AG wurden weitere Expertisen für die Umsetzung des MUTReWa-Konzeptes gebündelt. Hierdurch erfolgte ein aktiver Wissenstransfer zwischen Projekt und Modellregionen sowie weiterer bundesweiter Akteure und stellte einen wesentlichen Baustein dar zum Austausch, Bewertung, Implementierung und Verstärkung der Projektinhalte. Diese externen waren fester Bestandteil der Gesamtprojekttreffen und MUTReWa Workshops und wurden jeweils eingeladen ihre Expertise aktiv einzubringen und die Projektinhalte kritisch zu begleiten.

Darüber hinaus waren im Praxis- und Expertenrat Kielstau sowie bei den MUTReWa Workshops auch weitere Akteure der regionalen Wasserwirtschaft regelmäßig vertreten, hierzu gehörten Vertreter des BUND, Naturschutzvereine, der Kreisbauernverband Flensburg, die Landwirtschaftskammer Schleswig-Holstein sowie aktive Landwirte.

## 2. Eingehende Darstellung der MUTReWa Ergebnisse

Details zu den erzielten MUTReWa Ergebnissen sind in den Schlussberichten der einzelnen Teilprojekte ausführlich dargestellt. Weiterhin wurden wissenschaftliche Beiträge u.a. in international und national begutachteten Journalen veröffentlicht, die als Gesamtliste der Veröffentlichungen und Vorträge des Schlussberichts beiliegen.

Darüber hinaus wurden die gesammelten Kernergebnisse sowie daraus abgeleitete Empfehlungen des Projekts in der „MUTReWa-Broschüre“ zur Verfügung gestellt und liegen diesem Bericht als Anlage bei. (<http://www2.leuphana.de/mutrewa/request.php?15>)

Das Ziel dieses Schlussberichts ist es daher, die Kernergebnisse aus dem Verbundprojekt MUTReWa zusammenfassend darzustellen und einen Einblick in weitere Erkenntnisse aus dem Projekt zu liefern.

### 2.1 Prozesse und Stoffverhalten: Bestimmung und Bewertung von Transformationsprodukten

#### 2.1.1 Analyse zu Abbaubarkeit und Sorptionsverhalten

Ergänzend zu Informationen aus der Fachliteratur wurde die Entstehung von TP bei unterschiedlichen Abbauprozessen der Biozide Diuron, Terbutryn, Othilidon und Mecoprop sowie der Pflanzenschutzmittel Boscalid, Penconazol, Metazachlor und Flufenacet in *Laborexperimenten* untersucht. Hierzu wurden die Wirkstoffe zunächst in wässriger Lösung mit sonnenähnlichem Licht bestrahlt (photolysiert). Die biologische Abbaubarkeit wurde mit unterschiedlichen Bakteriendichten geprüft. Diese Versuche stellen eine schnelle und kostengünstige Labormethode dar, um Aspekte des Umweltverhaltens von Pestiziden in Oberflächengewässern zu untersuchen. Die Abbautests wurden sowohl mit den reinen Ausgangssubstanzen als auch mit den Mischungen aus TP und Muttersubstanz durchgeführt. Die gebildeten TP wurden mit (hochauflösender) Massenspektrometrie (gekoppelt mit Flüssigchromatographie) soweit möglich identifiziert und mit der Literatur abgeglichen. Die

Kombination aus Photoabbau und Bioabbau mit stoffspezifischer Analytik erlaubt es die entstandenen TP zu identifizieren.

Die Ergebnisse aus den photolytischen Abbautests, mittels Bestrahlung durch die Xenonlampe, zeigten, dass die untersuchten Substanzen mit Halbwertzeiten von 0,6 (Mecoprop) bis zu 360 Stunden (Boscalid) photolytisch abgebaut wurden. Die Substanzen wurden nach einer Bestrahlungszeit von 8 Stunden mit Ausnahme von Octhilinon und Mecoprop (10 % Mineralisierung) nicht mineralisiert. Je nach Substanz und Art der Bestrahlungsquelle wurde die Bildung von bis zu 10 möglichen TP nachgewiesen. Zur Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit wurden drei verschiedene Tests durchgeführt: Closed Bottle Test (CBT) (nach OECD 301D), Manometrischer Respirationstest (MRT) (nach OECD 301F) und Wasser-Sediment-Test (WST) (angelehnt an OECD 308). Die Tests wurden mit der Muttersubstanz als auch mit der Photolysemischung nach achtstündiger Bestrahlung mittels Xenonlampe durchgeführt. Die Ergebnisse aus allen drei Tests zeigen, dass über die Testdauer kein Abbau der Testsubstanzen von > 60% erfolgt und somit weder Muttersubstanzen noch Photolysemischungen leicht biologisch abbaubar sind. Die Photolysemischungen (Photo-TP) der Biozide Diuron, Terbutryn, Octhilinon und Mecoprop weisen eine geringe Aktivität im biologischen Abbau von 14 - 38 % auf. Vergleichende Analysen der Proben, zum Zeitpunkt 0 und nach 28 Tagen, aus den biologischen Abbautests zeigen, dass sich keine Bio-TP gebildet haben. 4 TP wurden analytisch nicht mehr nachgewiesen und zeigen somit, dass einzelne Photo-TP biologisch leichter abbaubar sind als die Biozide selbst.

Als Voruntersuchungen wurden Batchversuche durchgeführt und Sorptionsisothermen für die hydrologischen Tracer Uranin (UR) und Sulforhodamin (SRB) bei variierendem pH-Wert (5,5 bis 7,5), Textur (Ss, Lu, Ls2) und Gehalt an organischem Kohlenstoff (Corg) (0,6 bis 2.8 %) in Böden und Sedimenten erstellt. Die Sorption von UR und SRB sank mit steigendem pH-Wert, was mit einer steigenden Anzahl negativer Sorptionsplätze und negativ geladener funktioneller Gruppen der Tracer erklärbar ist. Ein steigender Tongehalt führte hingegen zu einer steigenden Sorption: eine Erhöhung des Tongehalts um 4 % Ton resultierte im untersuchten Konzentrationsbereich in einer vollständigen Sorption beider Tracer. Ein Einfluss des Gehaltes an organischer Bodensubstanz auf die Sorption der untersuchten Tracer konnte hingegen nur für SRB festgestellt werden: während die Sorption von UR mit steigendem Corg konstant blieb, sank die Sorption von SRB. Diese Ergebnisse dienen als Test für die Eignung des Referenztraceransatzes in den untersuchten Versickerungsanlagen.

*Säulenversuche* dienten danach als Hauptversuch zur Prozessforschung zum Verhalten von Pestiziden in urbanen Regenwasserversickerungsanlagen. Hierfür wurde eine Säulenversuchsanlage mit 8 Edelstahlzylindern und 4 Tröpfchenberegnungsanlagen als Laborsystem entwickelt. Um die Retentionswirkung von Muldenversickerungsanlagen und den Einfluss des Alters dieser Anlagen zu bewerten, wurde die bestehende Säulenversuchsanlage mit ungestörten Bodenproben dreier verschiedenen Alter (3, 10 und 18 Jahre) Muldensysteme der Stadt Freiburg betrieben. Anhand der gemessenen Bodenparameter konnte eine Alterung des Bodenkörpers der Muldensysteme gezeigt werden. In den älteren Muldensystemen wurden deutlich höhere organische Kohlenstoffgehalte sowie klar ausgebildete Tiefengradienten ermittelt. Auch der Rückhalt der Tracer unterschied sich zwischen den drei Muldensystemen deutlich. In der ältesten Anlage erfolgte ein deutlich geringerer Stoffrückhalt als in der jüngsten Anlage. Präferentielle Fließwege, verursacht durch intensive biologische Aktivität, können zu einem stärkeren Stoffdurchbruch in älteren Anlagen führen. In einem letzten Schritt wurden die Biozide Diuron, Terbutryn und OIT mit den Tracern verglichen. Es ergaben sich klare Parallelen mit den Tracern und damit eine Bestätigung der Validität des Referenztraceransatzes: Während die jüngste Anlage noch einen wirksamen Rückhalt der Biozide zeigte, war bei der mittelalten

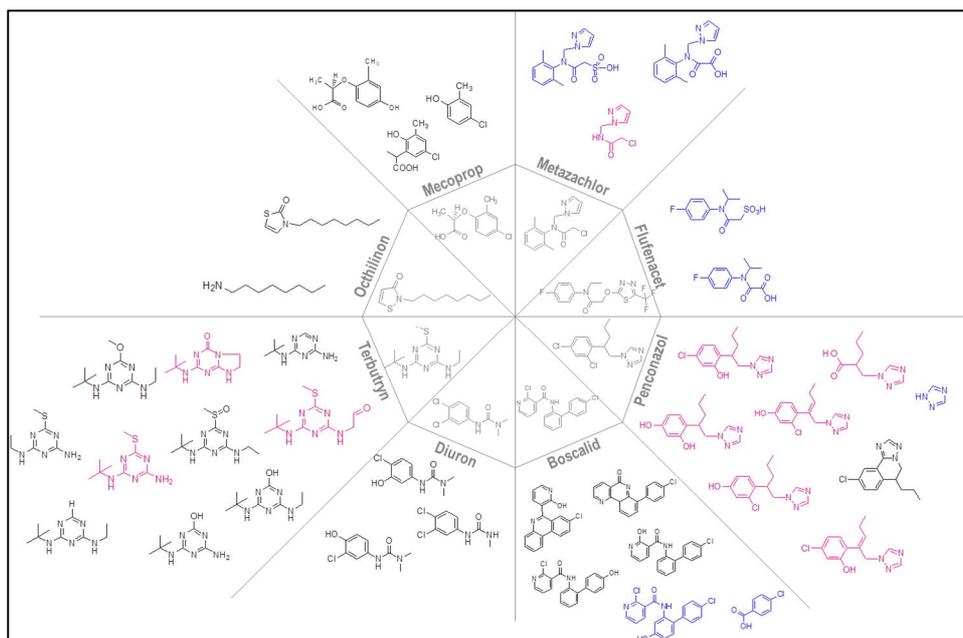
und alten Anlage ein deutlicher Durchbruch der eingespeisten Substanzen erkennbar. So konnte geschlussfolgert werden, dass eine Ausbildung präferentieller Fließwege in älteren Regenwasserversickerungsanlagen die Biozid-Retentionswirkung dieser GBM mit der Zeit deutlich verschlechtern kann. Deshalb sollten Regenwasserversickerungsanlagen regelmäßig auf ihre Retentionswirkung untersucht und insbesondere bei älteren Anlagen die Belastung mit Bioziden beschränkt werden.

Weiterhin wurde ein innovativer *Gerinne-Mesokosmos* (1,5m x 0,5m x 0,6m), der in mehrere, horizontale Schichten (u.a. Kies- und Sandschicht) untergliedert ist, entwickelt und aufgebaut. Als Neuheit kann das System sowohl von unten also auch von oben mit Wasser beschickt werden, was influente und effluente Verhältnisse der Oberflächen-Grundwasser-Interaktion simulierbar macht. Im Gerinne-Mesokosmos fanden über einen Zeitraum von 6 Monaten zwei identische Langzeitversuche statt. Jeder Versuch kann dabei in drei verschiedene Phasen gegliedert werden: (1) Nach der Einspeisung erfolgte eine einwöchige Sättigungsphase; (2) danach wurde das System über zwei Wochen ausgetrocknet bevor es (3) mit sauberem Wasser (Leitungswasser) von unten her aufgesättigt und erneut über einen Monat in Sättigung gehalten wurde. Am Versuchsende fand eine intensive Spülung statt. Der zweite Versuch folgte nach einer zweimonatigen Ruhephase. Am Ende der Langzeitversuche waren durch die Tracermassenbilanz Rückschlüsse auf Prozesse möglich, die den Rückhalt von Spurenstoffen in Feuchtfächen steuern. Wie schon bei den Vorversuchen, lassen die Ergebnisse auf einen mikrobiellen Abbau schließen, der besonders intensiv in Zeiten eines sich ändernden Redoxpotentials während der Trocknungs-/Wiederbefeuchtungsphasen war. Mit hochauflösender Tracerbeprobung und zeitgleicher Aufzeichnung von Systemparametern wie Redoxpotential, Temperatur und Leitfähigkeit konnten potentielle Ab- und Umbauprozesse von Schadstoffen an den Grenzflächen zwischen Sediment, Pflanze und Wasser aufgezeigt werden. Die eingespeisten MUTReWa-Zielsubstanzen zeigten ein ähnliches Bild wie die Tracer. Aufgrund höherer Löslichkeit und geringerer Sorptionsneigung waren bei den Pestiziden höhere Wiederfindungsraten in der Wasserphase für Metazachlor erwartet worden, jene lagen allerdings nur bei 7,5% und damit deutlich unter denen von Penconazol (19,0%) und Boscalid (26,4%). Ähnlich wie bei UR konnte auf biochemische Transformationsprozesse geschlossen werden, die im Fall von Metazachlor durch das Vorhandensein der beiden Transformationsprodukte Metazachlor-ESA und -OA belegt werden konnten. So bilden hydrologische Tracer nicht nur das Sorptionsverhalten und die Mobilität von Pestiziden ab, sondern können auch als Zeiger für biochemische Transformation dienen.

### 2.1.2 Charakterisierung von Transformationsprodukten

Die gebildeten TP wurden mit (hochauflösender) Massenspektrometrie soweit möglich identifiziert und mit der Literatur abgeglichen. Hierbei kamen LC-Systeme mit gekoppelter Iontrap (Bruker Daltonic Esquire 6000+, Karlsruhe, Germany) und Orbitrap (Q Exactive™ HF Hybrid Quadrupol-Orbitrap, Thermo Fisher Scientific, Darmstadt, Germany) zum Einsatz. Im Rahmen dieser angewendeten analytischen Methoden sowie der jeweiligen, auf die Muttersubstanz bezogenen optimierten MS-Parameter konnten je nach Muttersubstanz bis zu 10 TP strukturell aufgeklärt werden. Durch dieses Vorgehen wurden insgesamt 30 TP von 8 Ausgangsstoffen identifiziert, von denen 10 TP bisher unbekannt waren (Abbildung 2, in rot). Die Strukturen dieser Substanzen wurden nicht verifiziert und sind ein Vorschlag aus dem resultierenden Fragmentierungsmuster und der exakten Masse. Außerdem wurden 7 weitere relevante in Böden gebildete Abbauprodukte (Abbildung 2, blau) in die Analysen einbezogen, die durch biologische Abbauprozesse in der Umwelt entstehen, die aber durch die hier durchgeführten Abbautests nicht identifiziert wurden. Die wichtigsten hier zu nennenden TPs sind die Sulfon- und Oxalsäure Produkte (ESA und OA) der Herbizide Metazachlor und

Flufenacet. Somit hat sich die Anzahl potenziell umweltrelevanter Stoffe versechsfacht.



**Abbildung 2: Ausgehend von den 8 untersuchten Pestiziden konnten 30 photo-TP identifiziert werden. 10 TP (rot) waren bisher unbekannt. Aus Literaturrecherchen ergaben sich 7 weitere relevante in Böden gebildete Abbauprodukte (blau).**

Die aus den Laboruntersuchungen abgeleiteten physiko-chemischen Eigenschaften wurden unter Berücksichtigung der chemischen Strukturen der einzelnen TP mit Methoden der Chemieinformatik (Struktureigenschaftsbeziehungen, QSPR) ebenfalls berechnet und ergänzt. Durch Abgleich der chromatografischen Ergebnisse, der Erkenntnisse aus den Bioabbautests und der berechneten Stoffeigenschaften lässt sich schlussfolgern, dass von den 30 identifizierten TP 28 TP mobiler als ihre Muttersubstanz und 26 TP genauso persistent wie ihre Muttersubstanz sind.

### 2.1.3 Monitoring und Analysen

#### Rückstände von PSM in ländlichen Grund- und Oberflächengewässern: Studiengebiet Kielstau, Schleswig-Holstein

Ziel war es, Transport und Transformationsprozesse der untersuchten PSM-Wirkstoffe in verschiedenen Gewässertypen zu erfassen. Im Einzugsgebiet (EZG) der Kielstau wurden dazu in mehreren Messkampagnen von Herbst 2015 bis 2017 Sölle, Fließgewässer (Kielstau), Grundwasser und ein Retentionsteich beprobt.

*Einzugsgebietskala:* Die Jahre 2015 und 2016 unterschieden sich sehr stark in ihren hydrologischen Bedingungen. Dadurch konnte der Einfluss der Niederschläge und Niederschlagsmuster auf den Austrag der ausgewählten PSM gezeigt werden. Insbesondere das Zusammentreffen von Applikationsterminen und Starkniederschlägen führte 2015 zu einem hohen Flufenacetaustrag und 2016 zu einem hohen Metazachloraustrag in die Kielstau. Insgesamt lagen die Niederschläge im Untersuchungszeitraum 2015 deutlich über denen von 2016. Weiterhin zeigte sich 2016, dass der hohe Metazachloraustrag dazu führte, dass die TP nur in geringem Maße gebildet und in die Kielstau eingetragen wurden. Grundsätzlich lagen die Konzentrationen der Muttersubstanzen Metazachlor und Flufenacet deutlich niedriger als die der TP.

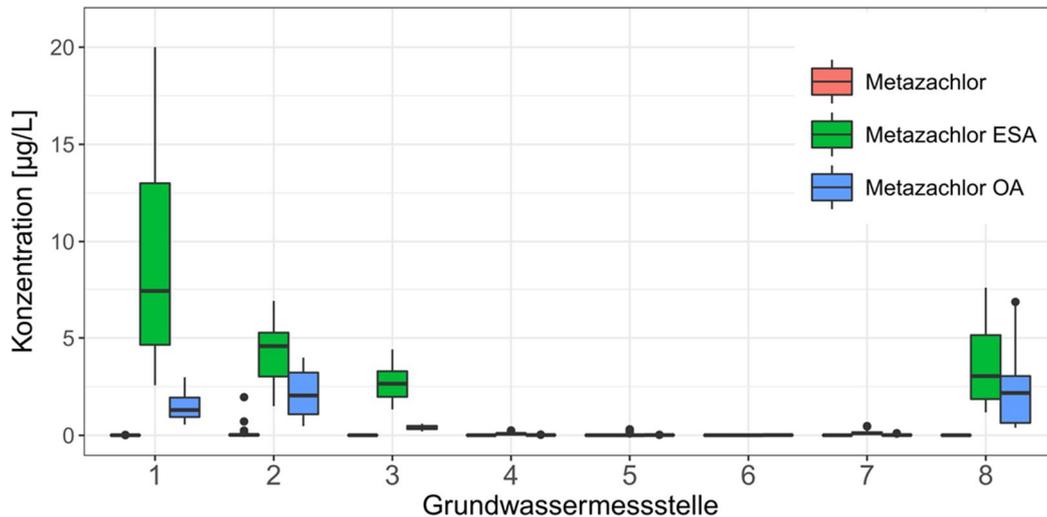
*Trinkwasser:* In drei von fünf Brunnen gab es Positivbefunde der Zielsubstanzen. Dabei wurden in erster Linie die Metazachlor-TP ESA und OA detektiert. Überschreitungen der Gesundheitlichen Orientierungswerte lagen nicht vor.

*Sölle:* Die Messkampagnen nach Applikation in 10 ausgewählten Söllen ergaben, dass die applizierten PSM und ihre TP in die Sölle verlagert wurden. Wie bei den Fließgewässern lag die Konzentration der TP über denen der applizierten Muttersubstanz. Rückstände aus Vorjahresapplikationen gab es insbesondere bei den TP Metazachlor-ESA und OA. Target Screenings im Juli nach den Frühjahrsapplikationsperioden 2015 und 2016 zeigten, neben den aktuell applizierten Wirkstoffen eine Vielzahl weiterer Wirkstoffe. Es fiel auf, dass in allen 10 Söllen die Wirkstoffe S-Metolachlor, Terbutylazin und das TP Desethyl-terbutylazin in geringen Konzentrationen gemessen wurden, obwohl sie bei keinem der Sölle im aktuellen Flächenmanagement standen. Möglicherweise werden Wirkstoffe über flache Grundwasserleiter oder lateralen Fluss über längere Zeiträume und Wegstrecken transportiert als bisher angenommen.

*Retentionsteich:* PSM werden hauptsächlich ereignisbezogen transportiert. Die Untersuchungen an einem Retentionsteich nach einem Starkregenereignis zeigten, dass unter diesen hydrologischen Bedingungen ein Rückhalt sehr stark limitiert war. Mithilfe kombinierter Tracer-PSM-Untersuchungen konnte die mittlere Verweilzeit 4,2h bestimmt werden, jedoch zeigte sich der erste Durchbruch bereits nach 5 min. Die runde Form und die sich gegenüber liegenden Zu- und Ablaufrohre führten zu dieser verkürzten Verweilzeit. Erst zu einem späteren Zeitpunkt war das gesamte Teichvolumen in den Rückhalt integriert. Das Volumen des Retentionsteiches ist generell deutlich geringer als die Empfehlung von 76 m<sup>3</sup>/ha EZG. Sorptionsmöglichkeiten an die mineralische Substanz waren zwar durch die eingetragenen Schwebstoffe vorhanden, konnten jedoch von Metazachlor und seinen TP aufgrund ihrer geringen kd-Werte nicht genutzt werden. Ein Abbau durch Photolyse war in den 3 Untersuchungstagen nicht nachzuweisen. Eine Injektion des Tracers Natriumnaphthionat in ein Piezometer zeigte weiterhin, dass Einträge über den lateralen Fluss erfolgten.

*Grundwasser:* Das im September 2015 begonnene Grundwassermonitoring wurde wie vorgesehen im September 2017 abgeschlossen. Damit liegt eine zweijährige Datenbasis für die untersuchten Wirkstoffe Flufenacet und Metazachlor sowie deren TP ESA und OA vor, welche die Belastungssituation für acht Grundwassermessstellen beschreibt und erste Anhaltspunkte zum Austragsverhalten der Stoffe liefert. Der Wirkstoff Flufenacet wurde in den untersuchten Grundwassermessstellen einmalig nachgewiesen (0,014 µg/L). Die TP konnten hingegen mehrmals nachgewiesen werden (Sulfonsäure: 0,03 – 0,38 µg/L; Oxalsäure: 0,03 – 0,04 µg/L). Der existierende Gesundheitliche Orientierungswert (GOW) für Flufenacet-Sulfonsäure von 1,0 µg/L wurde während des Untersuchungszeitraums nicht überschritten. Grundsätzlich wiesen die flach verfilterten Messstellen eine höhere Dynamik und höhere TP-Konzentrationen auf als tiefer verfilterte Messstellen. Im Gegensatz dazu stellten sich die Konzentrationsverläufe des Wirkstoffes Metazachlor und dessen TP anders dar. Metazachlor wurde mehrmals in Konzentrationen unterhalb des Schwellenwertes nach Grundwasserverordnung (0,1 µg/L) nachgewiesen (0,01 – 0,09 µg/L). Nach extremen Niederschlagsereignissen waren jedoch Überschreitungen des Schwellenwertes festzustellen (0,13 µg/L – 1,96 µg/L). Die Metazachlor-TP ließen sich in sieben Grundwassermessstellen nachweisen, in deren Einzugsbereich der Anbau von Raps erfolgte. An vier Grundwassermessstellen wurde der GOW von Metazachlor-ESA von 3 µg/L zumindest temporär oder sogar dauerhaft überschritten. Die temporäre oder dauerhafte Überschreitung des GOW für Metazachlor-Oxalsäure (1 µg/L) ließ sich an drei Messstellen feststellen. An einer Messstelle mit sandigem Untergrund konnten Konzentrationen von Metazachlor-ESA von bis zu 20 µg/L festgestellt werden (Abbildung 3).

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass eine hohe Bodenfeuchte sowie hohe Niederschlagsmengen und -Intensitäten nach der Wirkstoffapplikation den Eintrag von Metazachlor in das oberflächennahe Grundwasser begünstigten. Das Eintragspotential für die Flufenacet-TP und die MS selbst schien für die untersuchten Grundwassermessstellen grundsätzlich niedrig zu sein. Dies wurde durch die niedrigen Konzentrationsnachweise der TP unterhalb des GOW bestätigt. Für die Metazachlor-TP ergab sich dagegen ein weitaus größeres Eintragspotential.



**Abbildung 3. Konzentrationsverteilung für Metazachlor und der TP MetazachlorSulfonsäure (ESA) und – oxalsäure (OA) in monatlichen Grundwasserproben der 8 untersuchten Grundwassermessstellen in Schleswig-Holstein für September 2015 bis September 2017 (n = 24 pro Messstelle).**

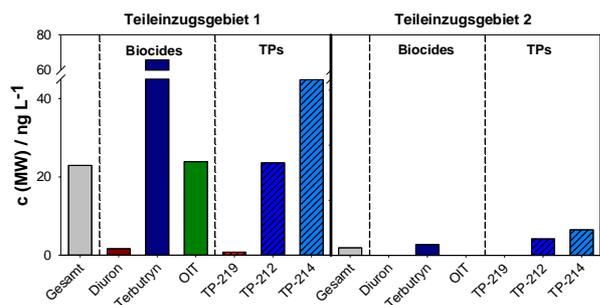
### Analyse von Biozidrückständen in urbanen Oberflächengewässern und im Grundwasser

Die Ergebnisse der fünf Probenahmezeitpunkte (2015-2017) aus Regenwasserabfluss, Muldenwasser und Rigolenwasser (Regenwasserversickerungssystem) und vier Grundwasserbeprobungen an mehreren Standorten der Stadt Freiburg sowie deren Analyse auf die bioziden Wirkstoffe Diuron, Terbutryn, Octhilinon und ihrer TP wurden in einem wissenschaftlichen Fachartikel im hochrangigen Fachjournal Water Research in 2018 unter dem Titel: „Entry of biocides and their transformation products into groundwater via urban stormwater infiltration systems“ (Hensen et al., 2018) veröffentlicht.

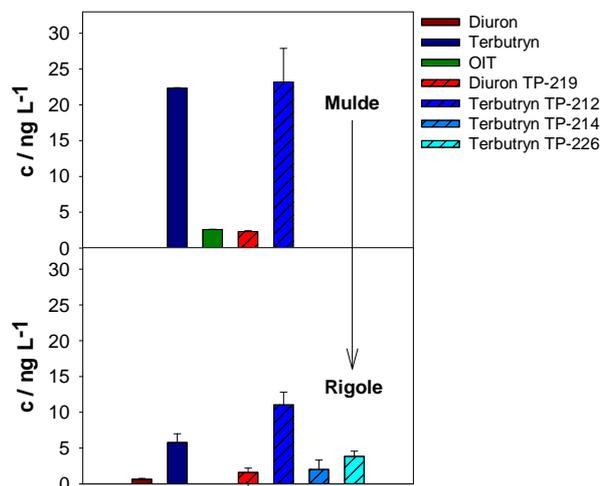
Beprobungen von Oberflächenwasser aus drei ausgewählten Mulden-Versickerungsanlagen ergaben Biozidkonzentrationen von bis zu 0,35 µg/L für Terbutryn, 0,17 µg/L für Diuron und 0,11 µg/L für Octhilinon. Dies sind Größenordnungen, die auch aus Trennkanalisationen anderer Städte bekannt sind. Dabei ließen sich darüber hinaus sieben TP von Terbutryn und ein TP von Diuron, jedoch keines von Octhilinon nachweisen. Ein Vergleich zweier Teileinzugsgebiete zeigte, dass die mittleren Konzentrationen dreier beprobter Regenereignisse aller Substanzen des Teil-EZG 1 um einen Faktor 10 höher waren als in Teil-EZG 2 (Abbildung 4). Dabei dominierte Terbutryn die Niederschlagabflussproben, zwei der Terbutryn- TP (TP-212 und TP-214) konnten in mittleren Konzentrationen von 0,02-0,04 µg/L gemessen werden.

An einem Standort wurden zudem Diuron und Terbutryn sowie über die gesamte Beprobungsphase hinweg ein Diuron-TP und sechs Terbutryn-TP im unterliegenden Rigolenkörper nachgewiesen. Wasserproben aus dem Rigolenkörper vom 05.10.2016 zeigen

exemplarisch (Abbildung 5) geringere Konzentrationen der Substanzen im Vergleich zum Niederschlagsabfluss auf. Dennoch wurde deutlich, dass eine Vielzahl der Substanzen und insbesondere die TP nachweisbar waren, was bedeutet, dass die Boden-Sand-Passage die untersuchten Substanzen nicht vollständig aus der Wasserphase eliminierte. Außerdem nahm die Anzahl der Substanzen im Rigolenwasser zu, was auf eine Remobilisierung der Substanzen von Bodenpartikeln hindeutet, die mit vorherigen Regenereignissen in das Mulden-Rigolen-System eingetragen wurden.

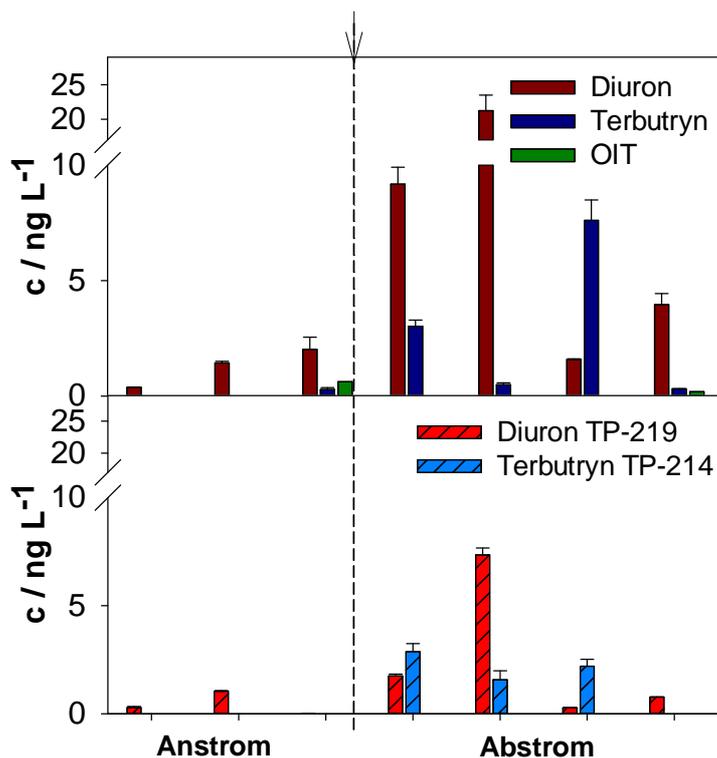


**Abbildung 4. Gemittelte Muldenwasserkonzentration der analysierten Biozide und TP (gestrichelte Balken), in ng/L, aus drei beprobten Regenereignissen für zwei Untersuchungsgebiete.**



**Abbildung 5. Gemessene Konzentration der Biozide und TP (gestrichelte Balken), in ng/L, im Niederschlagsabfluss in der Mulde (oben) und im infiltrierten Wasser in der Rigole (unten), für ein ausgewähltes Regenereignis am 6.11. 2016.**

Im angrenzenden Grundwasser eines Standortes waren zeitweise alle drei untersuchten Biozide nachweisbar mit maximalen Konzentrationen von 0,022 µg/L (Diuron), 0,008 µg/L (Terbutryn) und 0,002 µg/L (Octhilinon). Es konnte jeweils ein TP von Terbutryn und Diuron quantifiziert werden. Für letzteres, Diuron-Desmethyl (ein Photo- TP von Diuron, TP-219), konnte eine maximale Konzentration von 0,007 µg/L im Grundwasserabstrom des untersuchten Mulden-Rigolen-Systems ermittelt werden. Während Diuron und Terbutryn kontinuierlich messbar waren, konnte Octhilinon lediglich bei einer Stichtagsbeobachtung in Spuren nachgewiesen werden. Durch Verdünnung im Aquifer lagen die Konzentrationen zwar deutlich unterhalb von Trinkwassergrenzwerten, waren jedoch besonders für Diuron im Grundwasserabstrom höher als im Grundwasseranstrom (Abbildung 6). Generell zeigen die Ergebnisse, dass die Anzahl der Biozide und TP sowie die gemessenen Konzentrationen im Grundwasserabstrom höher waren als im Grundwasseranstrom. Biozide und TP konnten damit zweifelsfrei im Grundwasser unter einem Stadtgebiet nachgewiesen und ihr Eintrag über die Versickerungsanlage belegt werden.



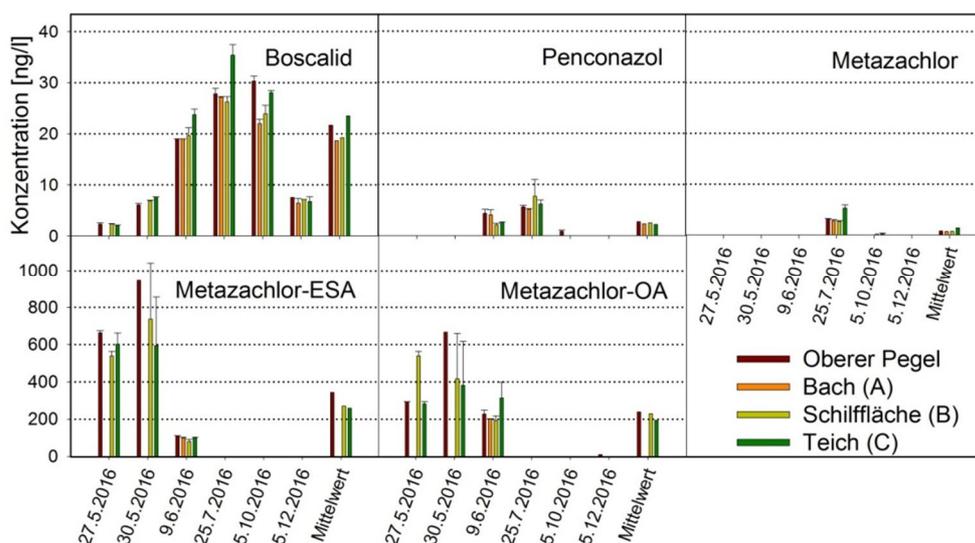
**Abbildung 6. Gemessene Konzentration der Biozide (oben) und ihrer TP (unten) im Grundwasser, in ng/L, im Anstrom (links) und Abstrom (rechts) der Versickerungsanlage, im Rahmen eines Regenereignisses am 05.12.2017.**

Im beitragenden Einzugsgebiet entwässerte 28% der Fassadenfläche auf versiegelten oder teilversiegelten Flächen und war so direkt an die Mulde angeschlossen. Um die Herkunft der Biozidbelastung weiter zu erforschen, wurde eine nordexponierte 14-jährige Fassade über zwei Stunden beregnet und das abtropfende Wasser auf seinem Weg in die Versickerungsmulde mehrfach beprobt. Es gab Positivbefunde in vereinzelt Proben für Terbutryn und Octhilinon. Jedoch waren insbesondere Diuron und das TP Diuron-Desmethyl in allen Proben in hohen Konzentrationen nachweisbar, wobei direkt unterhalb der Fassade mit 0,692 µg/L eine 30-fach höhere Konzentrationen für Diuron-Desmethyl als für die Muttersubstanz Diuron (max. 0,018 µg/L) ermittelt wurden. Dies bedeutet, dass selbst nach langer Zeit noch Biozide durch Starkregen von Fassaden ausgewaschen werden und in den Wasserkreislauf gelangen können. Insbesondere der Nachweis der in-situ-Bildung eines Phototransformationsprodukts weist auf die Relevanz dieses Eintragswegs hin.

Die Analyse des Pflanzenschutzmittels Mecoprop, welches im urbanen Bereich vorwiegend als Durchwurzelungshemmer von Bitumenbahnen für Gründächer Verwendung findet, erfolgte für ausgewählte Stichproben aus Gründachabflüssen an drei Probenahmestandorten in der Stadt Freiburg. Die Ergebnisse zeigten für Proben entnommen aus dem Dachabfluss Konzentrationen für Mecoprop um die 110 ng/L und keinerlei Nachweis der analysierten Mecoprop-TPs. Proben aus Regenwasserversickerungsmulden mit angeschlossenen Gründächern im Einzugsgebiet zeigten Konzentrationen von 6 ng/L bis zu 250 ng/L und ebenfalls keine TP. In weiteren Proben aus Rigolen und Grundwasser wurde weder Mecoprop noch ein Mecoprop-TP nachgewiesen. Auch wenn vermutlich aufgrund geringer Persistenz Mecoprop nicht im Grundwasser nachgewiesen werden konnte zeichnet sich ein klares Bild für den Eintrag der Substanz aus dem Regenabfluss von begrünten Dächern in die Umwelt ab.

## Analyse von Pflanzenschutzmittel und TP in landwirtschaftlich geprägten Oberflächengewässern: Studiengebiet Löchernbach bei Eichstetten

Im Zuge des Monitorings 2016/2017 wurden insgesamt 187 Oberflächengewässerproben aus dem landwirtschaftlichen EZG Löchernbach bei Eichstetten (Modellgebiet Mühlbach) entnommen. Es wurden vor und nach Applikation der Zielsubstanzen Proben im Löchernbach oberhalb des Hochwasserrückhaltebeckens (HRB), als Referenz für den EZG-Auslass, und unterhalb des HRB (Pegel unten) durch automatische Beprobung (ISCO) bei Regenereignissen und durch Schöpfproben bei Basisabflüssen nach längeren Trockenphasen genommen. Die automatische Probenahme (6 Proben: 0h, 0.5h, 1h, 2h, 6h, 12h) am Pegel erfolgte nachdem ein Anstieg des Wasserstandes über einen Schwellenwert registriert wurde und ermöglichte somit eine hochaufgelöste Erfassung des Abflussereignisses. Die Schöpfproben bei Basisabfluss wurden durch Stichproben am jeweiligen Auslass aus den im HRB neu angelegten Feuchtflächen, Bachlauf, eine dicht bewachsene Schifflfläche und eine offene Wasserfläche, die nacheinander durchflossen werden, ergänzt. Eine Multimethode zur Probenaufbereitung der Zielsubstanzen Boscalid, Penconazol, Mecoprop, Flufenacet, Metazachlor und quantitativ bestimmbarer TP wurde angewendet. Die Pflanzenschutzmittel und ihre TP wurden daraufhin mit Hilfe der LC-MS/MS (Agilent, Triple Quadrupol) analysiert.



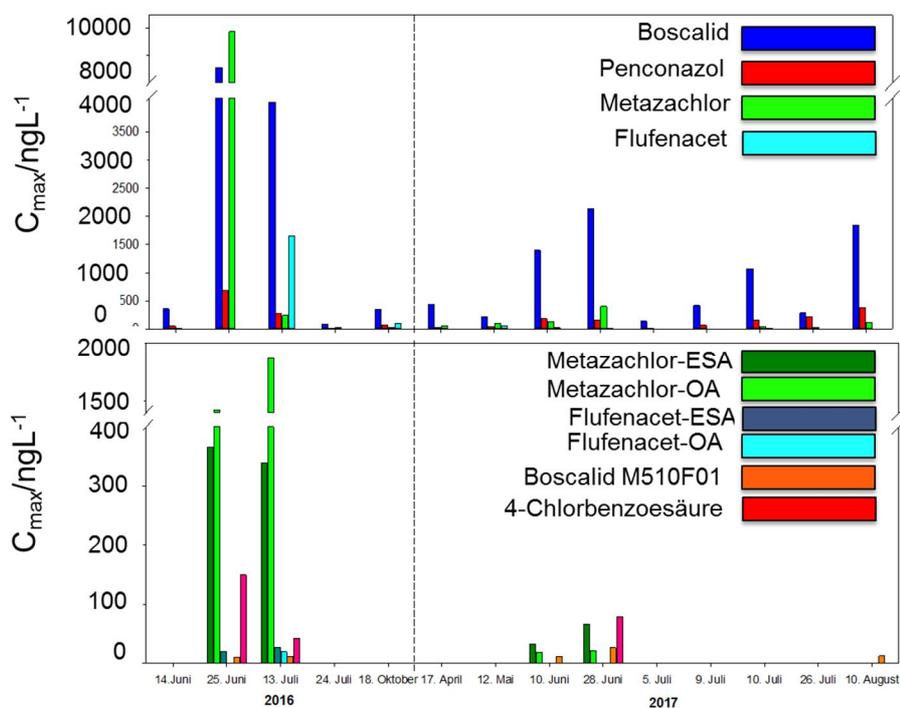
**Abbildung 7. Analyseergebnisse der Schöpfproben bei Basisabfluss, Löchernbach Eichstetten. Rot = oberer Pegel vor Zulauf zum Hochwasserrückhaltebecken (HRB); orange = Feuchtfläche Bach im HRB; hellgrün = Schifflfläche im HRB; grün = Teich im HRB. Dargestellt sind die Mittelwerte und Standardabweichungen der Substanzen Boscalid, Penconazol und Metazachlor sowie der TP ESA und OA der Substanz Metazachlor in ng/L aus den sechs Beprobungen im Probenahmezeitraum 27.5. bis 5.12.2016.**

Die Analyseergebnisse aller Basisabflussproben (Abbildung 7) zeigten für die untersuchten PSM geringe Konzentrationen im Bereich von 0,001 – 0,06 µg/L. Flufenacet wurde nur in einer einzigen Probe gefunden. Boscalid wurde im Vergleich zu den anderen Substanzen in jeder Probe nachgewiesen und folgte im Konzentrationsverlauf seiner Applikationsperiode im Sommer. Penconazol und Metazachlor waren hingegen nur in Sommerproben enthalten. Es wurden Sulfonsäure (ESA) und Oxalsäure (OA) als TP von Metazachlor nachgewiesen. Metazachlor-ESA und -OA zeigten die höchsten Konzentrationen aller analysierten Stoffe (im Maximum 0,95 µg/L und 0,65 µg/L) und dies bereits im Frühjahr bevor die Muttersubstanz

Metazachlor nachgewiesen wurde. Dieses lässt vermuten, dass diese TP als Rückstände aus Applikationen aus dem Frühjahr oder dem Vorjahr in den Löchernbach eingetragen werden. Die Analyseergebnisse aus den untersuchten Feuchflächen zeigen leicht erhöhte bis unveränderte Konzentrationen gegenüber dem Gebietsauslass (Pegel oben). Ein Abbau durch die Feuchflächen war somit nicht messbar.

Entscheidender war jedoch der PSM-Austrag bei Abflussereignissen. Die Maximalkonzentrationen der PSM lagen im Messzeitraum 2016/2017 am Gebietsauslass (Pegel oben) um eine Größenordnung höher (Boscalid: 8,4 µg/L; Penconazol: 0,6 µg/L; Metazachlor: 9,7 µg/L) als bei Basisabflüssen. Aufgrund der feuchten Witterung in Verbindung mit hohen Applikationsraten wurden insbesondere in 2016 sehr hohe Konzentrationen für Boscalid und Metazachlor gemessen (Abbildung 8).

Es ergaben sich auch vermehrt positive Befunde für vier Boscalid-TP, zwei Penconazol-TP und jeweils für die die ESA- und OA-TP der PSM Metazachlor und Flufenacet. Maximalkonzentrationen von 0,14 µg/L für das Boscalid-TP, p-Chlorbenzoesäure, und mit bis zu 1,8 µg/L für Metazachlor-OA wurden nachgewiesen.



**Abbildung 8. Analyseergebnisse der automatischen Beprobung (ISCO) von Oberflächenwasser bei Regenereignissen, am Auslass des EZG-Löchernbach, Eichstetten am Kaiserstuhl. Dargestellt sind die maximal gemessenen Konzentrationen der Substanzen Boscalid, Penconazol, Flufenacet und Metazachlor sowie der TP ESA und OA der Substanzen Metazachlor und Flufenacet, die Boscalid-TP M510F01 und 4-Chlorbenzoesäure in ng/L aus den insgesamt 15 Beprobungen im Probenahmezeitraum 14.6.2016 bis 10.08.2017.**

#### 2.1.4 Wirkungen der TP

Um erste Kenntnisse über die Toxizität der TP im Verhältnis zu den Muttersubstanzen zu gewinnen, wurden Proben aus den Photo-Abbautests untersucht – jeweils vor und nach dem entsprechenden Abbautest. Als erster Eingangstest diente die Untersuchung der Wachstums- und Leuchthemmung (akut und chronisch) in einem modifizierten Leuchtbakterientest. Eine anschließende Untersuchung der Gentoxizität erfolgte mit dem umuC-Test (ISO13829). Zur Bestätigung der Ergebnisse aus dem umuC-Test erfolgte eine weitere Versuchsreihe mit den

Testsubstanzen und Proben aus den Abbautest im umuC-Test mit S9. Für die weitere Charakterisierung ihres Umweltrisikos wurden für die einzelnen TP die toxischen Eigenschaften ebenfalls mit Methoden der Chemieinformatik (Strukturaktivitätsbeziehungen, QSAR) berechnet.

Die experimentellen Untersuchungen zur Gentoxizität von Muttersubstanz und TP zeigten keinerlei Effekte, jedoch lieferten QSAR-Modelle für ein Boscalid TP Hinweise auf Gentoxizität (UmuC) bzw. Mutagenität (E. coli, Salmonella TA TA97,98,100,1535-1538, je± S9). Dies ist damit zu begründen, dass die TP in experimentellen Untersuchungen in Mischungen vorlagen, wohingegen mittels QSAR-Modelle die Toxizität einzelner TP berechnet wurde. Darüber hinaus ergaben die Berechnungen in Übereinstimmung mit der Literatur Effekte im Bereich der Teratogenität (Kaninchen, Ratte, Maus, Säuger generell) für Muttersubstanz und TP der Pestizide Mecoprop, Diuron, Terbutryn und Penconazol.

Bakterientoxizitätstests lieferten für Othilinin, Metazachlor, Penconazol und deren photolytische Abbauprodukte positive Effekte, insbesondere im chronischen Leuchtbakterientest. Auffällig waren die photolytischen Abbauprodukte von Mecoprop, die im Gegensatz zur MS deutlich höhere Effekte in den Bakterientoxizitätstests aufwiesen. Berechnungen zur Bakterientoxizität der einzelnen TP bestätigen diese Ergebnisse mit positiven Befunden für drei von vier Mecoprop TP und für Mecoprop selbst sowie für Penconazol und zwei der sieben TP. Darüber hinaus wurden Hinweise auf positive Effekte für Boscalid und alle vier identifizierten TP sowie für die zwei Diuron TP gefunden.

### 2.1.5 Stofftransportmodellierung

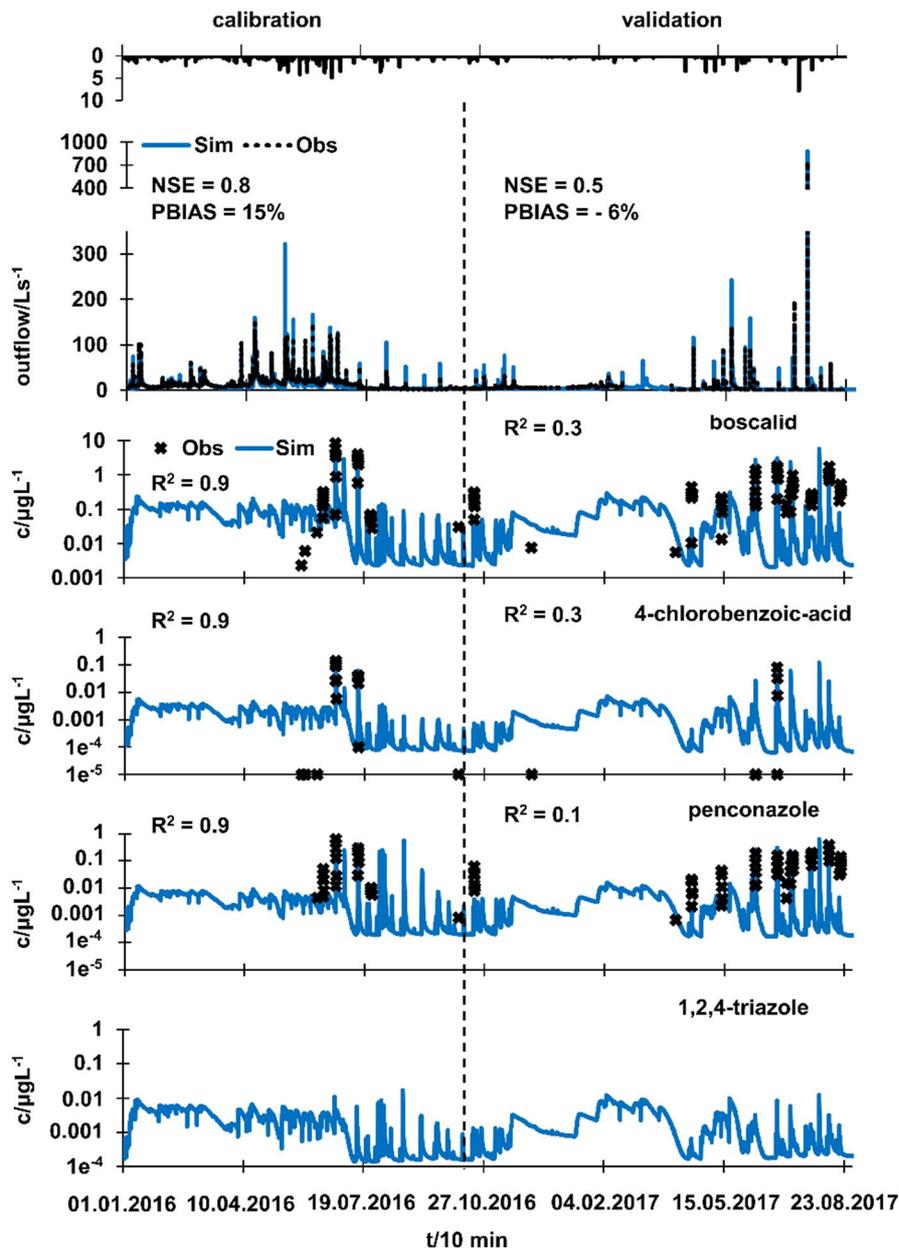
Das Ziel der Stofftransportmodellierung war die Erfassung von Stoffaustragungsprozessen von im Weinbau eingesetzter Fungizide im Studiengebiet Löchernbach sowie die Simulation von Pestizideinträgen, d.h. Boscalid, Penconazol und deren TP in den angrenzenden Mühlbach. Mithilfe des hydrologischen Einzugsgebietsmodell ZIN-AgriTra wurde dazu der Stofftransport von einzelnen Teileinzugsgebieten (Teil-EZG) bis zu der am Gebietsauslass realisierten Gewässerbewirtschaftungsmaßnahme im Hochwasserrückhaltebecken simuliert. Dabei wurde das Modell erstmals als Anwendung zur Simulation von Fungiziden und deren TPs in einem Wein-EZG implementiert. Das parametrisierte und aufgesetzte Modell wurde für den Zeitraum vom 01.01.2016 bis zum 10.10.2016 erfolgreich kalibriert (Abbildung 9). Dieser Zeitraum entsprach dem gesamten Spritzzeitraum in dem Studiengebiet.

#### **Simulation des Stofftransports und Verbleibs der Fungizide: Boscalid, Penconazol, 4-Chlorbenzoic-acid und 1,2,4-Triazole**

Die Stofftransportmodellierung wurde für Boscalid mit Applikationen am 22.06.2016 (300 g/ha), 01.07.2016 (150 g/ha) und 12.07.2016 (150 g/ha) und für Penconazol am 22.06.2016 (25 g/ha), 01.07.2016 (10 g/ha), 12.07.2016 (10 g/ha), 20.07.2016 (25 g/ha) und 10.08.2016 (25 g/ha) durchgeführt (Abbildung 9). Die simulierte Spitzenkonzentration lag für Boscalid im Bereich von 10 µg/L und für Penconazol bei 1 µg/L und lag somit im Bereich der gemessenen Spitzenkonzentrationen. Außerdem erfolgte über den gesamten Zeitraum ein Hintergrundaustrag von Boscalid im Mittel von 0,01 µg/L und für Penconazol von 0,001 µg/L. Insgesamt wurde der Stoffaustrag beider Pestizide plausibel vom Modell erfasst.

Die Simulation des Boscalid-TP 4-Chlorbenzoesäure (M510F64) und 1,2,4-Triazole als bekanntes Bodenabbauprodukt von Penconazol und anderen PSM erfolgte über Literaturdaten. Da in den Umweltanalysen nur 4-Chlorbenzoesäure quantitativ bestimmt werden konnte, wurde die Simulation nur für dieses TP am Einzelereignis 25.06.2016 kalibriert. Die simulierten TP-Konzentrationen lagen im Bereich von 0,0001 bis 0,1 µg/L und sind somit um einen Faktor 1000-

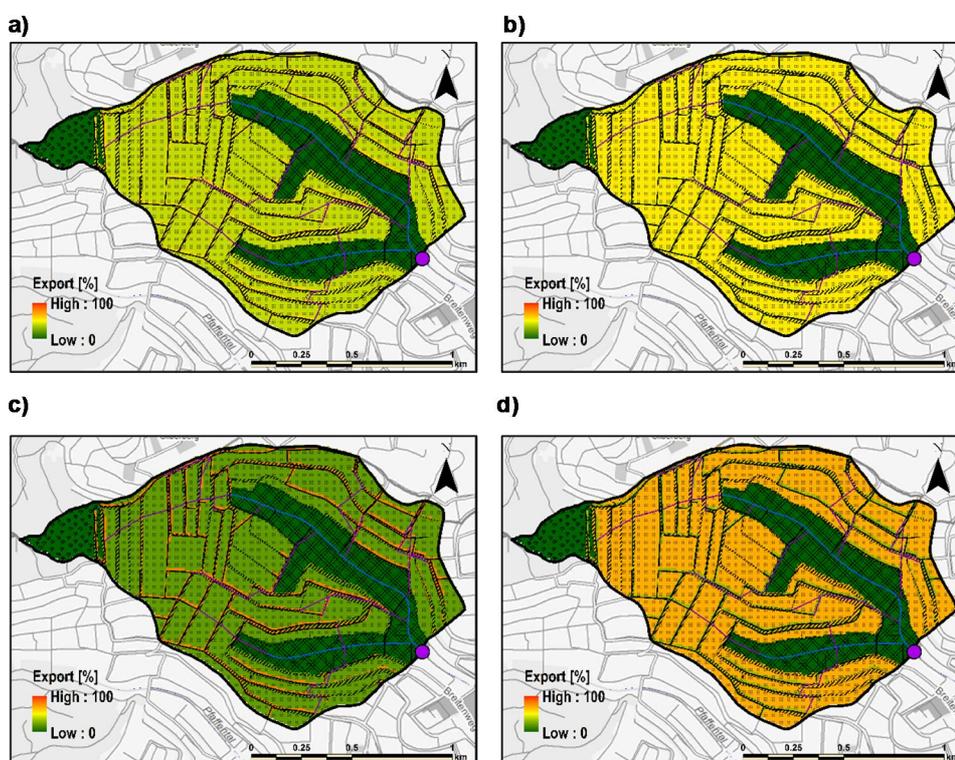
100000 höher als die der Muttersubstanzen. Die simulierten und gemessenen 4-Chlorbenzoesäure-Konzentrationen zeigten für die drei Einzelereignisse in denen das TP analytisch erfasst werden konnte eine sehr gute Übereinstimmung (Abbildung 9). Die Konzentrationen im Basisabfluss wurden vom Modell wahrscheinlich überschätzt und konnten analytisch nicht erfasst werden. Auffällig war, dass die TP-Konzentrationsspitzen parallel zu den Boscalid-Konzentrationen verlaufen. Bei dem TP 1,2,4-Triazole lag die Maximalkonzentration bei 0,01  $\mu\text{g/L}$ . Die Konzentrationsspitzen im Modell erfolgten auch hier parallel zu den Konzentrationsspitzen der Muttersubstanz Penconazole. Insgesamt kann der Verlauf der TP-Konzentration als plausibel angenommen werden.



**Abbildung 9. Zeitreihe ( $\Delta t = 10$  min) der Simulationsergebnisse des Hydrographen (erster Graph), Boscalid- Konzentration (zweiter Graph), 4-Chlorbenzoesäure (dritter Graph), Penconazole (vierter Graph) und 1,2,4-Triazole (fünfter Graph) jeweils in  $\mu\text{g L}^{-1}$  am Pegel für den Spritzzeitraum 2016 am Pegel für das Teil-EZG Löchernbach.**

Die Simulation der Hydrologie wurde durch eine kontinuierliche Simulation für 2017 validiert (ohne weitere Parameteränderung). Das Gesamtergebnis für die Hydrologie in der

Validierungsperiode 2017 ist jedoch noch akzeptabel (Abbildung 9). Die Applikation der Fungizide wurde für 2017 entsprechend der Analyseergebnisse angepasst, d.h. dass aufgrund der in 2017 gemessenen geringeren Konzentrationen im Modell geringere Fungizidmengen appliziert wurden. Die Modellgüte des Fungizidtransports verschlechterte sich, teilweise bedingt durch das hydrologische Modell, ebenfalls in der Validierungsphase. Trotzdem lagen die simulierten Ereigniskonzentrationen von Penconazole und Boscalid im Bereich der Messwerte. Die Konzentrationen bei Basisabfluss lagen ungefähr im beobachteten Bereich, aber die Dynamik niedriger Konzentrationen wurde vom Modell kaum erfasst. Dennoch können einzelne Ereignisse und maximale Konzentrationen von Ereignissen aufgezeichnet werden. Zur Validierung des Stofftransportes des TP 4-Chlorbenzoesäure gab es in 2017 nur ein Ereignis. Für dieses Ereignis wurde der simulierte Konzentrationsbereich für das TP getroffen. Bei weiteren Proben im Validierungszeitraum konnten keine TP nachgewiesen werden. Insgesamt wurde durch die erfolgreiche Simulation der Ereigniskonzentration die Simulation von den TP im Einzugsgebiet erfolgreich dargestellt.



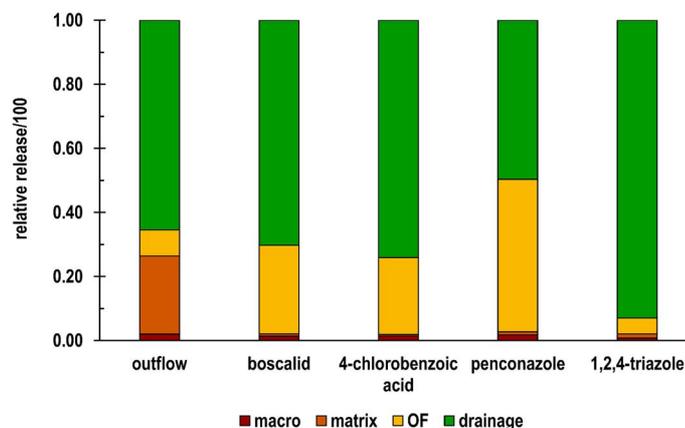
**Abbildung 10. Studiengbiet Löchernbach mit Beitragsflächen von den Weinfeldern und Nicht-Ziel-Applikationen der Straßen für den totalen Pestizidaustrag [%] von Boscalid (a), para-Chlorbenzoesäure(b), Penconazol (c) und 1,2,4-Triazol (d) für den Spritzzeitraum 2016 vom 22.06.2016 nach der ersten Fungizid-Applikation in 2016.**

Zur Identifizierung der Austragswege von Boscalid, 4-Chlorbenzoesäure, Penconazol und 1,2,4-Triazol im Jahre 2016 wurden die jeweiligen Beitragsflächen in dem Studiengbiet ermittelt (Abbildung 10). Beim Vergleich des Austrages von Muttersubstanz und TP zeigten sich dabei klare Unterschiede. Beim Gesamtaustrag von Boscalid und Penconazol wurde deutlich, dass mit jeweils 60% und 40% des Gesamtaustrages die Straßenflächen dominierten und somit Pestizidablagerungen auf Nicht-Ziel-Flächen maßgeblich beigetragen haben. Der Hauptaustragungspfad von Boscalid und Penconazol erfolgte somit mit dem Oberflächenabfluss über Abwaschung von den Straßen. Dagegen waren die Hauptquellen für den Austrag der TP 4-Chlorbenzoesäure und 1,2,4-Triazol, mit jeweils 55% und 70% am Gesamtaustrag, die einzelnen Weinfeldern. Somit konnte mithilfe der Stofftransportmodellierung gezeigt werden, dass

die Muttersubstanzen und TP unterschiedliche Austragspfade haben können.

Des Weiteren wurden mit Hilfe des Stofftransportmodells die Austragspfade über Makroporen, Bodenmatrix, Drainage und Oberflächenabfluss untersucht. Abbildung 11 zeigt den relativen Stoffaustrag für die einzelnen Pfade für den gesamten Simulationszeitraum. Der Abfluss im Modell wurde dabei hauptsächlich durch die Drainage (65%) und den Matrixabfluss (20%) verursacht. Der Oberflächenabfluss trug insgesamt nur 10% zum Gesamtabfluss bei.

Die Simulationsergebnisse zeigten, dass im Untersuchungsgebiet der Stoffaustrag hauptsächlich über Oberflächenabfluss und Drainage erfolgte, wobei die Drainage grundsätzlich dominierte. Hierbei wurde auch deutlich, dass die TP im Gegensatz zu den Muttersubstanzen eher über den Oberflächenabfluss als über die Drainage ausgetragen wurden. Dieses wurde besonders deutlich für Penconazol und seinem TP 1,2,4-Triazol, in dem der Beitrag des Oberflächenabflusses (50%) für Penconazol von allen Stoffen am größten war und für 1,2,4-Triazol kaum vorhanden war.



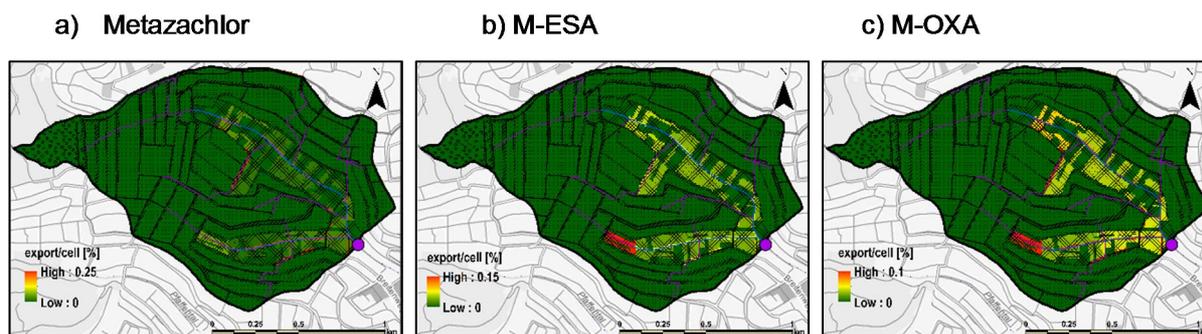
**Abbildung 11. Relative Austragspfade für den Durchfluss und die Stoffausträge der Fungizide und ihren TP für die Pfade Makroporen, Bodenmatrix, Drainage und Oberflächenabfluss für den Gesamtzeitraum 2016/2017.**

### **Simulation des Stofftransports und Verbleibs der Herbizide: Metazachlor, Metazachlor-ESA und Metazachlor-OXA**

Zur Applikation des in den Analysen des Löchernbachs nachgewiesenen Herbizids Metazachlor gab es keine eindeutigen Anwendungshinweise im Studiengebiet. Es konnte aber davon ausgegangen werden, dass Metazachlor nicht in den Weinanbauflächen eingesetzt wurde. Hingegen wurde im Tal des Einzugsgebiets intensive Landwirtschaft betrieben mit „klassischen“ Kulturen wie Getreide und verschiedenen Sonderkulturen wie Gemüsesorten und Blumen, in denen der Einsatz von Metazachlor vermutet wurde. Daher und aufgrund der positiven analytischen Befunde im Löchernbach wurde der Austrag und Verbleib von Metazachlor und seiner Transformationsprodukte Metazachlor Oxalsäure und Sulfonsäure simuliert und untersucht. Basierend auf den Messergebnissen wurde das entwickelte Fungizid Modell des EZGs Löchernbach für die Modellierung des Herbizids und dessen TP angepasst. Die Metazachlor und TP-modellierung erfolgte für einzelne Niederschlagsereignisse in 2016 und unter Verwendung von Literaturparametern für das Sorptions- und Abbauverhalten. Dabei wurde die Applikation von Metazachlor im Rahmen empfohlener Spritzmengen an den gemessenen Austrag angepasst. Die Simulationsergebnisse von Abfluss und Metazachlor-Konzentrationen passen gut zu den Messungen am Gebietsauslass. Das erste Ereignis nach der Applikation

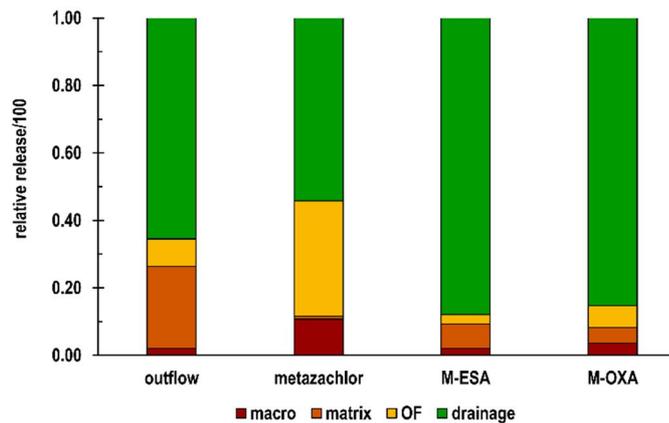
verursacht eine starke Auswaschung von Metazachlor mit Maximalkonzentrationen von bis zu 10 µg/L. Danach zeigen Messungen und Simulationsergebnisse deutlich niedrigere Konzentrationen im Bereich von maximal 200 ng/L. Im Modell wird Metazachlor bis zum Ende des Applikationszeitraum fast vollständig im Boden abgebaut. Für die simulierten Transformationsprodukte ergeben sich maximale Konzentrationen von 100 ng/L für die Sulfonsäure und 400 ng/L für die Oxalsäure. Dabei liegen die simulierten TP-Konzentrationen von Ereignis- und Basisabflüssen in dem Bereich der Beobachtung. Der Hauptaustragspfad für die TP ist dabei der unterirdische Fluss von den Feldern, wobei der Großteil des TP-Austrages durch die Degradation der Vorjahresapplikation verursacht wird.

Auch für Metazachlor und M-ESA und M-OXA wurden die möglichen Beitragsflächen im Studiengebiet simuliert. Die dargestellten Simulationsergebnisse in Abbildung 12 zeigen den prozentuellen Beitrag einzelner Felder zum Gesamtaustrag für das Gebiet. Bei der Betrachtung der Beitragsflächen ergaben sich klare Unterschiede für die Muttersubstanz Metazachlor und die TP. Bei Metazachlor erfolgte der Hauptaustrag eher an den Randbereichen der bewirtschafteten Felder. Bei den TP breitete sich der Hauptaustrag auf die Feldflächen aus. Dabei zeigte sich insbesondere ein Feld im Südwesten als kritische Austragsfläche. Als Besonderheit verläuft bei diesem einzelnen Feld das Gewässernetz direkt unter dem Gebiet als unterirdisches Rohr und es zeigte sich, dass das hier angeschlossene und dränierte Feld besonders als Austragsfläche beitrug.



**Abbildung 12. Beitragsflächen des Austrages für a) Metazachlor, b) M-ESA, c) M-OXA normiert als Beitragsanteil einzelner Zellen für das Applikationsszenario der Frühjahrs und Sommerapplikation 2016.**

Bei der Betrachtung der Austragungspfade Makroporen, Matrixfluss, Oberflächenabfluss und Drainage zeigten sich Unterschiede zwischen den einzelnen Substanzen (Abbildung 13). Der Austrag von Metazachlor erfolgte hauptsächlich durch Oberflächenabfluss und Drainage aus dem Untersuchungsgebiet. Im Gegensatz zu den Fungizid-Ergebnissen, zeigten diese Simulationsergebnisse noch einen deutlichen Anteil des Stoffaustrages über Makroporen. Bei den TP ist der Hauptaustragspfad die Drainage aber auch hier findet ein im Gegensatz zu den Fungiziden Austräge über Makroporen und sogar Matrixfluss statt. Dabei ist der Anteil des Oberflächenabflusses bei beiden TP am größten und bei M-OXA größer als bei M-ESA. Insgesamt zeigt dies, dass Austragungspfade von Muttersubstanzen und TP unterschiedlich sein können.



**Abbildung 13. Anteil der Austragspfade (Makroporen, Matrixfluss, Oberflächenabfluss und Drainage) am Gesamtaustrag von Metazachlor und seinen TP.**

### Einsatz des Stofftransportmodells OTIS im Feuchthflächensystem

Sämtliche Tracerdurchgänge wurden mit dem Stofftransportmodell OTIS simuliert (siehe auch 2.2.1). Über das OTIS-Modell können getrennte Massenbilanzen für einen Hauptfließweg und eine Speicherzone formuliert werden. Im Hauptfließweg dominieren Advektion und Dispersion den Transport in Fließrichtung. Dabei kann der betrachtete Stoff zu jedem Zeitpunkt mit der Speicherzone ausgetauscht und dort vorübergehend zurückgehalten werden. In beiden Kompartimenten können physikalisch-chemische Reaktionen (z.B. Sorption, Elimination durch Ab-, bzw. Umbau) stattfinden und getrennt parametrisiert werden. OTIS beschreibt den Verlauf eines Gewässers als Abfolge diskreter Segmente. Die zugrundeliegenden Gleichungen enthalten zeitlich und räumlich variable Parameter und werden mit einer Finite-Differenzen-Methode gelöst. Im gegenwärtigen Feuchthflächensystem erfolgte die Modellierung in mehreren Schritten. In Schritt 1 wurde OTIS in 5000 Monte-Carlo-Läufen an die Durchgangskurven des konservativen Tracers (Bromid) angepasst und nur die Advektions- und Dispersionsparameter des Hauptfließwegs bestimmt. In Schritt 2 wurden diese Parameter auf den Wertebereich der besten 10% der Simulationen beschränkt und in 5000 weiteren Monte-Carlo-Läufen die Parameter der Speicherzone bestimmt. In Schritt 3 erfolgte die Bestimmung der Eliminationsparameter über die Modellanpassung an die Durchgänge der Fluoreszenztracer (1000 Monte-Carlo-Läufe). Um die drei unterschiedlichen Feuchthflächentypen (Bach/Schilffläche/Teich) vergleichbar zu machen, wurden die jeweiligen Abschnitte des Untersuchungssystems zusätzlich in einem Szenario durch Anpassung der Fließlänge auf eine einheitliche Wasseroberfläche von 500 m<sup>2</sup> normiert. Alle übrigen Modellparameter wurden beibehalten. Die Simulationsergebnisse sind in Abbildung 14 unter 2.2.1 dargestellt.

### Entwicklung und Bereitstellung des Web-Modells FReWaB Plus

Das Ziel war die Weiterentwicklung des vorhandenen Web-Modells FReWaB (Freiburger Regen Wasser Bewirtschaftung) zu einem Simulationsmodell zur Risikoabschätzung von Wassermengen und Stofffrachten in Regenwasserversickerungsanlagen und dessen Implementierung in die Praxis. Hierzu wurde die der Modellierung zu Grunde liegende GIS-Datenbank aufgebaut, weiterentwickelt und um Schnittstellen für den Import von DWD-Klimadaten ergänzt. Weiterhin erfolgten umfangreiche Tätigkeiten im Bereich der Modellkonzeption. Die Abflussbildung wurde im Rahmen des Projekts komplett neu entwickelt. Es wurde ein modifizierter Ansatz auf Basis von Abflussbeiwerten kombiniert mit einem Speicher für Anfangsverluste implementiert, um eine einfache Übertragung auf andere Modellgebiete zu

ermöglichen. Für die Verdunstung wurde ein Verdunstungsmodul nach dem Haude-Verfahren entwickelt und in das Modell integriert. Für die Verteilung der Tageswerte auf die im Modell vorhandenen kleineren Zeitschritte wurde eine Sinusfunktion integriert, die die Verteilung anhand der Sonnenauf- und –untergangszeiten bestimmt. Für den Daten-Input wurden drei verschiedene Eingabemöglichkeiten umgesetzt: die automatisierte Zuweisung aus Geographischen Informationssystemen über eine direkte Schnittstellen-Kopplung, die Digitalisierung und Zuweisung der relevanten Flächen über eine Web-GIS-Oberfläche und eine vereinfachte Importfunktion bzw. manuelle Eingabe in Tabellenform für nicht georeferenzierte Modellgebiete / Testgebiete. Die Schnittstelle für die in die Modellierung eingehenden Klimadaten wurde so konzipiert, dass eine freie Wahl der Zeitschritte der Modellierung in Abhängigkeit der zur Verfügung stehenden Daten möglich ist. Standardmäßig läuft die Modellierung mit den frei verfügbaren DWD-Daten auf Stundenbasis.

Anschließend fanden umfangreiche Modelltests zur Plausibilisierung und Kalibrierung der Abflussmengen in *FReWaB PLUS* statt. Dies geschah auf Basis von Literaturwerten, Abflussmesswerten und einem Vergleich mit dem Abflussmodell *RoGeR*, das beim Projektpartner UF-HF entwickelt wurde. Die Wasserbilanz konnte für die betrachteten Flächen sinnvoll geschlossen werden. Die resultierenden Abflussbeiwerte liegen etwa im Bereich langfristiger Abflussbeiwerte aus der Literatur. Auch Einzelereignisse können in Bezug auf die Abflussmenge oft gut dargestellt werden. Nachdem die Abflussbildung plausibilisiert war, wurde intensiv an der Integration der Stofffrachten gearbeitet.

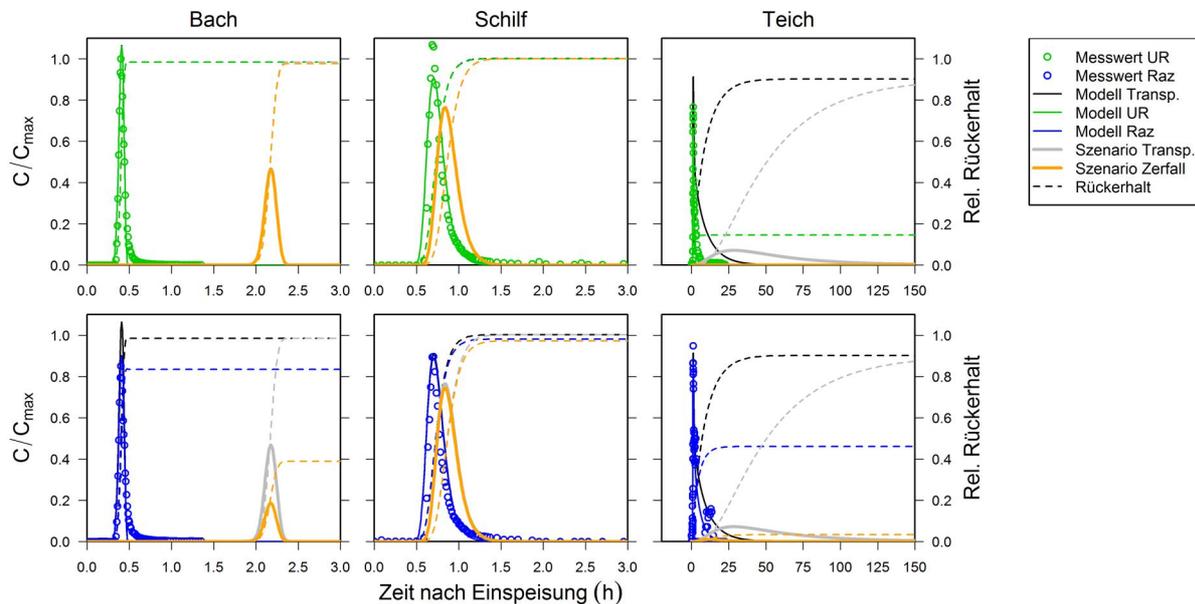
Ein Hauptpunkt war die Programmierung einer neuen Modellkomponente zur Berücksichtigung von Fassadenabflüssen. Der implementierte Ansatz basiert auf einem geometrischen Verfahren und bildet Buffer-Flächen um die Gebäude, deren Breite von der jeweiligen Haushöhe abhängt. Anhand der Buffer-Fläche wird versucht, den Fassadenniederschlag nachzubilden, der dann - um einen Benetzungsverlust reduziert - als potenziell mit Schadstoffen belastete Wassermenge, den an die Fassaden angrenzenden Flächen zufließt. Für die Integration der Stofffrachten wurde ein Ansatz für die Auswaschung anhand des kumulierten Abflusses unter Berücksichtigung des Flächenalters (Alter der letzten Anwendung / Sanierung) umgesetzt. Die nötigen Ausgangswerte und Auswaschungsraten für die verschiedenen Flächeneinheiten wurden anhand der Literaturwerte festgelegt und in das Modell integriert. Für das Web-Frontend wurde ein Konzept für die Eingabe der Hausfassaden und zugehörigen Bufferflächen mit entsprechender Flächennutzung erstellt und programmtechnisch umgesetzt.

## 2.2 Strategien und Maßnahmen

### 2.2.1 Technische Maßnahmen

Die Retention von stofflichen Stoßbelastungen im Feuchtsflächensystem wurde zusätzlich zu den PSM Analysen mit hydrologischen Tracern und dem Modell *OTIS* charakterisiert. Multi-Tracerversuche erfolgten nach der Umstrukturierung an der Versuchsfläche (HRB) Eichstetten, um die Retentionswirkung der neu angelegten Feuchtsfläche zu charakterisieren. Bachabwärts des Gebietsauslasses (oberer Pegel) durchläuft der Löchernbach einen 200 m langen geradlinigen und befestigten Bachlauf und erreicht anschließend das HRB Breitenweg. Hier fließt er nacheinander durch eine Schlufffläche und einen Retentionsteich, bevor er den unteren Pegel am Beckenauslass passiert. Der Retentionsteich wurde im Frühjahr 2016 im Rahmen von *MUTReWa* neu angelegt. Er besitzt eine Fläche von 115 m<sup>2</sup> und eine maximale Tiefe von 1,5 m. Sowohl Schlufffläche als auch Teich sind durch ton- und schluffreiche Sedimente abgedichtet, wodurch eine nennenswerte Grundwasserinteraktion auszuschließen ist. Bis Dezember 2016 wurden insgesamt 6 Tracerversuche bei Basisabflussbedingungen durchgeführt. Die

Einspeisung der Tracer in das Untersuchungssystem erfolgte oberhalb der Schilffläche bzw. im Bach unterhalb des oberen Pegels. Dabei sollte Bromid die Hydraulik des Systems darstellen, während die Fluoreszenztracer Uranin und Resazurin als Referenz für den Abbau durch Licht und biochemische Prozesse dienten. Ein weiterer Tracerversuch erfolgte während eines Abflussereignisses am 10.08.2017.



**Abbildung 14. Tracerversuch am 25.07.2016 mit beobachteten und simulierten Tracerdurchgängen an den Probenahmestellen; oben Uranin, unten Resazurin; dargestellt sind die Messwerte, das Modell im Istzustand (Modellschritt 2: schwarz; Modellschritt 3: grün, blau) sowie das flächennormierte Szenario; die gestrichelten Linien kennzeichnen die jeweilige Rückerhalte.**

Die reaktiven Tracer Uranin und Resazurin zeigten für Bach und Schilffläche im Istzustand ein ähnliches Eliminationsverhalten, während der Teich durch höhere Eliminationsraten auffiel (Abbildung 14). Dies wurde noch deutlicher beim vergleichenden 500-m<sup>2</sup>-Modellszenario: Hier wurden beide Tracer im Teich vollständig eliminiert. Im Bach trat bei diesem Szenario vor allem eine Verzögerung und Dispersion des Durchgangs auf, die Elimination veränderte sich aber geringfügig. In der Schilffläche waren die Änderungen durch das Szenario fast nicht erkennbar. Die geringe Retention in der Schilffläche lässt vermuten, dass die Fläche bei Basisabflussbedingungen nicht komplett durchströmt war, sondern sich das Wasser in präferentiellen Fließwegen konzentrierte und ein großer Teil des Systems ungenutzt blieb. Im Teich hingegen war zu jeder Zeit ein großes Wasservolumen am Transport und Rückhalt der Tracer aktiv beteiligt. So konnte der Teich über die reaktive Stofftransportmodellierung als effizienteste Feuchtfächenvariante hinsichtlich von Stoffretention bei Basisabfluss identifiziert werden.

Um die Retentionswirkung von Feuchtfächen vergleichbar zu machen, wurden Multi-Tracerversuche auch im Untersuchungsgebiet der Kielstau durchgeführt. Hierbei fanden zwei Versuche zu Basisabfluss und zwei zu Hochwasserabflussbedingungen nach hohen Regenfällen statt. Über eine Direkteinspeisung des Fluoreszenztracers Naphtionat in die ungesättigte Zone konnte über eine Langzeitbeprobung der Stoffeintrag über Zwischenabfluss im Retentionsteich experimentell nachgewiesen werden. Die Ergebnisse zeigen, dass die Tracer bzw. im Wasser gelöste Stoffe 5 Minuten bis 52 Stunden benötigen, um den Teich zu passieren.

## 2.2.2 Kommunikationsstrategien

Mit dem Ziel, gemeinsam Ansätze zur Verminderung der Belastung von Kleingewässern durch Pflanzenschutzmittel zu finden und umzusetzen, wurde der *Praxis- und Expertenrat für das Kielstau-Einzugsgebiet* ins Leben gerufen. Neben den Verbundprojektpartnern und den assoziierten Partnern Landesamt für soziale Dienste Schleswig-Holstein, der Wasser- und Bodenverband Obere Treene und das Ministerium für Energiewende, Landwirtschaft, Umwelt, Natur und Digitalisierung waren Naturschutzvereine, der Kreisbauernverband Flensburg, die Landwirtschaftskammer Schleswig-Holstein sowie aktive Landwirte in diesem Rat vertreten. Ein erstes Treffen erfolgte im Februar 2016. Bei diesem Treffen wurde die Grundidee des Projekts und des Praxis- und Expertenrats vorgestellt. Darüber hinaus erfolgte die Vorstellung des Projekts in einer Informationszeitschrift für die Landwirtschaft in Schleswig-Holstein (Bauernblatt). In diesem Artikel wurden sowohl die Hauptziele der Projektpartner vorgestellt als auch das Ziel des gegründeten Praxis- und Expertenrats. Im April 2017 erfolgte das zweite Treffen des Praxis- und Expertenrats, bei dem vorläufige Ergebnisse aller Projektpartner des Kielstau-EZG vorgestellt und diskutiert wurden. Basierend auf den Erkenntnissen wurden mögliche Maßnahmen zum Schutz von Oberflächengewässern und des Grundwassers vor Pestizid- und TP-Einträgen entwickelt und deren Umsetzbarkeit von den Praxispartnern beurteilt. Beim Abschlusstreffen des Praxis- und Expertenrats im Mai 2018 wurden schließlich die Hauptideen der Untersuchungen und die als umsetzbar und effektiv eingestuften Maßnahmen zum Schutz von Oberflächengewässern und des Grundwassers vorgestellt. Nach einer internen Evaluierung der Arbeiten des Praxis- und Expertenrats wurde von allen Teilnehmern ein positives Fazit ausgestellt und die Bereitschaft zur weiteren Mitarbeit an dem Thema signalisiert. Darüber hinaus wurden in 2016, 2017 und 2018 jeweils ein Informationsabend für Landwirte veranstaltet, der zur Ergebniskommunikation genutzt wurde. In einem zweiten Informationsartikel im Bauernblatt wurden die im Praxis- und Expertenrat abgeleiteten Maßnahmen der interessierten Leserschaft zugänglich gemacht.

Ca. 150 Winzer nahmen an der Mitgliederversammlung und eingebetteten „Fortbildung zur Sachkunde Pflanzenschutz“ der Pheromongemeinschaft Eichstetten e.V am 09. März 2017 in Eichstetten am Kaiserstuhl teil. Im Rahmen dieser verpflichtenden Fortbildungsveranstaltung in der Spritzmittelanwendung für die Winzer der Pheromongemeinschaft Eichstetten e.V., präsentierte Prof. Dr. J. Lange (Universität Freiburg) aktuelle MUTReWa-Projektergebnisse und neueste Erkenntnisse zum Thema: "Pflanzenschutzmittel im Löcherntal - Einzugsgebiet - Monitoring und Modellsimulationen". Diese Veranstaltung diente im hohen Maße dem Transfer von aktuellen wissenschaftlichen Erkenntnissen in die Praxis und somit dem direkten Austausch mit Akteuren aus der regionalen Land- und Wasserwirtschaft. In diesem Zusammenhang wurden aufbauend auf den Forschungsergebnissen erste Empfehlungen für Maßnahmen zur Reduktion von Pflanzenschutzmitteleinträgen sehr erfolgreich kommuniziert und diskutiert.

In einem Workshop mit Behördenvertretern der Stadt Freiburg im April 2017 wurden Teilergebnisse präsentiert, diskutiert und in weiteren Kleingruppen ein finaler Kanon an Handlungsoptionen für die Kommune Freiburg erarbeitet, welcher Grundlage für die Umsetzung von Maßnahmen war. Es zeigte sich, dass aufgrund gesetzlicher Zwänge und der momentanen technischen Möglichkeiten lediglich Maßnahmen realistisch umsetzbar sind, die an der Quelle, d.h. die bei der Vermeidung des Biozideinsatzes ansetzen und die auf Freiwilligkeit beruhen. In weiteren Treffen und Gesprächen mit v.a. kommunalen Fachämtern (Gebäudemanagement, Beratungszentrum Bauen, Stadtplanungsamt, Stadtentwässerung) aber auch Wasserversorgung wurden die Ergebnisse präsentiert, für das Thema Biozidaustrag sensibilisiert und die Machbarkeit möglicher Maßnahmen weiter konkretisiert. Die Ergebnisse wurden ebenso an alle Fachämter des Umweltschutzamtes der Stadt Freiburg kommuniziert.

Mit dem Ziel Akteure der regionalen Wasserwirtschaft zu informieren und sensibilisieren wurden die Ziele des Vorhabens und erste gewonnene Erkenntnisse aus Labor- und Felduntersuchungen in zwei eigens organisierten regionalen MUTReWa-Workshops, in Eichstetten am Kaiserstuhl und in Kiel, kommuniziert. Im Nachgang dieser Workshops erfolgte in der lokalen und regionalen Presse eine Berichterstattung zu Inhalten und Zielen des Projektes, u.a. unter dem Titel "Richtiger Umgang mit Pestiziden" im Kaiserstühler Wochenbericht und „Wie Regenbecken Pestizide verdauen“ in der Badische Zeitung (beides 15. April 2016).

Nach drei Jahren Projektlaufzeit, wurde die MUTReWa-Abschlussveranstaltung am 06.03.2018 an der Leuphana Universität Lüneburg ausgerichtet. Hier wurden die MUTReWa-Kernergebnisse vorgestellt und mit interessierten Akteuren aus Wissenschaft und Praxis diskutiert. Durch die aktive Teilnahme von Vertretern aus Kommunen und Städten der Studiengebiete, Hamburg und Lüneburg, aus Landesämtern und Landwirtschaftskammern Schleswig-Holsteins und Niedersachsens, aus dem Umweltbundesamt, aus Wasserversorgungs- und Wasserentsorgungsverbänden, des BUND und Greenpeace sowie der Industrie wurde ein erfolgreicher Austausch zwischen Wissenschaft und Praxis ermöglicht. Die wertvollen Erkenntnisse aus der Vielzahl an Diskussionen wurden anschließend mit in die eigens entwickelte MUTReWa-Broschüre mit aufgenommen. Das MUTReWa-Projekt hat in Ihrer Broschüre die Kernergebnisse aus dreijähriger Forschungszeit zusammengefasst und liefert abgeleitete Maßnahmen und Empfehlungen für die regionale Wasserwirtschaft.

*MUTReWa (2018) Maßnahmen für einen nachhaltigeren Umgang mit Pestiziden und deren Transformationsprodukten im Regionalen Wassermanagement. - Ergebnisse und Empfehlungen für die Praxis. Broschüre. BMBF ReWaM (FKZ 02WRM1366A).*

Diese Broschüre wurde im Nachgang zu der Abschlussveranstaltung an alle Teilnehmer per Post verschickt und für alle weiteren Interessierten zum Download auf der MUTReWa-Webseite bereitgestellt. Presseberichte über die MUTReWa-Abschlussveranstaltung erfolgten wiederum in lokalen und regionalen Zeitungen, u.a. im Kaiserstühler Wochenbericht und Badische Zeitung (25. Juni 2018).

Darüber hinaus erfolgte ein weiterer Transfer von wissenschaftlichen Erkenntnissen in die Praxis über Vorträge auf Veranstaltungen der Deutschen Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall (DWA), der Essener Tagung 2018, bei Fachgesprächen des Umweltbundesamts, Landesämtern sowie Städten und Kommunen. Aber auch infolge der Einbindung aktuellster Forschungsergebnisse in Lehrveranstaltungen an der Universität Lüneburg. Neben wissenschaftlichen Zeitschriften wurde gezielt in nicht-wissenschaftlichen Zeitschriften veröffentlicht um spezifische Akteursgruppen zu adressieren. Hierzu gehören gemeinschaftliche Projektbeiträge zu Verbandszeitschriften wie den Mitteilungen der GDCh-Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie, LandInForm, DWA Korrespondenz Wasserwirtschaft, DWA Korrespondenz Abwasser und Bauernblatt (siehe auch Kapitel 2.4).

### 2.2.3 Ökotoxikologie - Makrophyten

Um mögliche Effekte von Pflanzenschutzmitteln auf die Makrophyten-Vegetation (Ufer- und Gewässerpflanzen) der heimischen Kleingewässer zu untersuchen, wurden jeweils 2015 und 2016 zehn Kleingewässer innerhalb konventionell bewirtschafteter Nutzflächen im Studiengebiet Kielstau untersucht (A-Gewässer). Als Referenzgewässer wurden elf weitere Kleingewässer untersucht, die auf mit Pestiziden unbehandelten Flächen liegen (R-Gewässer).

Insgesamt wurden 76 Pflanzenarten nachgewiesen, darunter 46 Makrophyten. 19 Pflanzenarten, darunter 12 Makrophyten werden in der Roten Liste der gefährdeten

Pflanzenarten Schleswig-Holsteins geführt. Es zeigte sich, dass an den A-Gewässern im Durchschnitt 16 Pflanzenarten pro Gewässer, an den R-Gewässern hingegen 19 Pflanzenarten nachgewiesen werden konnten. Insbesondere gefährdete Arten wurden in den A-Gewässern seltener nachgewiesen als in den R-Gewässern (statistisch signifikant). Eine besonders geringe Artenzahl wiesen die A-Gewässer mit einem direkten Eintrag von Oberflächenwasser aufgrund fehlender oder unzureichender Randverwallung auf.

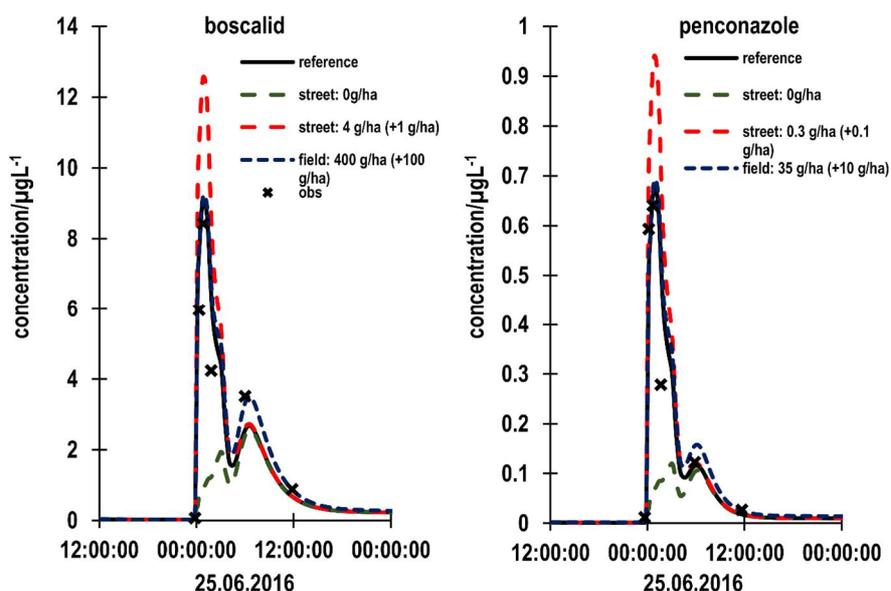
Für die Entwicklung eines ökotoxikologischen Indikatorschlüssels erfolgte zunächst eine Literaturlauswertung zu Sensitivitäten verschiedener Makrophytenarten gegenüber Herbiziden. Aufgrund der Ergebnisse der Makrophytenkartierung wurden die Arbeiten zum geplanten „Makrophyten-Schnellindikationssystem“ eingestellt. In weiteren nachfolgenden Laborexperimenten zur Untersuchung der Auswirkungen von Metazachlor und Flufenacet auf Makrophyten wurde deutlich, dass beide Stoffe in höheren Konzentrationen deutlich negative Auswirkungen auf die Mehrheit der untersuchten heimischen Makrophytenarten haben. Mit Ausnahme von einer Makrophytenart verursachte die Zugabe von PSM bei den untersuchten Makrophytenarten eine teils deutliche Reduzierung der Gesamtbiomasse bei Zugabe von mindestens einem der beiden untersuchten PSM. Die Ergebnisse zeigten insbesondere bei selteneren Makrophytenarten, die auf der Roten Liste stehen, dass diese gegenüber einer PSM-Zugabe mindestens eines der beiden untersuchten Wirkstoffe empfindlich reagieren und eine geringere Biomasse aufweisen. Diese Erkenntnis deckt sich auch mit den Ergebnissen der Kartierung aus den Jahren 2015 und 2016, bei denen im Schnitt weniger Arten in Kleingewässern mit PSM-Eintrag gefunden wurden als in Kleingewässern ohne PSM-Eintrag (nicht signifikant), und zum anderen vor allem die selteneren Arten nur noch an wenigen Kleingewässern mit PSM-Eintrag nachgewiesen werden konnten (signifikant).

#### 2.2.4 Szenarienentwicklung und -simulation

Zur weiteren Charakterisierung des Einflusses von Nicht-Ziel-Applikation auf Straßen und auf den Stoffaustrag durch Abwaschung von Straßen, wurden erste Szenarios entwickelt und mit Hilfe des Stofftransportmodells für das Studiengebiet Löchernbach simuliert (Abbildung 15). Bei diesen simulierten Szenarios wurden als „worst case“, mit 4 g/ha, 1 g/ha mehr an Boscalid und mit 0,3 g/ha, 0,1 g/ha mehr Penconazol in Form von Nicht-Ziel-Applikation ausgebracht als im Ist-Zustand. Dieses Szenario führte zu einer deutlichen Vergrößerung der Spitzenkonzentrationen von 9 auf 13 µg/L Boscalid und von 0,7 auf 0,95 µg/L Penconazol im Löchernbach. Dagegen wurde bei dem Szenario „best case“ für beide Substanzen keine Stoffapplikation auf Straßen angesetzt und in beiden Fällen zeigten die Simulationsergebnisse stark reduzierte Spitzenkonzentrationen gegenüber dem Ist-Zustand im Löchernbach. Für Boscalid sank die erste Konzentrationsspitze auf 2 µg/L und lag hiermit sogar unter dem Maximum der zweiten Konzentrationsspitze. Penconazol erreichte nur noch eine Maximalkonzentration von 0,1 µg/L. Diese Szenario-Untersuchung lieferte Erkenntnisse zu möglichen Veränderungen in den Abflusskonzentrationen infolge von Variationen von Nicht-Ziel-Applikationen der Pestizide auf Straßen im Studiengebiet. Dadurch ergab sich die unbedingte Empfehlung möglichst wenig Pestizide auf die Straßen gelangen zu lassen.

In einem weiteren Szenario wurde die Feldapplikation um 100 g/ha für Boscalid und 10 g/ha Penconazol erhöht. Die Simulationsergebnisse zeigten, für beide Substanzen gegenüber dem Ist-Zustand nur eine minimale Steigerung der Konzentrationsspitzen insgesamt. Allerdings war für das simulierte Abflussereignis eine klare Steigerung der Konzentrationen der zweiten Konzentrationsspitze erkennbar, was somit auch zu einer Erhöhung des Gesamtaustrages geführt hatte. Im Gegensatz zu den Effekten infolge einer Erhöhung der Applikationsraten auf Straßen scheint bei Feldapplikationen eine weitaus größere Veränderung in der Applikation von

Nöten zu sein um derartige Konzentrationsveränderungen im Abfluss zu erzielen.



**Abbildung 15. Zeitreihe ( $\Delta t = 10$  min) der Simulationsergebnisse für die Konzentrationen von Boscalid (links) und Penconazol (rechts) mit Einfluss des Straßenauftrages mit unterschiedlichen Nicht-Ziel Einträgen auf der Straße für ein Einzelereignis am 25.06.2016 am Pegel für das Teil-EZG Löchernbach.**

Ziele einer weiteren Szenarioanalyse war es den Einfluss der Klimaparameter im Hinblick auf die zu erwartenden Änderungen durch den Klimawandel auf die Simulationsergebnisse zu charakterisieren. Die Literaturrecherche lieferte dabei keine verfügbaren Studien, die sich mit der Szenariosimulation zum Einfluss der Klimaparameter Temperatur und Niederschlag auf Fungizide in einem Weinanbaugebiet befassen. Deswegen wurden in dieser Studie mögliche Klimawandeleffekte auf das Studiengebiet Löchernbach durch mögliche resultierende Änderungen im Abflussverhalten, Fungizidaustrag und der Stoffabflusskonzentrationen mittels des hydrologischen Einzugsgebietsmodells ZIN-AgriTra simuliert und erfasst.

**Tabelle 1. Saisonale Veränderung der Klimaparameter Temperatur (T) und Niederschlag (NS) für die Klimaszenarien A1B und B1 des Klimamodells ECHAM5-REMO (Meinke et al., 2010)**

Klimaparameter	Frühling	Sommer	Herbst	Winter	Jahr
NS (A1B)	+ 11 %	- 15 %	+14 %	+3 %	+1 %
NS (B1)	+ 11 %	- 4 %	+7 %	+7 %	+4 %
T (A1B)	+ 1,5 °C	+ 2,4 °C	+ 2,4 °C	+ 2,3 °C	+ 2,1 °C
T (B1)	+ 0,3 °C	+ 1,5 °C	+ 1,7 °C	+ 1,5 °C	+ 1,2 °C

Zur Charakterisierung der Klimaänderungen wurden die Emissionsszenarien A1B und B1 des Klimamodells ECHAM5-REMO ausgewählt (Tabelle 1). Die Modelleingangszeitreihen für Temperatur und Niederschlag wurden entsprechend der prognostizierten Klimaänderungen angepasst und sechs Simulationsszenarien (A1B und B1 jeweils nur mit einem Klimaparameter und in Kombination) entwickelt. Dabei wurden die Eingangszeitreihen mithilfe eines einfachen  $\Delta$ -

Ansatzes angepasst um den Einfluss der einzelnen Klimaparameter auf die Simulation mit dem Einzugsgebietsmodell zu untersuchen. Die Simulation wurde anschließend für die Jahre 2015 und 2016 durchgeführt. Die Simulation des Jahres 2015 diente dabei als Initialisierungsphase. Basierend auf den Ergebnissen der Szenariosimulationen wurde der Einfluss der einzelnen Klimaparameter auf das Abflussverhalten, die Stoffkonzentrationen und -frachten der Fungizide ermittelt.

Die Simulationsergebnisse für die Kombination der Klimaparameter lieferten die Erkenntnis, dass durch eine Niederschlagszunahme und einer Durchflusserhöhung insgesamt der Stoffaustrag erhöht wurde. Bei einer Temperaturerhöhung und geringerem Durchfluss wurde der Stoffaustrag reduziert. Der reduzierte Stoffaustrag bei den kombinierten Szenarien zeigte aber, eine Reduktion der Stofffracht mit einer Durchflusserhöhung. Dies deutete darauf hin, dass im Modell eine Reduktion des Stoffaustrages durch einen von der Temperatur erhöhten Abbau stattfand. Die Simulationsergebnisse zeigten dabei einen Rückgang der Konzentration von Boscalid im Jahresmittel von 15% für das kombinierte Szenario B(B1) und einen Rückgang um 20% für das kombinierte Szenario A(A1B). Die Maximalkonzentration bei Einzelereignissen zeigte bei dem Szenario B(B1) dagegen einen Zuwachs bis zu 20% und bei dem Szenario A(A1B) nur einen minimalen Zuwachs. Ein Zuwachs der Konzentration und des Stoffaustrages beim Szenario A(A1B) von Penconazol im August war bedingt durch den höheren Stoffaustrag von Einzelereignissen. Durch die längere Applikationszeit von Penconazol, wirkten sich die Einzelereignisse hier stärker auf die Durchschnittskonzentration aus als bei Boscalid. Insgesamt zeigte sich durch die Simulation eine Abnahme des Stoffaustrages mit einhergehender Zunahme der Konzentration bei Einzelereignissen.

**Tabelle 2. Jahresmittel des Durchflusses und Jahressumme der Stofffracht von Boscalid und Penconazol und die dazugehörige prozentuale Änderung zum Referenzzustand im Jahr 2016 der einzelnen Szenario Simulationen (01/2016-10/2016)**

Szenario	Q [L/s]	Boscalid [g]	Penconazol [g]
A (A1B)	+ 5 %	- 18 %	- 17 %
B (B1)	+ 13 %	- 6 %	- 7 %
NS (A1B)	+ 14 %	+ 6 %	0 %
NS (B1)	+ 18 %	+ 10 %	+ 5 %
T (A1B)	- 8 %	- 22 %	- 16 %
T (B1)	- 4 %	- 14 %	- 11 %

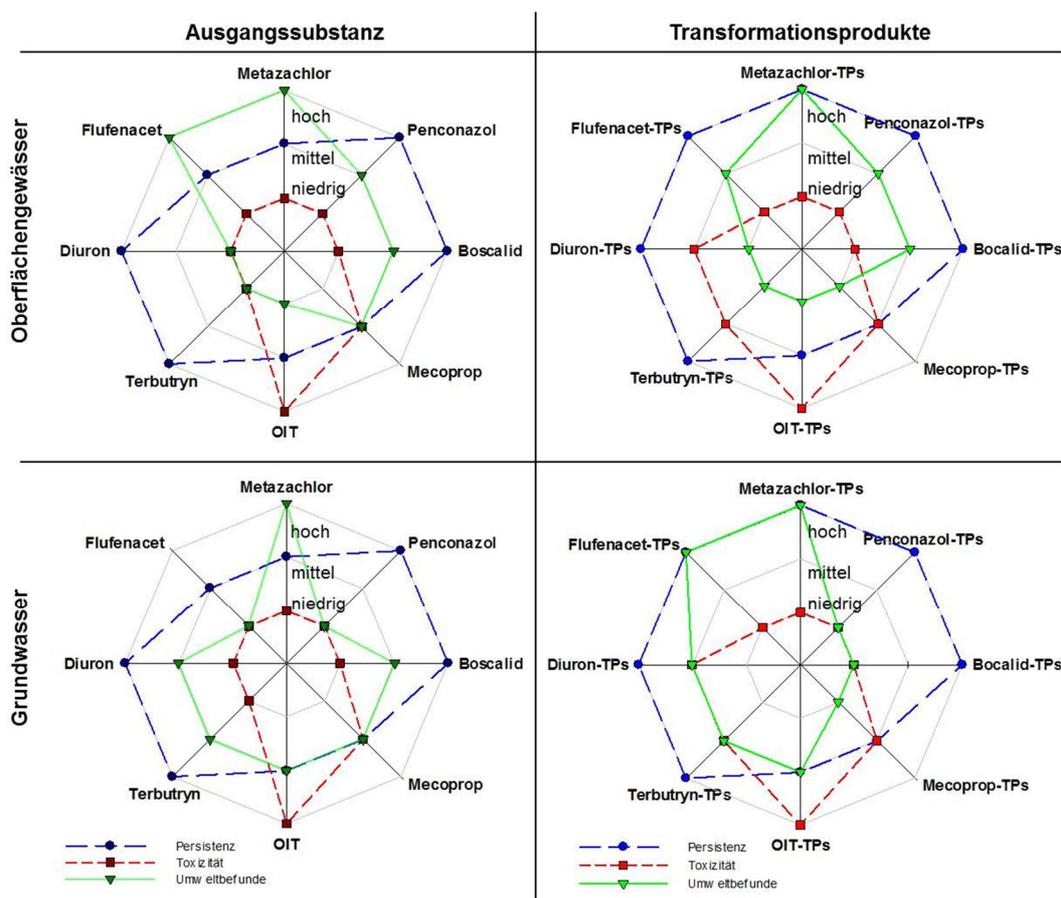
## 2.3 Nachhaltigkeit der Maßnahmen

### 2.3.1 Gefährdungsbeurteilung TP

Die Laboruntersuchungen zum Abbauverhalten der 8 Ausgangsstoffe zeigten die Bildung von 32 Photo-TP, von denen 13 TP bisher unbekannt waren. Mit Computer basierten Methoden (QSPR/QSAR) konnten die einzelnen TP orientierend bewertet werden. Die Erkenntnisse aus berechneten TP-Eigenschaften, biologischen Abbaustest und experimentellen toxikologischen Screeningtests der Photolysemischungen zeigten ein unterschiedliches Verhalten im Vergleich zu den Muttersubstanzen. So lassen z.B., die für die Mobilität und Persistenz ermittelten Stoffeigenschaften vermuten, dass von den 30 identifizierten TP 28 TP mobiler als ihre MS und 26 TP genauso persistent wie ihre Muttersubstanz sind. Die Ergebnisse zeigten außerdem, dass

die TP toxischer sein können als die Muttersubstanzen. Die Toxizität der TP ist daher nicht zu vernachlässigen und ein Risiko kann somit nicht ausgeschlossen werden. Darüber hinaus können Langzeiteffekte das Risiko steigern.

Die gewonnenen Erkenntnisse aus dem Monitoring in den MUTReWa-Untersuchungsgebieten zeigten, dass sich neben 7 bekannten in Böden gebildeten Abbauprodukten insgesamt 10 der 30 im Labor experimentell ermittelten Photo-TP in Proben aus Grundwasser und Oberflächengewässer nachweisen lassen. In Kombination mit zum Teil hohen TP-Konzentrationen (bis zu 1 µg/L) in Grund- und Oberflächenwasser lieferten die Ergebnisse zum Abbauverhalten der Muttersubstanzen, der Mobilität, Persistenz sowie Human- und Ökotoxizität der TP somit Hinweise, dass eine Gefährdung für das Trinkwasser und das Ökosystem nicht auszuschließen ist. Die Belastungen von Grund- und Oberflächenwasser mit Pestizidrückständen liegen teils oberhalb von Trinkwassergrenzwerten, Umweltqualitätsnormen (UQN) und gesundheitlicher Orientierungswerte (GOW), dies konnte für TP nicht beurteilt werden, da vergleichbare Normen derzeit fehlen. Eine Beurteilung ist aber nur möglich, wenn entsprechende Normen vorliegen.



**Abbildung 16. Einordnung der Persistenz, Anzahl der Umweltbefunde und Bakterientoxizität (Wachstums- und Leuchthemmung akut und chronisch bei *Vibrio Fischerie*) der untersuchten Pestizide (links) und ihrer TP (rechts) in Abhängigkeit des Umweltmediums (Oberflächengewässer (oben), Grundwasser (unten)).**

Die Erkenntnisse aus der Stoffbewertung verdeutlichen, dass TP eine vermehrte Aufmerksamkeit verdienen. Aufgrund der Zunahme und Vielfalt der zu berücksichtigenden Stoffe, die zum Teil nicht als Substanzen für die weitere Bewertung zur Verfügung stehen, und dem damit verbundenen steigenden Untersuchungsaufwand, sollten andere Ansätze als experimentelle Messungen verfolgt werden. Diese Umstände legen weitere Anstrengungen zur Reduktion des Eintrags von chemischen Stoffen in die Umwelt nahe.

### 2.3.2 Funktionalität und Anwendbarkeit der GBM

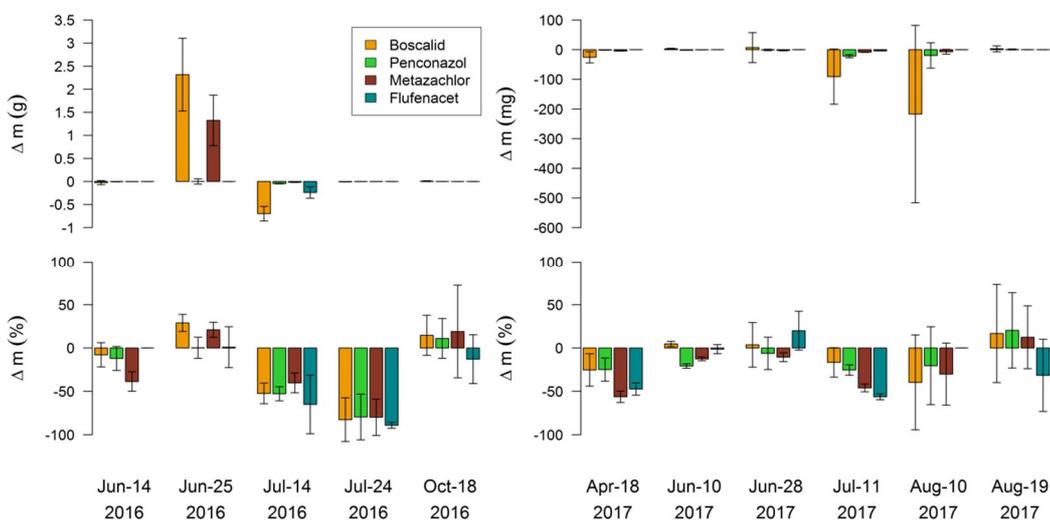
Auf Basis der bereits zuvor vorgestellten Daten erfolgte eine abschließende Bewertung der untersuchten GBM bezüglich einer Elimination eingetragener Pestizide und TP oder der möglichen Bildung von TP und damit verbundenen möglichen Gefährdung für angrenzende Gewässer.

Die *Rückhalteeffizienz von Retentionsteichen* variiert mit der abflussabhängigen Verweilzeit. Daher muss die Größe des Retentionsteiches an die des EZG angepasst sein. Er sollte so angelegt sein, dass das Wasser die längst mögliche Verweilzeit im Teich hat, die ggf. durch Barrieren erhöht werden kann. Bei dem untersuchten Retentionsteich (EZG Kielstau) handelt es sich um einen Teich, der bereits seit Jahrzehnten existiert und nicht nach hydraulischen Gesichtspunkten angelegt wurde. Legt man die Empfehlungen zur Größe von Retentionsteichen mit ca. 75 m<sup>3</sup>/ha EZG zugrunde, sollte der untersuchte Retentionsteich bei einem EZG von ca. 4 ha ein Volumen von mindestens 300 m<sup>3</sup> aufweisen. Mit seinem Volumen von 80 m<sup>3</sup> ist er nach dieser Empfehlung deutlich zu klein und kann daher keine optimale Retention gewährleisten. Daher ist bei der Anlage von Retentionsteichen zwingend auf eine an das EZG angepasste Größe zu achten, um eine bestmögliche Reinigungsleistung zu erzielen. Die Tracerergebnisse am Retentionsteich haben weiterhin gezeigt, dass ein Wasservolumen im Herbstapplikationszeitraum mit hohen Abflüssen von bis zu 2 l/s eine Aufenthaltszeit von 5 Minuten bis 52 Stunden im Retentionsteich hat. Die kurze Verweilzeit kommt dadurch zustande, dass zuerst der kürzeste Transportweg quer durch den Teich zum Tragen kommt, erst später ist der gesamte Teich in den Rückhalt involviert. Um die Verweilzeit gerade zu Beginn zu erhöhen, empfehlen sich „Strömungshindernisse“ wie z.B. Holzwände, die den direkten Weg quer durch den Retentionsteich unterbinden. Somit muss das Wasser diese Hindernisse umströmen, was zu einer längeren initialen Verweilzeit führt. Möglicherweise sind runde Retentionsteiche weniger geeignet als rechteckige, weil das gesamte Volumen erst sehr spät in den Rückhalt einbezogen wird.

Die Biozid- und TP-Analysen entlang der *urbanen Regenwasserversickerung* und im Grundwasser im Studiengebiet Freiburg konnten das Vorkommen biozider Rückstände im Oberflächenabfluss und den anschließenden Eintrag in das Grundwasser durch Muldenversickerung nachweisen. Die Ergebnisse zeigten, dass die Barrierewirkung der Bodenpassage in der Versickerungsanlage im vorliegenden Fall unzureichend war. Weiterhin wurde das untersuchte Mulden-Rigolen-System nicht als Quelle für weitere TP-Einträge in das Grundwasser ausgemacht. Als maßgebliche Emissionsquelle für die TP zeigten sich die Fassadeneinträge. Aber dennoch wurde bei einzelnen Ereignissen deutlich, dass die Anzahl der Substanzen im Rigolenwasser zunahm, was auf eine Remobilisierung der Substanzen von Bodenpartikeln (Mulde) hindeutet, die mit vorherigen Regenereignissen in das Mulden-Rigolen-System eingetragen wurden. Aufgrund der bereits im Grundwasseranstrom nachgewiesenen Biozidbelastung, insbesondere für Terbutryn als Indikator für Fassadeneinträge, und der zwar geringen aber flächenhaft aufgetretenen Othilononbelastung, kommen weitere Eintragspfade ins Grundwasser in Betracht, insbesondere die Direktversickerung von Fassaden über Kiesdrainagen entlang der Hauswand. Inwieweit weitere Eintragspfade in das Grundwasser generell eine Rolle spielen und diese Befunde verallgemeinerbar sind, wäre noch zu überprüfen. Streng genommen gelten diese Aussagen nur für das untersuchte Trennsystem in Freiburg mit den gegebenen Bedingungen vor Ort (Alter und Zustand des Mulden-Rigolen-Systems sowie saisonale Bedingungen zu den Zeiten der Probenahme). Dennoch lässt sich schlussfolgern, dass Regenwasserversickerungsanlagen generell nicht nur hinsichtlich ihrer quantitativen Wirksamkeit sondern auch hinsichtlich einer potentiellen Grundwasserkontamination durch organische Schadstoffe bewertet werden sollten. Hierzu müssen allerdings Eintragswege und -

mechanismen noch genauer untersucht und verstanden werden. Da die Effizienz solcher End-of-pipe-Maßnahmen für den Rückhalt von Spurenstoffen im Regenwasserabfluss nicht eindeutig ist, sollten Maßnahmen zur Reduktion an der Emissionsquelle erfolgen.

Die Analyseergebnisse aus dem Zulauf und Auslass des Hochwasserrückhaltebecken Eichstetten (Studiengbiet Löchernbach) zeigten, dass das *neu angelegte Feuchtlächensystem* bei Basisabfluss keine Retentionswirkung für die untersuchten PSM und TP bietet. Die Konzentrationsunterschiede an den Probenahmestellen bewegten sich für alle Stoffe im Bereich von wenigen ng/l und zeigten keine klare Systematik, weshalb eine Retentionswirkung des Feuchtlächensystems bei Basisabflussbedingungen nicht nachweisbar war. Dies wird vor allem auf die konstante Belastung mit geringen Pestizidkonzentrationen bei Basisabfluss zurückgeführt. Die TP von Metazachlor traten zwar im Vergleich zu ihrer Muttersubstanz in zehnfach höheren Konzentrationen auf, zeigten aber wie ihre Muttersubstanz keine Retention im Feuchtlächensystem. Jedoch wurde durch die vergleichsweise hohen Metazachlor-ESA- und -OA-Konzentrationen am oberen Pegel deutlich, dass sie im EZG (z.B. in der ungesättigten Bodenzone) und nicht im Feuchtlächensystem gebildet wurden. Bei Abflussereignissen zeigte das Feuchtlächensystem eine deutlich höhere Retentionswirkung auf die Pflanzenschutzmittelrückstände als bei Basisabfluss (Abbildung 17). Im Feuchtlächensystem fand bei 6 von 11 Ereignissen bei allen Substanzen eine Reduktion der Frachten statt, bei weiteren 4 von 11 zumindest für eine Einzelsubstanz. Bei den Maximalkonzentrationen fiel die Retentionsleistung noch günstiger aus (8 von 11, bzw. 3 von 11). Nur bei einem Abflussereignis wurde für Boscalid eine Konzentrationszunahme gemessen, alle anderen Proben ergaben jedoch eine deutliche Abschwächung der Pestizidstoßbelastung von im Mittel ca. 40– 50%. Die Messergebnisse zeigten, dass zeitlich variable Abflüsse und Stoffkonzentrationen zu einer unterschiedlichen aber größtenteils wirksamen Retentionsleistung des Feuchtlächensystems führten.



**Abbildung 17. Absolute und relative PSM-Massenbilanzen im Feuchtlächensystem bei Abflussereignissen 2016 (links) und 2017 (rechts)**

Das untersuchte Feuchtlächensystem zeigte grundsätzlich unterschiedliche Retentionswirkung bei Basis- und Ereignisabfluss. Zu Basisabflussbedingungen war die Retentionswirkung aller Feuchtlächentypen gering, was für alle untersuchten Pestizide und TP gleichermaßen gilt. Jedoch konnte dennoch der effizienteste Feuchtlächentyp (*ein komplett durchströmter Retentionsteich*) identifiziert werden. Bei Stoßbelastungen im Ereignisfall konnten die untersuchten Pestizide wirksamer zurückgehalten werden, allerdings war dann auch im Einzelfall deren Remobilisierung möglich. Maximalkonzentrationen wurden jedoch bis auf eine

Ausnahme wirksam durch das untersuchte Feuchtsflächensystem erniedrigt. Bei einem Abflussereignis wiesen verschiedene Tracer auf temporäre wie auch permanente Retentionsprozesse hin, die den PSM-Rückhalt im Feuchtsflächensystem steuerten. Eine Bildung von TP im System war hingegen nicht nachweisbar. So kann der Bau von Feuchtsflächen in Hinblick auf den Stoffrückhalt empfohlen werden.

## 2.4 Etablierung und Implementierung ins regionale Wassermanagement

### 2.4.1 Empfehlungen zur Umsetzung untersuchter Maßnahmen

Die **Bewertung der Zielsubstanzen und TP** verdeutlichte, dass im Falle der untersuchten Pestizide unter Umweltbedingungen aus einer eingebrachten bekannten Substanz mehrere neue und oft unbekannte TP nachgewiesen wurden. TP verdienen deshalb vermehrte Aufmerksamkeit, sie legen weitere Anstrengungen zur Reduktion des Eintrags von chemischen Stoffen in die Umwelt nahe. TP weisen meist eine höhere Polarität und Persistenz als die Muttersubstanz auf und sind damit in allen Wasserkörpern länger und in höheren Konzentrationen als diese zu finden. Aufgrund dieser erhöhten Mobilität und ihrer teilweise toxischen Wirkung kann eine Gefährdung für das Trinkwasser und das Ökosystem nicht ausgeschlossen werden. Darüber hinaus sind die Schwellenwerte zur Bewertung von Trinkwasser, Grundwasser sowie die Gefährdungsbeurteilung durch TP im Rahmen der PSM-Zulassung entweder nicht einheitlich oder nicht vorhanden. Eine Vereinheitlichung von Schwellen- und Grenzwerten für die Bewertung von Grundwasser, Oberflächenwasser und Trinkwasser sowie bei der Zulassung von PSM und Bioziden sind daher erforderlich. TP-Eigenschaften und -Befunde erfordern eine Anpassung in der Risikobewertung im Rahmen der Zulassung von Pestiziden.

Trotz des hier gezeigten innovativen Ansatzes bleibt eine grundsätzliche Problematik der TP: Es ist ungeklärt, ob alle analytisch erfasst werden konnten, auch wurden nur einige wenige Toxizitätspunkte gemessen bzw. berechnet. Die Vielzahl der neuen TP, die aus einzelnen Ausgangssubstanzen gebildet werden und bei denen es sich in der Regel um neue Stoffe handelt, müssten für weitere Untersuchungen erst synthetisiert werden. Aber selbst wenn alle TP analysiert werden könnten und als Einzelstoffe zur Verfügung stünden, würden die Forschung bzgl. der Risikobewertung schnell an ihre zeitlichen und finanziellen Grenzen stoßen: eine Vielfalt an Muttersubstanzen, die sich laufend hinsichtlich Menge und Art ändern können, bilden je nach Bildungsbedingungen eine Vielzahl an TP, die in einer großen Zahl humantoxikologischer und ökotoxikologischer Tests untersucht werden müssen. Die Identifizierung und Bewertung aller TP, im Sinne einer von der Spurenstoffstrategie des Bundes empfohlenen Festlegung auf relevante Spurenstoffe, ist de facto eine unlösbare Aufgabe. Daher sollte als alternativer Ansatz zum Messen und Bewerten der Fokus auf Maßnahmen an der Quelle gelegt werden und *es sollten vermehrt Stoffe zum Einsatz kommen, die besser abbaubar sind und keine bedenklichen TPs als Zwischenstufe bilden und stattdessen direkt mineralisiert werden.*

**Grund- und Oberflächengewässer im Studiengebiet Kielstau** sind von PSM-Einträgen und insbesondere durch hohe Konzentrationen der TP betroffen. Für eine Bewertung dieser TPs in Oberflächengewässern, müssen zunächst UQN geschaffen werden. Im Bereich der Grundwasserüberwachung und -bewertung müssen UQN harmonisiert werden. Das zeitlich hoch aufgelöste Grundwassermonitoring in monatlichen Intervallen hat die hohe Dynamik von Konzentrationen der untersuchten PSM-Wirkstoffe und TP offengelegt. Basierend auf den vorliegenden Messdaten ist zu überlegen, inwieweit das Konzept der regulären Grundwasserprobenahme in der Praxis angepasst werden muss, um Höchstkonzentrationen

von Stoffen sicher zu erfassen.

Die Messkampagnen in den *Söllen* leisten durch ihre Datenerhebung zur Belastungssituation einen wichtigen Beitrag zum NAP. Geeignete Schutzmaßnahmen sind u.a. Randverwallungen, die schon durch die Bodenbearbeitung entstehen, und dauerhaft bewachsene Gewässerrandstreifen mit Gehölzen. Einträge über Zwischenabfluss/oberflächennahes Grundwasser und deren Relevanz sind bislang wenig bekannt und bedürfen dringend der Aufklärung, um geeignete GBM entwickeln zu können. Daher wäre generell die Reduzierung der Applikationsfrequenz für Wirkstoffe durch Aufweitung der Fruchtfolge und alternierenden Einsatz von Wirkstoffalternativen zu empfehlen.

Bei Basisabfluss kann die Verweilzeit von Drainagewasser und darin gelösten PSM in einem *Retentionsteich* verlängert werden. Daher sollte belastetes Drainagewasser über End-of-Pipe-Maßnahmen wie z.B. Retentionsteiche und nicht direkt in natürliche Gewässer eingeleitet werden. Retentionsteiche sollten dementsprechend an ihr EZG angepasst sein und lange Verweilzeiten ermöglichen. Ein zeitlich möglichst hochaufgelöstes Monitoring zur Bewertung der Effizienz von Retentionsteichen wäre hier zu empfehlen.

Die erfolgreiche Aufrechterhaltung der entwickelten Kommunikationsstrukturen in Form des implementierten *Praxis- und Expertenrats* Kielstau gilt weiterhin als Praxisbeispiel. Das gewählte Vorgehen zur Implementierung und Aufrechterhaltung beschreibt dabei, wie konstruktive Diskussionsstrukturen trotz vielfältiger und gegensätzlicher Interessen der unterschiedlichen Teilnehmer aufgebaut und zur ergebnisorientierten Diskussion genutzt werden können. Für den Berichtszeitraum konnte mit den Teilnehmern des Praxis- und Expertenrats aus dem Untersuchungsgebiet die Ableitung von Maßnahmen und deren Evaluierung hinsichtlich der Praxistauglichkeit vorgenommen werden.

Die Kernergebnisse aus der Untersuchung eines möglichen Eintrags von bioziden Wirkstoffen in das Grundwasser über **urbane Regenwasserversickerung (Studiengebiet Stadt Freiburg)** zeigen, dass im Oberflächenabfluss von urbanen Gebieten generell mit Biozidrückständen aus Fassadenauswaschung zu rechnen ist, unabhängig von Alter oder Nutzungsart. Biozide und ihre TP sollten daher bei der stofflichen Bewertung von Niederschlagsabflüssen und bei deren Bewirtschaftung berücksichtigt werden. Grenzwerte für verschiedene Biozide und TP oder aber ein effektiver Summenparameter sollten eingeführt werden. Mit einem Grundwassereintrag biozider Wirkstoffe und TP durch Maßnahmen zur Regenwasserversickerung muss gerechnet werden. Dies sollte als Aspekt bei der Prüfung und Zertifizierung von Regenwasserversickerungsanlagen (dezentral und zentral) eingeführt werden. Neben Mulden-Rigolen-Systemen sind noch weitere Eintragspfade (z.B. die Direktversickerung über Kiesdrainagen) in Stadtgebieten zu quantifizieren und zu bewerten. Der flächenhafte, langfristige Grundwassereintrag von bioziden Wirkstoffen aus Stadtgebieten sollte abgeschätzt werden.

Die Filter- und Barrierewirkung der Bodenpassage hinsichtlich biozider Wirkstoffe sollte bei Versickerungsanlagen regelmäßig überprüft und seitens des technischen Regelwerkes bzw. landesweiter Vorgaben verbessert werden. Bei älteren Versickerungsmulden ist von einem erhöhten Gefährdungsrisiko für das Grundwasser auszugehen. Dies ist bei der Anwendung von Biozidprodukten im EZG bestehender Versickerungsanlagen, z. B. bei Sanierungen und Stadtentwicklungsmaßnahmen, zu berücksichtigen.

Im Abfluss von Gründächern wurden ebenfalls biozide Wirkstoffe nachgewiesen. Die direkte Versickerung von Abfluss aus Gründächern ohne Vorbehandlung sollte daher ebenso vermieden werden.

Obwohl die Hauptauswaschung in den ersten Jahren nach dem Aufbringen erfolgt, können auch alte Fassaden Quellen von bioziden Wirkstoffen und deren TP sein. Da viele Fassadenabflüsse nicht an die Niederschlagsentwässerung angeschlossen sind, sind hier vor allem Maßnahmen zur Biozidvermeidung an der Quelle zielführend. Maßnahmen zur Reduktion des Biozideinsatzes sind an der Quelle am effizientesten. Diese sind z.B. in Merkblättern des Umweltbundesamts zusammengefasst. Zusätzlich sollte eine Verschärfung der Produktzulassung für Bauprodukte in Erwägung gezogen werden, in welcher auch das Biozid-Auswaschungsverhalten und die ökotoxikologischen Auswirkungen geprüft werden.

Alle beteiligten Akteure (z. B. Stadtplaner, Handwerksbetriebe, Architekten, Baustoffhandel, Behörden) sollten im Rahmen verbindlicher Weiterbildungen für das Thema sensibilisiert und über Alternativen informiert werden.

Die **Kernergebnisse aus dem Studiengebiet Löchernbach (geprägt durch Weinanbau)** zeigten, dass der Hauptaustrag von PSM während der Regenereignissen stattfand, während TP auch im Basisabfluss über längeren Zeitraum nach Applikation der Muttersubstanzen in erhöhten Konzentrationen nachweisbar waren. Ein umfassendes Monitoring von kleinen landwirtschaftlich geprägten EZG im Mittelgebirgsraum muss sowohl Muttersubstanzen als auch TP beinhalten und auf Ereignis- und Basisabflussbedingungen ausgerichtet sein. Bei Ereignissen empfiehlt sich eine abflussgesteuerte Punktbeprobung im Applikationszeitraum, um Maximalkonzentrationen abzubilden. Bei Basisabflussbedingungen wird eine monatliche Stichtagsbeprobung empfohlen.

Asphalтиerte Straßen mit direkter Entwässerung waren für den PSM-Hauptaustrag verantwortlich. Im reliefierten Mittelgebirgsraum sollte das Wegenetz möglichst gering versiegelt sein und seine Entwässerung nicht direkt in Oberflächengewässer erfolgen. Die PSM-Belastung des Wegenetzes durch Erosion oder Abdrift sollte durch geeignete Maßnahmen (z.B. Randstreifen) möglichst gering gehalten werden.

Verschiedene Analysewerkzeuge (Monitoring bei verschiedenen Abflussverhältnissen, hydrologische Tracer und prozessbasierte Stofftransportmodellierung) konnten die Wirkungsweise von Feuchtfächen bei der Retention von Pestiziden darstellen und aufzeigen, dass der Einsatz von Feuchtfächen als End-of-Pipe-Maßnahme zu einer Reduzierung von Pestizideinträgen in angrenzende Gewässer führen kann. Dabei ermöglichten insbesondere Szenarien die Identifikation des wirkungsvollsten Feuchtfächentyps: ein Retentionsteich mit offener Wasserfläche. Die Akzeptanz von Feuchtfächen als Maßnahme zum Rückhalt und Abbau vom PSM ist bei Akteuren der Land- und Wasserwirtschaft vor allem dann hoch, wenn z.B. existierende Hochwasserrückhaltebecken entsprechend umgestaltet werden und somit kein zusätzlicher Bedarf an Fläche vorliegt.

Die Dokumentation zur PSM-Ausbringung und verwendeten Menge ist für Behörden/Forschungseinrichtungen schwer zugänglich. Daher wäre eine einheitliche bundesweite Meldepflicht zur flächengenauen Erfassung von PSM-Einsatz zum Aufbau einer bundesweiten PSM-Datenbank, die für wissenschaftliche und behördliche Auswertungen (online) zur Verfügung steht sehr empfehlenswert.

Auswirkungen des PSM-Einsatzes auf die Umwelt sowie wissenschaftliche Fakten zur PSM-Mobilisierung sind nur einem begrenzten Kreis von Anwendern bekannt. Dieses Projekt konnte zeigen, dass u.a. gezielte Infoveranstaltungen eine Reduktion der ausgebrachten Mittel bewirken kann. Damit wurden der Bedarf und die Notwendigkeit einer regelmäßigen Aufklärung der Anwender von PSM über Umweltauswirkungen im Rahmen der Ausbildung, Fortbildung und landwirtschaftlichen Beratung aufgezeigt.

## 2.4.2 WEB-basierte Anwendung im Stadtbereich

Als Schnittstelle zur Praxis wurde ein innovatives Web-Modell (FReWaB-PLUS) zur einfachen Simulation von Wassermengen und Stofffrachten erstellt und im EZG einer beprobten Versickerungsmulde in Freiburg getestet.

Zur Abgrenzung der tatsächlichen E für die Probenahmepunkte (siehe auch 2.1.3) sowie die Aktualisierung der Flächennutzungsdaten im Modellgebiet wurden zunächst mehrere Drohnenbefliegungen durchgeführt. Neben klassischen Bildflügen, die zur Erstellung von Orthophotos und darauf basierender Kartierung der Flächennutzung dienen, wurden auch zwei Befliegungen mit einer Thermalkamera durchgeführt. Mit Hilfe der Daten wurde überprüft, inwiefern sich die im Untersuchungsgebiet vorhandenen Gründächer in ihrem thermalen Signal unterscheiden und ob diese Daten im Vergleich zur optischen Abgrenzung weiterführende Aussagen erlauben. Weiterhin wurden die gewonnenen Daten aus dem Fassaden-Berechnungsversuch als wichtige Inputdaten für das Web-Modell FReWaB-Plus verwendet. Ein weiterer wichtiger Punkt war für das Modellgebiet die konkrete Erfassung von einzelnen Fassaden und der Überprüfung, ob diese an die RVA angeschlossen sind oder nicht. Zur Implementierung in der Stadt Freiburg wurden zusätzliche Geodaten für den geplanten neuen Stadtteil Dietenbach beschafft und in die Geodatenbank integriert.

Für das Modellgebiet wurde ein 17-jähriger Zeitraum modelliert und der Gesamtaustrag von allen drei Bioziden basierend auf Literaturwerten aus Laborstudien berechnet. Vor allem für Terbutryn konnten plausible Ergebnisse erreicht werden, da das Modell die bei den Beprobungen nachgewiesenen und auch nach langer Expositionszeit noch nachweislich vorhandenen Biozidausträge in einer plausiblen Größenordnung darstellt. FReWaB-PLUS läuft ohne Installationsaufwand direkt im Webbrowser und kann dank seiner Anwenderfreundlichkeit sehr einfach von Stadtplanern und Behörden eingesetzt werden. Als Niederschlagsinput können DWD-Stationen aus ganz Deutschland gewählt werden, wodurch FReWaB-PLUS verschiedene Niederschlagscharakteristiken abbilden kann und deutschlandweit einsetzbar ist.

FReWaB-PLUS wurde bereits erfolgreich in der Stadtplanung, u.a. der Planung des neuen Stadtteils Dietenbach (Freiburg) eingesetzt, um den zu erwartenden Biozidaustrag abzuschätzen und um zu überprüfen, ob eine dezentrale oder semizentrale Regenwasserversickerung geeignet ist.

Mit dem in MUTReWa entwickelten Modell FReWaB-Plus steht unter [www.biozidauswaschung.de](http://www.biozidauswaschung.de) ein einfaches und kostenloses Webmodell zur Simulation von Wassermengen und Stofffrachten zur Verfügung.

## 2.4.3 Implementierung und Begleitung der Maßnahmen im Gesamt-EZG

Eine Übertragung des Konzepts eines **Praxis- und Expertenrats Kielstau** auf andere Regionen Schleswig-Holsteins hängt, auf Grund des hohen Arbeitsaufwands, maßgeblich davon ab, ob zukünftig über die Projektlaufzeit hinaus weiteres bzw. zusätzliches Personal zur Verfügung gestellt werden kann. Gespräche während des abgehaltenen Praxis- und Expertenrats lassen auf ein geringes Interesse seitens lokaler Akteure (z.B. Wasser- und Bodenverbände) schließen, die Aufgaben zukünftig zu übernehmen und weiterzuführen. Dies hängt vor allem damit zusammen, dass auf die lokalen Akteure zusätzlicher Arbeitsaufwand zukommen würde, welcher nur schwer im Rahmen von Ehrenämtern geleistet werden kann. Dennoch wurde auf besonderem Wunsch der Praxispartner zum Abschluss des Projekts der Versuch unternommen, eine Fortführung zu erwirken oder zumindest die aufgebaute Diskussion in anderweitigen Versammlungsrunden aufrecht zu erhalten.

Die im Rahmen des Praxis- und Expertenrats Kielstau erfolgten Diskussionen zu möglichen Maßnahmen zum Schutz von Oberflächengewässern und des Grundwassers zeigten, dass deutliche Interessenkonflikte zwischen Wasserwirtschaft, Umwelt- und Naturschutz und der Landwirtschaft bestehen. Mögliche Maßnahmen wären ein geringerer Einsatz von Pflanzenschutzmitteln durch Aufweitung von Fruchtfolgen, die Einrichtung von Randstreifen sowie Randverwallungen an den Oberflächengewässern. Einer Umsetzung dieser Maßnahmen standen erhebliche Vorbehalte seitens der Praxis entgegen. Diese Vorbehalte wurden durch eine gegenwärtig fehlende rechtliche Absicherung begründet, die eine freie Bewirtschaftung von bepflanzten Randstreifen zukünftig garantiert. Bei einer rechtlichen Absicherung wurde von den Landwirten die grundsätzliche Bereitschaft zur freiwilligen Umsetzung von bewachsenen Randstreifen und Randverwallungen signalisiert. Aus Sicht der Landwirte ist es wünschenswert, solche Themen gemeinsam im Dialog weiter zu entwickeln.

Die Umsetzung von eintragsreduzierenden Maßnahmen im Untersuchungsgebiet Kielstau zum Schutz der Oberflächengewässer und des Grundwassers vor PSM und deren TP gestaltete sich schwierig, da der flächenhafte Eintrag über Entwässerungssysteme und der Eintrag in das Grundwasser nur über das Flächenmanagement (z.B. aufgeweitete Fruchtfolge) beeinflusst werden könnte. In Diskussionsrunden mit dem Praxis- und Expertenrats Kielstau zeigt sich jedoch, dass Maßnahmen in der Fläche auf Grund betriebswirtschaftlicher Nachteile eine äußerst geringe Akzeptanz haben. In für den Oberflächenabfluss besonders sensiblen Bereichen könnten verschiedene Akteure (Wasserbewirtschaftungs- und Bodenverbände, Naturschutzvereine, Landesbehörden und Landwirte) durch Flächenkauf oder Förderprogramme einen Gewässerrandstreifen aufkaufen bzw. gegen Flächen tauschen und einen dauerhaft bewachsenen, ökologisch wertvollen und Einträge minimierenden Schutzstreifen anlegen.

Eine weiträumige Implementierung in das regionale Wassermanagement innerhalb der Projektlaufzeit konnte nicht erreicht werden. Erfreulicherweise konnte während des Projekts aber eine einzelne Schutzmaßnahme (Randverwallung) auch ohne vorherigen Effizienznachweis umgesetzt werden, deren Schutzwirkung von den Projektpartnern nachträglich bewertet wurde. Weil die geplante Diskussion und Identifizierung von Maßnahmen eine ausreichende Basis an Messdaten benötigt, konnte eine Maßnahmenimplementierung im Rahmen der Projektlaufzeit noch nicht erfolgen.

In der **Stadt Freiburg** wurden MUTReWa-Ergebnisse vor allem bei Hinweisen und Festsetzungen in der Bauleitplanung und der Planung des neuen Stadtteils Dietenbach umgesetzt. Das Regenwasser wird hier nun semizentral drei Versickerungsmulden zugeführt und die Versickerung von Gründachabflüssen ohne Regenwasserbehandlung untersagt. Auch liegt den Stadtplanern und dem Umweltschutzamt nun eine FReWaB-PLUS-Risikoabschätzung der zu erwartenden Biozidfracht vor. Die unter Kapitel 2.4.2 benannten Inhalte bilden auch die Grundlage für die bundesweite Implementierung des FReWaB-PLUS Modells. Das Modell und der zugehörige Internetauftritt können auf Basis der Ergebnisse in Freiburg für eine bundesweite Anwendung angepasst werden.

Basierend auf den Befunden von Bioziden und TP in urbanen Oberflächengewässern und Grundwasser der Stadt Freiburg wurden für die Regenwasserversickerung im urbanen Gebiet aus einem Katalog an potentiellen Maßnahmen, diejenigen herausgearbeitet und konkretisiert, die kurz- bis mittelfristig von der Stadt Freiburg als machbar erachtet wurden, um eine zeitnahe Umsetzung der Reduzierung des Biozideintrages ins Grundwasser sicherzustellen: Informationen und Beratung bereitstellen/Öffentlichkeitsarbeit; Vorbildwirkung bei eigenen kommunalen Bauten; „Hinweise/Empfehlungen“ in Vorgaben/Genehmigungen; „Hinweise bis Forderungen“ bei städtischen Förderprogrammen festlegen; Finanzielle Anreize schaffen. Einige

dieser Maßnahmen wurden 2017 bereits umgesetzt (Informationen bereitstellen, Erarbeitung von Informationsmaterialien, Anpassung städt. Förderprogramme, Hinweistexte in der Bauleitplanung). Hierzu zählt auch die schon erwähnte Einbindung von kurzen, zielgerichteten Informationen zur Biozidvermeidung an Fassaden auf der eigenen Webseite im Internetauftritt der Stadt Freiburg: "Die Fassade kann auch ohne Biozide -Biozide an Fassaden vermeiden" <https://www.freiburg.de/pb/,Lde/1138061.html> Hier werden über die Projektlaufzeit hinaus Hinweise zur Vermeidung zum Biozideinsatz an Fassaden und zum Projekt MUTReWa gegeben.

Die Akzeptanz von **Feuchtf Flächen als Maßnahme zum Rückhalt und Abbau** vom PSM ist bei Akteuren der Land- und Wasserwirtschaft vor allem dann hoch, wenn z.B. existierende Hochwasserrückhaltebecken entsprechend umgestaltet werden und somit kein zusätzlicher Bedarf an Fläche vorliegt. Im Einzugsgebiet Mühlbach wurde als Versuchsfläche ein Hochwasserrückhaltebecken (HRB) in der Gemeinde Eichstetten ausgewählt und exemplarisch im Projektverlauf der Bachlauf des Löchernbach und das zugehörige HRB umgestaltet. Die ausgewählte Versuchsfläche (HRB) wurde mit einer neuen Monitoringstation versehen und eine doppelte Radar-Pegelmessung zur genauen Erfassung des Wasserstands ober- und unterhalb des Messwehres wurde installiert.

Unmittelbar vor Beginn der Spritzmittelsaison in 2017 wurden im Rahmen einer verpflichtenden Fortbildung ca. 150 Winzer aus dem Studiengebiet über die hohen PSM-Konzentrationen vor allem von Boscalid und Metazachlor, sowie über deren Hauptaustragswege informiert. Im Jahr 2017 lagen die Maximalkonzentrationen im Löchernbach dann deutlich unter den Vorjahreswerten (Boscalid: Faktor 5, Penconazol: Faktor 2, Metazachlor: Faktor 25), was auf eine günstigere Niederschlagsverteilung aber auch auf einen bewussteren PSM-Einsatz zurückzuführen war und damit auf die Wirksamkeit der Kommunikationsmaßnahme hinwies.

Am Beispiel des EZG Löchernbach und der Gemeinde Eichstetten zeigte sich somit, dass eine Kombination von Maßnahmen (wie der Kommunikation von aktuellen wissenschaftlichen Erkenntnissen und entsprechenden Empfehlungen sowie der Einsatz von Feuchtf Flächen als End-of-Pipe-Maßnahme) zu einer deutlichen Reduzierung von Pflanzenschutzmitteleinträgen in angrenzende Gewässer führen kann. Verschiedene Analysewerkzeuge (Monitoring bei verschiedenen Abflussverhältnissen, hydrologische Tracer und prozessbasierte Stofftransportmodellierung) konnten dabei dominante Prozesse darstellen und ermöglichten auf diese Weise die Implementierung nachhaltiger Maßnahmen. So wurde vom MUTReWa-Praxispartner (Gemeinde Eichstetten) eine weitere permanent durchströmte Feuchtf Fläche im Hochwasserrückhaltebecken Glückental, 800 nordöstlich des beschriebenen Feuchtf Flächensystems, unter Einbeziehung der Projektergebnisse angelegt.

### **3. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans**

Das neue Wissen zu Stoffeigenschaften und Verbleib in der aquatischen Umwelt der untersuchten Pestizide, ihrer bekannten und vor allem neuen TP, zeigt dass TP eine vermehrte Aufmerksamkeit verdienen und mit den zur Verfügung gestellten Daten nun weitergehende Analysen und Bewertungen möglicher Risiken für Trinkwasserressourcen und die Umwelt ermöglicht werden. Somit liefern diese Ergebnisse einen Beitrag zur Forderung der „Spurenstoffstrategie des Bundes“, die eine Festlegung relevanter Spurenstoffe einschließlich der dazu notwendigen Vorgehensweise empfiehlt. Die Festlegung relevanter Spurenstoffe dient der Orientierung und Fokussierung sowie dem Monitoring und setzt einen Rahmen für die Spurenstoffstrategie des Bundes. Aber auch die Erkenntnisse aus den Untersuchungen zu

Stoffausträgen und Eintragspfaden in die aquatische Umwelt und somit der verbesserten Einschätzung von Emissionspotenzialen kann zu einer Anpassung von Monitoringprogrammen und der Entwicklung wie auch Vereinheitlichung von Schwellen- und Grenzwerten für die Bewertung von Grundwasser, Oberflächenwasser und Trinkwasser maßgeblich beitragen.

Bereits im Laufe der Projektarbeiten wurden die Erkenntnisse aus der Stoffbewertung, den positiven TP- Befunde und EZG-Modellierungen mit dem Umweltbundesamt (UBA) Fachgebiet IV 1.3 Pflanzenschutzmittel aktiv ausgetauscht und diskutiert. Auf diesem Wege gingen bereits die aktuellsten wissenschaftlichen Ergebnisse zu neuen TP und neuen Daten zu TP-Eigenschaften in eine Anpassung der Risikobewertung im Rahmen der Zulassung von PSM ein und werden zukünftig in der Regulation Beachtung finden.

Die auf monatlicher Probenahme basierenden Erkenntnisse über den Stoffeintrag in das Grundwasser wurden ebenfalls mit dem UBA und weiteren Landesbehörden geteilt. MUTReWa konnte zeigen, dass der Zeitpunkt der Grundwasser Probenahme für die nachgewiesene Konzentration der Pflanzenschutzmittelwirkstoff- und TP-Befunde auf Grund von jahreszeitlicher Dynamik der Konzentration entscheidend war. Die Ergebnisse werden daher zukünftig Berücksichtigung bei der Planung des chemischen Monitorings des Landesamts Schleswig-Holstein finden und zu einer Erweiterung der Liste führen, dessen Stoffe in der Laboranalyse der Grundwasserproben betrachtet werden.

Auch die Ergebnisse aus den Untersuchungen zum Biozid- und TP-Austrag aus Fassaden und deren Eintrag in urbane Gewässer wurden schon frühzeitig mit dem UBA Fachgebiet IV 1.2 „Biozide“ (Exposition, Abbau, Risikominderung, Gesamtbewertung Materialschutz) ausgetauscht. MUTReWa lieferte hier erste belastbare Daten, die im Frühjahr 2017 in der Zeitschrift Korrespondenz Wasserwirtschaft veröffentlicht wurden. So wurde MUTReWa eingeladen, am 16.11.2017 im Rahmen eines UBA/BMUB-Fachgespräch zu Bioziden in Berlin zur Schaffung der Wissensgrundlage über die Belastung der Umwelt mit Bioziden beizutragen und eine Basis für die nachfolgende Diskussion zur Umsetzung von Empfehlungen des Umweltbundesamtes auf Länderebene zu schaffen. Anwesend waren dabei hochrangige Fachvertreter aus allen Bundesländern. Es zeigte sich, dass der Grundwassereintrag von bioziden Wirkstoffen aus Stadtgebieten bislang noch zu wenig Berücksichtigung fand, weswegen die relevanten Empfehlungen des Umweltbundesamtes diesbezüglich ergänzt werden. Über diese Kooperation konnten bereits weitere, insbesondere an Biozid-TP interessierte Akteure aus der Industrie, welche u.a. biozidhaltige Farben und Putze herstellen, über die neuesten Erkenntnisse informiert werden. Da neben technologischen Maßnahmen als „End-of-Pipe“-Maßnahmen aber vor allem vermehrt Stoffe zum Einsatz kommen sollten, die besser abbaubar sind und keine bedenklichen TP bilden, kann dieser Wissenstransfer bereits die weitere Entwicklung von chemischen Stoffen und Materialien, die zur Substitution konventioneller Biozide geeignet sind, beitragen.

Diese erweiterten Kenntnisse über die Entstehung und den Verbleib von TP spielen auch für Trinkwasserversorger eine große Rolle. Die gewonnen Ergebnisse bei der Untersuchung zum Stoffverhalten der ausgewählten Biozide und PSM sowie die hierbei eingesetzten experimentellen Schnellverfahren (u.a. die Verwendung von Abbautest und toxikologischen Screeningtests), insbesondere auch der Einsatz von *in-silico*-Methoden zur Bewertung noch unbekannter Moleküle oder TP mit unbekanntem Eigenschaften, werden als kostengünstiger Ansatz zur schnellen Bewertung von Wasserinhaltsstoffen zunehmend bei Trinkwasserversorgern zum Einsatz kommen. In Zusammenarbeit mit den assoziierten Partnern Badenova AG, Landesamt für soziale Dienste Schleswig-Holstein und Zweckverband

Landeswasserversorgung Langenau, Baden-Württemberg wurde der Bedarf an Know-how und entsprechender Methodenanwendung für die Trinkwasserbewertung verdeutlicht.

Die Untersuchung der Sölle im Studiengebiet Kielstau erfolgte in einem sehr begrenzten Umfang und lieferte trotzdem wesentliche Daten zur PSM-Belastung von stehenden Kleingewässern, die auch weiterhin durch jedes Monitoringraster fallen. Allerdings stehen einer landesweiten Überwachung von Kleingewässern fehlende finanzielle und personelle Ressourcen entgegen. Die im Rahmen des MUTReWa Projekt erhobenen Daten und Erkenntnisse wurden über die Einbindung in den wissenschaftlichen Beirat des UBA Projektes „Kleingewässermonitoring“ parallel zur Projektlaufzeit kommuniziert. Hier wurde deutlich, dass auch bei diesem Projekt die Messkampagnen aus o.g. Gründen auf fließende Kleingewässer beschränkt wurden und MUTReWa somit einen wesentlichen Beitrag zu Stillgewässern wie Sölle lieferte. Hieraus ergab sich eine fortlaufende Kooperation mit dem Julius Kühn-Institut, in der im Frühjahr 2018 über 12 Wochen aus fünf Söllen wöchentliche Schöpfproben mit einer multi-target Analyse untersucht wurden.

MUTReWa hat mit dem Modellwerkzeug ZIN-AgriTra weltweit erstmalig ein EZG-Modell zur Simulation des Stoffaustrags von Herbiziden, Fungiziden und ihrer TP bereitgestellt. Das darauf aufbauende neue Löchernbach EZG-Modell wird als wissenschaftliches Werkzeug aber auch zum Zwecke der Visualisierung und Kommunikation zur Verfügung stehen und wird im Bereich der Lehre Eingang finden. Das neu gewonnene Wissen sowie ZIN-AgriTra selbst können auch auf andere landwirtschaftliche Einzugsgebiete Anwendung finden. Derzeit werden die Erkenntnisse zum PSM-Austrag und -Verbleib in Oberflächengewässern zur Bestimmung von Beitragsflächen und möglichen Austragspfaden auch in landwirtschaftlich genutzte Einzugsgebiete außerhalb des Studiengebietes übertragen. In Kooperation mit dem Niedersächsischen Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN), der Landwirtschaftskammer Niedersachsen und der Behörde für Umwelt und Energie der Stadt Hamburg gehen diese Ergebnisse in die Untersuchung und Bewertung von PSM Rückständen in Oberflächengewässern des Untersuchungsgebiets „Altes Land“ direkt mit ein.

MUTReWa konnte die Wirkungsweise von Feuchtfächen bei der Retention von Pestiziden darstellen und aufzeigen, dass der Einsatz von Feuchtfächen als End-of-Pipe-Maßnahme zu einer Reduzierung von Pestizideinträgen in angrenzende Gewässer führen kann. Dabei ermöglichten insbesondere Szenarien die Identifikation des wirkungsvollsten Feuchtfächentyps: ein Retentionsteich mit offener Wasserfläche. Die Akzeptanz von Feuchtfächen als Maßnahme zum Rückhalt und Abbau vom PSM ist bei Akteuren der Land- und Wasserwirtschaft vor allem dann hoch, wenn z.B. existierende Hochwasserrückhaltebecken entsprechend umgestaltet werden und somit kein zusätzlicher Bedarf an Fläche vorliegt. Grundsätzlich müssen die Kommunen in bestehenden Becken regelmäßige Unterhaltungsmaßnahmen durchführen (z.B. das Ausbaggern von Sediment oder das Entfernen von Vegetation), um deren Funktionsfähigkeit aufrecht zu erhalten. Gerade diese Unterhaltungsmaßnahmen können in vielen Fällen dazu dienen, Feuchtfächen zu schaffen und so Retentionsraum nicht nur für Hochwässer, sondern auch für Pflanzenschutzmittel zu erzeugen. Dadurch entstehen nur geringe zusätzliche Kosten. Hochwasserrückhaltebecken werden dabei ökologisch aufgewertet und können neue Funktionen (z.B. als Naherholungsraum) erfüllen. Grundsätzlich ist die landwirtschaftliche Nutzung innerhalb von HRB eingeschränkt, weswegen sie eigentlich prädestiniert für die Anlagen von Feuchtfächen sind. Im Sinne der deutschen Naturgesetzgebung kann die ökologische Aufwertung von Hochwasserrückhaltebecken in vielen Fällen auch als Kompensationsmaßnahme für Beeinträchtigungen durch Baumaßnahmen herangezogen werden. Dies macht Feuchtfächen in Hochwasserrückhaltebecken auch finanziell für Kommunen interessant.

Die chemischen Analysen der Umweltproben aus der Stadt Freiburg, insbesondere die Befunde von Bioziden und TP in urbanen Oberflächengewässern und Grundwasser, lieferten neueste Erkenntnisse zum Stoffaustrag aus Fassaden und Gründächern sowie deren Verbleib in der aquatischen Umwelt. Auf Basis dieser Erkenntnisse setzte die Stadt Freiburg bereits erste Maßnahmen um, wie z.B. eine Informationsplattform auf der Webseite der Stadt Freiburg zum Thema „Die Fassade kann auch ohne Biozide“, oder das Einbringen von Hinweisen/Empfehlungen in Vorgaben/Genehmigungen der Stadtverwaltung sowie eine zusätzliche wirtschaftliche Förderung von biozidfreien Wärmedämmungen. Darüber hinaus wurde im Zuge der Planung eines neuen Stadtteils und neuer Regenwasserversickerungssystemen von dezentralen Lösungen hin zu besser kontrollierbaren und wartungsfreundlichen semizentralen Systemen abgewichen. Hier lieferte das MUTReWa weitere belastbare Daten, die direkt umsetzbar sind. So können z.B. Versickerungsanlagen mit wirksameren Filtermaterialien ausgestattet werden. Zusätzlich sollte nicht kontrollierbare Versickerung ohne wirksame Filterschicht (z.B. mittels Kiesdrainage an kontaminierten Fassadenflächen) möglichst vermieden werden. Einzelne Aspekte können grundsätzlich in die Gesetzgebung zur Auslegung aber auch in das Portfolio von Fachfirmen zur Planung von Regenwasserversickerungsanlagen eingehen, was letzteren einen Vorteil zu nationalen und internationalen Wettbewerbern verschafft.

Die wissenschaftlichen Ergebnisse aber auch der umgesetzte Wissenstransfer und erste Implementierung von Maßnahmen der Stadt Freiburg gehen derzeit und zukünftig in weitere Kooperationen mit der Stadt Lüneburg und der Stadt Hamburg ein. Im Rahmen studentischer Forschungsprojekte wurde bereits ein Transfer der Erkenntnisse auf vorliegende Randbedingungen in Lüneburg vollzogen, um die Belastung von Niederschlagsabflüssen und Zuläufen von Versickerungsmulden mit bioziden Rückständen zu untersuchen und zu bewerten. Des Weiteren wurden Niederschlagsabflüsse von Gründächern in Hamburg analysiert und derzeit im Rahmen einer studentischen Abschlussarbeit in Kooperation mit der Behörde für Umwelt und Energie Hamburg ausgewertet. Weitere Kommunen, Städte und Wasserversorger sind an einer Kooperation interessiert, um Emissionsquellen und Eintragspfade zu identifizieren und somit potenzielle Belastungszustände von urbanen Oberflächengewässern und Grundwasser zu ermitteln.

Neben der im direkten Projektanschluss geplanten deutschlandweiten Verwertung bzw. Anwendung des im Rahmen des Projekts entwickelten Modells FReWaB-PLUS können auch Teilkomponenten genutzt und für andere Zwecke verwendet werden. Vor allem der modulare Modellaufbau und die verwendete Open-Source-Strategie spielen hier eine wichtige Rolle. So wurde neben der Implementierung des Modells für die Stadt Freiburg auch eine bundesweite Implementierung des Modells umgesetzt. Das Modell soll als Planungsinstrument zur Risikoabschätzung in der regionalen Wasserwirtschaft eingesetzt werden. Als Grundlage der Verwertung wurden verschiedene Informationsveranstaltungen durchgeführt. Die für das Projekt beschaffte URL [www.biozidauswaschung.de](http://www.biozidauswaschung.de) bietet hierbei eine gute Möglichkeit, das Modell auf einfache Weise weiter zu verbreiten. Die Projektpartner Alexander Krämer und Johannes Engel werden unter dieser URL das Modell auch weiterhin auf eigene Kosten hosten und den zugehörigen Server kostenlos warten und pflegen. Zudem wurde das Modell erfolgreich auf der Intergeo 2017 in Berlin und Intergeo 2018 in Frankfurt präsentiert – der weltweit führenden Kongressmesse für Geodäsie, Geoinformation und Landmanagement mit über 17.000 Besuchern aus über 100 Ländern. In diesem Zuge konnten vielversprechende Geschäftskontakte geknüpft werden, u.a. erfolgte darauf aufbauend eine Anfrage für ein Datenbank-Umsetzungsprojekt in Sambia, für welches in der Folge ein Angebot erstellt wurde und welches Ende 2017 beauftragt wurde. Die eingebaute On-Screen-Digitalisierungsmöglichkeit wurde in einem aktuellen Projekt für das Regierungspräsidium Freiburg in einer modifizierten

Version umgesetzt. Einzelne Modellkomponenten / Datenbanklösungen wurden darüber hinaus im Rahmen einer europaweiten Ausschreibung dem Landkreis Forchheim angeboten. Auch für dieses Großprojekt konnten die beiden Projektpartner den Zuschlag erhalten. Die Umsetzung begann Mitte 2018 mit einer vierjährigen Laufzeit. Vom Kompetenzzentrum Wasser Berlin kam bei der MUTReWa-Abschlussveranstaltung bereits eine entsprechende Kooperationsanfrage zur Modellnutzung. Ebenso haben sowohl die Universität Lüneburg als auch die Universität Freiburg das Modell bereits in der universitären Lehre eingesetzt. Darüber hinaus wurde die Weiterentwicklung von FReWaB-Plus, die Entwicklung einer französischen Programmversion und die Implementierung des Modells, u.a. für die Stadt Straßburg in neue derzeit laufende wissenschaftliche Projektanträge eingebunden.

Die gesammelten Kernergebnisse sowie daraus abgeleitete Empfehlungen des Projekts wurden in der „MUTReWA-Broschüre“ (<http://www2.leuphana.de/mutrewa/request.php?15>) zusammengestellt und sollen jeden interessierten Akteur, aber vor allem den Entscheidungsträgern der regionalen Wasserwirtschaft als Hilfestellung dienen, entsprechende Maßnahmen zu ergreifen. Zusätzlich wurden Informationen zur Biozidproblematik unter [www.biozidauswaschung.de](http://www.biozidauswaschung.de) frei zur Verfügung gestellt.

Die Verwertung der wissenschaftlichen Erkenntnisse erfolgt auf den verschiedenen Ebenen der Lehrstuhlaktivitäten (Lehrveranstaltungen, studentische Forschungsprojekte sowie Bachelor- und Masterarbeiten), die somit als Multiplikatoren der Projekthinhalte und -ergebnisse fungieren.

Auf Forschungsebene wurden Erfahrungen im Bereich der experimentellen Methodenentwicklung, Freilandversuchen, Monitoring und Spurenstoffanalytik erweitert, die in zukünftigen Vorhaben und wissenschaftlichen Arbeiten aufgegriffen und weiterentwickelt werden. Weiterhin wird die Verwertung der wissenschaftlichen Ergebnisse in Form von vier kumulativen Dissertationen angestrebt. Durch die fortlaufende Teilnahme an nationalen und internationalen Konferenzen sowie weiterer Veröffentlichungen in fachspezifischen Publikationen wird zudem eine internationale Verbreitung der Projektergebnisse erfolgen.

Aber auch durch weitere Veröffentlichungen in Zeitschriften und Tagungsbänden deutscher Fachverbände erfolgt der fortlaufende Transfer von wissenschaftlichen Projekterkenntnissen in die Praxis. Hierzu zählen weitere MUTReWa-Beiträge in der DStGB-Dokumentation „Wasser in der Stadt - Planungsinstrumente, Risikomanagementsysteme und Entwicklungskonzepte aus der BMBF-Fördermaßnahme ReWaM“, im Journal der Wasserchemischen Gesellschaft „Vom Wasser“, zu den Wassertagen Münster 2019 sowie zur Essener Tagung 2019.

Darüber hinaus gehen die Projekterkenntnisse, über die enge Kooperation mit der neu gegründeten Water Research Perspectives Commission (WRPC, als Nachfolgegremium der KoWa) direkt ein in die Erarbeitung von Aspekten als Anregung bzw. Orientierung für Förderinstitutionen bzw. zukünftige prioritäre Förderprogramme.

Die Ergebnisse werden in weitere Arbeiten und Anträge zu Transformationsprozessen und zu Konzepten für eine nachhaltige Nutzung der Wasserressourcen einfließen. Ein Beispiel hierfür ist das INTERREG-V-Projekt NAVEBGO (Nachhaltige VERRingerung des Biozideintrags in das Grundwasser am Oberrhein) in Vorbereitung. Das Projekt entwickelt in einem interdisziplinären Ansatz an drei ausgewählten Untersuchungsstandorten am Oberrhein (die Städte Freiburg, Landau, Straßburg) Strategien, um Einträge von Bioziden und deren Transformationsprodukten in den Oberrheinaquifer nachhaltig zu reduzieren. Das Projekt befindet sich aktuell in der zweiten Phase der Antragstellung (Vorantrag war erfolgreich) und ein Projektbeginn ist für Januar 2019 anvisiert.

#### 4. Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Das Thema Biozidausträge aus Fassaden ist ein relativ neues Forschungsfeld und daher arbeiten weltweit mehrere Gruppen an der Charakterisierung und Bewertung von Bioziden und ihrer TP sowie deren Mobilisierung in Siedlungsgebieten.

Hauptfokus anderer Gruppen war und ist jedoch der Nachweis der Biozide im Niederschlagsabfluss und aktuell die ökotoxikologische Bewertung der Biozide. In diesem Zusammenhang wurden aber die TP, wie in MUTReWa geschehen, nicht oder nur geringfügig berücksichtigt. Die Bildung von TP in Fassaden oder in Böden wurden in aktuellen Studien untersucht, aber nicht deren toxikologischen Eigenschaften und deren weiterer Verbleib in aquatischen Systemen. Insbesondere die Erforschung des Grundwassereintrags ist weltweit bislang nur am Standort Freiburg erfolgt, weswegen MUTReWa hier ein Alleinstellungsmerkmal erarbeitet hat. Aus Sicht der FReWaB-Plus Entwicklung und fortlaufenden Weiterentwicklung ist vor allem eine zum Ende der Projektlaufzeit erschienene Veröffentlichung des Umweltbundesamts sehr interessant: Emissions- und Übertragungsfunktionen für die Modellierung der Auslaugung von Bauprodukten (Tietje, O., Burkhardt, M., Rohr, M., Borho, N. & Schoknecht, U.; April 2018). Einzelne Arbeiten der Autoren bildeten bereits die Grundlage der im vorliegenden Modell integrierten Modellierung der Stofffrachten (u.a. Schoknecht et al., 2016). Die neue Publikation zeigt hierzu weitergehende Modellierungsansätze auf, welche aber aufgrund der Veröffentlichung im letzten Monat der Projektlaufzeit nicht mehr berücksichtigt werden konnten. Für die Weiterentwicklung des Modells sollten die in der Veröffentlichung vorgestellte Modellierung aber detailliert betrachtet und gegebenenfalls berücksichtigt werden.

Auch im Bereich der Erfassung von Pflanzenschutzmittelausträgen und -einträgen in aquatische Systeme arbeiten weltweit mehrere Forschergruppen. Jedoch lassen sich keine vergleichbaren Ansätze finden, die zur Identifizierung von TP und ihrer Stoffeigenschaften Laborexperimente und *in-silico*-Verfahren kombinieren und zusätzlich diese Erkenntnisse direkt in ein hochaufgelöstes PSM-TP-Monitoring sowie in die Simulation von Stoffausträgen und -verbleib in landwirtschaftlichen Einzugsgebieten integrieren.

Vereinzelte wissenschaftliche Veröffentlichungen, wie von Tang et al. (2017) „Hysteresis and parent-metabolite analyses unravel characteristic pesticide transport mechanisms in a mixed land use catchment“, befassten sich auf EZG-Skala mit der Dynamik von Muttersubstanz und TP. Allerdings handelte es sich bei dem EZG um ein gemischtes EZG mit urbanen und landwirtschaftlichen Anteilen. Simulationen, die die zeitliche Variabilität der applizierten Muttersubstanz sowie deren TP auf EZG-Skala abbilden, wurden im Projektzeitraum nicht veröffentlicht. Sowohl Lorenz et al. (2016) „Specifics and challenges of assessing exposure and effects of pesticides in small water bodies“ als auch Müller et al. (2016) „Pflanzenschutzmittel in Kleingewässern der Agrarlandschaften Mecklenburg-Vorpommerns, eine Kurzstudie“ befassen sich mit der Belastung von Kleingewässern, fokussieren aber auf kleine Fließgewässer und nicht auf Standgewässer. Es gibt im Bereich aquatischer Ökosysteme derzeit Aktivitäten im Kontext des Nationalen Aktionsplanes (NAP), die eine flächendeckende Beschreibung der PSM-Belastungssituation von Kleingewässern in der deutschen Agrarlandschaft ermöglichen und somit die Datenlage deutlich verbessern könnten (Brinke, Szöcs et al. 2015; Szöcs, Brinke et al. 2017).

Veröffentlichungen zum Thema Retentionsteich fanden sich in Form eines Reviews von Vymazal & Březinová (2015) „The use of constructed wetlands for removal of pesticides from agricultural runoff and drainage: A review“ über die steuernden Retentionsparameter und die

Effektivität verschiedener Retentionssysteme. Tournebize et al. (2017) „Implications for constructed wetlands to mitigate nitrate and pesticide pollution in agricultural drained watersheds“ untersuchten die optimale Größe für ein effektives künstliches Feuchtgebiet sowie verschiedene Anordnungen dieser Systeme. In der Studie von Gaullier et al. (2017) „Influence of hydraulic parameters on the pesticides retention in constructed wetlands“ wird aufgezeigt, wie die Form von Retentionssystemen aufgrund ihrer hydraulischen Parameter den Rückhalt von PSM beeinflusst. Allerdings beschäftigt sich keiner der Artikel mit einem Retentiosteich/free surface wetland unter ereignisbezogenen hohen Abflussbedingungen, der Hauptaustragssituation für PSM.

## 5. Erfolgte und geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

### 5.1 Begutachtete Veröffentlichungen

Hensen, B., Lange, J., Jackisch, N., Zieger, F., Olsson, O., Kümmerer, K. (2018). Entry of biocides and their transformation products into groundwater via urban stormwater infiltration systems. *Water Research* 144: 413-423.

Onigkeit, J., Rösch, D., Schulte-Oehlmann, U., Olsson, O. (2018). Wasserschutz – Eine klare Sache?. *LandInForm* 2018 (1): 40-41.

Lange, J., Olsson, O., Sweeny, B., Herbstritt, B., Reich, M., Alvarez-Zaldivar, P., Payraudeau, S., Imfeld, G. (2018). Fluorescent tracers to evaluate pesticide dissipation and transformation in agricultural soils. *Science of the Total Environment*, 619-620: 1682-1689.

Ulrich, U., Hörmann, G., Unger, M., Pfannerstill, M., Steinmann, F., Fohrer, N. (2018). Lentic small water bodies: Variability of pesticide transport and transformation patterns. *Science of the Total Environment*, 618: 26–38.

Lange, J., Olsson, O., Jackisch, N., Weber, T., Hensen, B., Zieger, F., Schuetz, T., Kümmerer, K. (2017). Urbane Regenwasserversickerung als Eintragspfad für biozide Wirkstoffe in das Grundwasser? *KW Korrespondenz Wasserwirtschaft* 2017 (10) Nr. 4, 198-202.

### 5.2 Veröffentlichungen ohne Begutachtung

Kümmerer, K. Olsson, O. et al. (2017). MUTReWa - Maßnahmen für einen nachhaltigeren Umgang mit Pestiziden und deren Transformationsprodukten im Regionalen Wassermanagement. Originalbeitrag in *Mitteilungen Umweltchemie und Ökotoxikologie*, Heft 01/2017.

Pfeil, W., Obernolte, M., Brunke, M., Ulrich, U. (2018) Pflanzenschutzmittelwirkstoffe im Gewässer gefunden - Wo muss besonders aufgepasst werden? *Bauernblatt Schleswig-Holstein*, 31. März S.36-39

Pfannerstill, M., Steinmann, F., Ulrich, U., Martin, C., Unger, M. (2017) Den Eintrag von Pflanzenschutzmitteln in Gewässer verhindern - Welche Maßnahmen helfen? *Bauernblatt Schleswig-Holstein*, 4.November S.34 -35.

Pfannerstill, M., Steinmann, F., Ulrich, U., Unger, M. (2016).Wissenschaft trifft Praxis - Welchen Einfluss haben Pflanzenschutzmittel auf Kleingewässer? *Bauernblatt Schleswig-Holstein*, 27. Februar 2016 S.37.

Unger, M. (2016). Kleingewässeruntersuchungen am Winderatter See und im Kielstau-Einzugsgebiet – Jahresbericht 2016 – Winderatter See – Kielstau e.V. – Förderverein für Natur und Umwelt, S. 31-32

### 5.3 Konferenzbeiträge

- Olsson, O (2018). Grundwassergefährdung durch biozide Wirkstoffe und ihrer Transformationsprodukte im urbanen Niederschlagsabfluss? Vortrag im Rahmen des vom Dr.Rober-Murjahn-Instituts geleiteten Projekts "Beregnete Fassaden".
- Hensen, B., Lange, J., Olsson, O., Kümmerer, K. (2018). Urbane Regenwasserversickerung als Eintragspfad für Biozide und deren Transformationsprodukte ins Grundwasser. Regenwasser in urbanen Räumen, aqua urbanica trifft RegenwasserTage (S. 297-301). Wasser Infrastruktur Ressourcen, Band 1, Technische Universität Kaiserslautern.
- Olsson, O., Hensen, B., Lange, J., Ulrich, U., Pfannerstill, M., Steinmann, F., Kümmerer, K. (2018). Pestizidrückstände in ländlichen und urbanen Grund- und Oberflächengewässern. in: 51. Essener Tagung für Wasserwirtschaft „Wasserwirtschaft im Umbruch“ (S. 55/1-55/11). Gewässerschutz – Wasser – Abwasser (Band 247), Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen.
- Vollert, D., Denien, M., Kümmerer, K., Olsson, O. (2018). Einfluss von Klimaänderungen auf das simulierte Umweltverhalten der Fungizide Boscalid und Penconazol in einem typischen terrassierten Weineinzugsgebiet. in: Forum für Hydrologie und Wasserbewirtschaftung 39.18: M<sup>3</sup> - Messen, Modellieren, Managen in Hydrologie und Wasserressourcenbewirtschaftung (S. 281-290). Fachgemeinschaft Hydrologische Wissenschaften (FgHW). DOI: 10.14617/for.hydrol.wasbew.39.18.
- Lange, J., Greiwe, J., Müller, B., Hensen, B., Kümmerer, K., Olsson, O. (2018). Abflussverhältnisse steuern die Retention von Pestiziden und hydrologischen Tracern in Feuchtfächen. in: Forum für Hydrologie und Wasserbewirtschaftung 39.18: M<sup>3</sup> - Messen, Modellieren, Managen in Hydrologie und Wasserressourcenbewirtschaftung (S. 271-280). Fachgemeinschaft Hydrologische Wissenschaften (FgHW). DOI: 10.14617/for.hydrol.wasbew.39.18.
- Vollert, D., Lange, J., Kümmerer, K., Olsson, O. (2018). Untersuchung zum Austrag und Verbleib von Metazachlor und seiner Transformationsprodukte Metazachlor Oxalsäure und Sulfonsäure in einem landwirtschaftlich genutzten Kleineinzugsgebiet. Poster, Tag der Hydrologie 22. Und 23. März 2018 in Dresden.
- Krämer, A. (2018). Drohneneinsatz im Projekt MUTReWa als Grundlage für Dokumentation, Kartierung und Modellierung. Posterpräsentation, Tag der Hydrologie, Dresden
- Krämer, A., Engel, J., Zieger, F., Jackisch, N., Mennekes, D. & Lange, J. (2018): FReWaB-PLUS - Webmodell zur Simulation von Wassermengen und Stofffrachten für Regenwasserversickerungsanlagen. Posterpräsentation, Tag der Hydrologie, Dresden
- Vollert, D., Lange, J., Kümmerer, K., Olsson, O. (2018). Simulating the fate and release of metazachlor and its transformation products metazachlor oxalic acid and sulfonic acid in a small-scale agricultural catchment. EGU General Assembly Conference Abstracts 20, 19569.
- Hensen, B., Lange, J., Olsson, O., Kümmerer, K. (2018). Urban stormwater infiltration as an entry path of residuals of biocides and their transformation products into groundwater. EGU General Assembly Conference Abstracts 20, 19490.
- Greiwe, J., Müller, B., Hensen, B., Olsson, O., Lange, J. (2018). Discharge conditions control the retention of pesticides and hydrologic tracers in wetland buffer systems. EGU General Assembly Conference Abstracts 20, 8874.

- Bork, M., Lange, J., Graf-Rosenfellner, M., Hensen, B., Olsson, O., Lang, F. (2018). Evaluation of the retention of organic pollutants in urban swale-trench systems by fluorescent tracers. EGU General Assembly Conference Abstracts 20, 16679.
- Lange, L., Olsson, O., Sweeny, B., Herbstritt, B., Reich, M., Alvarez-Zaldivar, P., Payraudeau, S., Imfeld, G. (2018). Fluorescent tracers to evaluate pesticide dissipation and transformation in agricultural soils, Geophysical Research Abstracts Vol. 20, EGU2018-6058.
- Ulrich, U., Fohrer, N. (2017). Variability of pesticide transport and transformation patterns in lentic small water bodies. Pesticide Behaviour in Soils, Water and Air 30.8.-1.9.2017 in York/UK (Poster)
- Ulrich, U., Fohrer, N. (2017). Zeitliche Dynamik des Eintrags von Pestiziden und ihren Transformationsprodukten in stehende und fließende Oberflächengewässer. Posterbeitrag auf dem Tag der Hydrologie 2017 Trier.
- Olsson, O. (2017). Untersuchungen zum Umweltverhalten und Verbleib von Pflanzenschutzmitteln und ihrer Transformationsprodukte in landwirtschaftlich genutzten Einzugsgebieten. DWA Landestagung Nord, 14.09.2017 in Peine.
- Hensen, B., Lange, J., Olsson, O., Kümmerer, K. (2017). Eintrag von Diuron und dessen Transformationsprodukt Diuron-Desmethyl ins Grundwasser über urbane Regenwasserversickerung. Poster, SETAC GLB, 12. bis 14. November 2017 in Neustadt an der Weinstraße.
- Vollert, D., Gassmann, M., Kümmerer, K., Olsson, O. (2017). Simulation of the environmental fate of the fungicide Penconazole and its transformation products in a vineyard-terraces catchment. in: 16TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON CHEMISTRY AND THE ENVIRONMENT: Abstracts - OSLO, NORWAY, 18 - 22 JUNE 2017 (S. 312). University of Oslo.
- Hensen, B., Olsson, O., Kümmerer, K. (2017). Environmental Fate and Behavior of Transformation Products of Pesticides used in Agricultural and Urban Areas. in: XVI World Water Congress 2017: International Water Resources Association (S. Abstract ID: 186). International Water Resource Association (IWRA). [https://www.iwra.org/member/index.php?page=286&abstract\\_id=3754](https://www.iwra.org/member/index.php?page=286&abstract_id=3754).
- Vollert, D., Gassmann, M., Olsson, O., Kümmerer, K. (2017). Simulation of the fate of Boscalid and its transformation product 4-Chlorobenzoic acid in a vineyard-terraces catchment. in: EGU General Assembly Conference Abstracts (S. 15167). Copernicus. (Geophysical research abstracts; Band 19).
- Bork, M., Lange, J., Graf-Rosenfellner, M., Lang, F. (2017). Controlling parameters of fluorescent tracer sorption on soils and sediments, Geophysical Research Abstracts Vol. 19, EGU2017-8674-1.
- Hensen, B., Olsson, O., Kessler, L., Kümmerer, K. (2017). Verhalten und Abbaubarkeit von Pestiziden und deren Transformationsprodukten. Poster, BMBF-ReWaM-Statuskonferenz 25./26.01.17 Dresden.
- Vollert, D. und Olsson, O. (2017). Simulation des Pestizidaustrages am Beispiel von Boscalid im Weinanbaugebiet Löchernbach in Süd-West Deutschland. Poster, BMBF-ReWaM-Statuskonferenz 25./26.01.17 Dresden.

## 5.4 Studentische Abschlussarbeiten

- Leistner, J. (2018). Modellierung des Umweltverhaltens von Metazachlor im Einzugsgebiet der Kielstau mit dem SWAT-Modell. Masterarbeit am Institut für Natur und Ressourcenschutz, Abteilung Hydrologie & Wasserwirtschaft, Christian-Albrechts-Universität Kiel.
- Loose, L. (2018). Multi-Tracer Versuch zur Abschätzung der Dynamik von Pflanzenschutzmitteln in einem Retentionsteich. Masterarbeit am Institut für Natur und Ressourcenschutz, Abteilung Hydrologie & Wasserwirtschaft, Christian-Albrechts-Universität Kiel.
- Hartung, T. (2018). Tracergestützte analyse des Schadstoff-Retentionsvermögens von Regenwasserversickerungsanlagen. Masterarbeit an der Professur für Hydrologie, Universität Freiburg.
- Bergmann, C.L. (2018). Rückstände biozider Wirkstoffe aus urbanen Gebieten im Zulauf von Regenwasserversickerungsmulden. Bachelorarbeit am Institut für Nachhaltige Chemie und Umweltchemie, Leuphana Universität Lüneburg.
- Denien, M. (2017). Untersuchung des Einflusses von Klimaparametern auf den Wasserhaushalt und den Austrag von Pflanzenschutzmitteln im Einzugsgebiet Löchernbach. Masterarbeit am Institut für Nachhaltige Chemie und Umweltchemie, Leuphana Universität Lüneburg.
- Reymann, T. (2017). Photodegradation and biodegradation of the fungicides boscalid and penconazole under various conditions: addressing the behaviour of transformation products. Masterarbeit am Institut für Nachhaltige Chemie und Umweltchemie, Leuphana Universität Lüneburg.
- Müller, B. (2017). Pestizidretention im Hochwasserrückhaltebecken Breitenweg bei instationärem Abfluss. Masterarbeit an der Professur für Hydrologie, Universität Freiburg.
- Knobloch, P. (2017). Extraktion und Analyse von Sedimenten hinsichtlich der stofflichen Belastung der Herbizid-Wirkstoffe Metazachlor und Flufenacet sowie deren Metaboliten. Bachelorarbeit an der Fakultät Life Sciences, Hochschule für angewandte Wissenschaften Hamburg.
- Dänekas, T. (2017). Transformationsprodukte von Pflanzenschutzmitteln-Entstehung und Gefährdung für die Umwelt. Bachelorarbeit am Institut für Natur und Ressourcenschutz, Abteilung Hydrologie & Wasserwirtschaft, Christian-Albrechts-Universität Kiel.
- Jensen, L. (2017). Einsatz von Passivsammlern zur Erfassung von Pflanzenschutzmitteleinträgen in stehenden Gewässern. Bachelorarbeit am Institut für Natur und Ressourcenschutz, Abteilung Hydrologie & Wasserwirtschaft, Christian-Albrechts-Universität Kiel.
- Wendell, A. (2017). Keimung von häufigen und gefährdeten Ackerwildkräutern - Einfluss von „Metazachlor“ und seinen Abbauprodukten. Bachelorarbeit am Institut für Natur und Ressourcenschutz, Abteilung Hydrologie & Wasserwirtschaft, Christian-Albrechts-Universität Kiel.
- Best, L. (2016). Steuergrößen der Sorption fluoreszierender Tracer an Böden und Sedimenten. Masterarbeit an der Professur für Hydrologie, Universität Freiburg.

- Freiburger, F. (2016). Auswaschung von Bioziden im urbanen Raum. Masterarbeit an der Professur für Hydrologie, Universität Freiburg.
- Steinhart, J. (2016). Fluoreszenztracer zur Beschreibung der Pestizidtransformation in Ackerböden. Masterarbeit an der Professur für Hydrologie, Universität Freiburg.
- Bittner, S. (2016). Bestimmung der Sorptionseigenschaften fluoreszierender Tracer in Böden mit Hilfe von Batchversuchen. Masterarbeit an der Professur für Hydrologie, Universität Freiburg.
- Zaman, S. (2016). Phytoremediation of Hydrological Tracers in Lab-scale Wetland Systems. Masterarbeit an der Professur für Hydrologie, Universität Freiburg.
- Greibe, J. (2016). Multi-Tracer-Versuche zur Ermittlung des Potentials künstlicher Feuchflächen für den Pestizidabbau. Masterarbeit an der Professur für Hydrologie, Universität Freiburg.
- Endres, L. (2016). Comparison of phototransformation products of the herbicide mecoprop occuring by exposure to different radiation sources in aqueous media. Bachelorarbeit am Institut für Nachhaltige Chemie und Umweltchemie, Leuphana Universität Lüneburg.
- Stüben, D.A. (2016). Biodegradation and distribution of the herbicide Matazchlor and its phototransformation products in a water-sediment test based on OECD guideline 308. Bachelorarbeit am Institut für Nachhaltige Chemie und Umweltchemie, Leuphana Universität Lüneburg.
- Betthäuser, L.B. (2016). Untersuchung des Abbauverhaltens der Pestizide Ochlorinon, Diuron und Terbutryn unter der Verwendung einer UV-Lampe. Bachelorarbeit am Institut für Nachhaltige Chemie und Umweltchemie, Leuphana Universität Lüneburg.
- Bittner, S. (2016). Bestimmung der Sorptionseigenschaften fluoreszierender Tracer in Böden mit Hilfe von Batch-Versuchen. Bachelorarbeit an der Professur für Bodenökologie, Universität Freiburg.
- Best, L. (2016). Steuergrößen der Sorption fluoreszierender Tracer an Böden und Sedimenten. Bachelorarbeit an der Professur für Bodenökologie, Universität Freiburg.

### 5.5 Publikation in Vorbereitung

- Bork, M., Lange, J., Graf-Rosenfellner, M., Lang, F. (eingereicht Hydrology and Earth System Sciences). A systematic study on sorption-controlling parameters of fluorescent tracers in soils and sediments, Hydrology and Earth System Sciences
- Fernández-Pascual, E., Zaman, S., Lang, F., Lange, J. (eingereicht Journal of Hydrology). Long-term mesocosm experiments to investigate degradation of fluorescent tracers.
- Hensen, B.; Olsson, O.; Kümmerer, K. (eingereicht Water Research). Photolysis of pesticides in aqueous solutions: impact of different irradiation-source-setups and indirect photolysis.
- Ulrich, U., Lange, J., Pfannerstill, M., Loose, L., Fohrer, N. (In Bearb.). Using tracers to determine dynamics of metazachlor and its transformation products in a retention pond during transient flow.
- Vollert, D.; Hensen, B.; Lange, J.; Gassmann, M.; Kümmerer, K.; Olsson, O. (In Bearb.). Monitoring and Modelling the catchment release and fate of the fungicides boscalid and penconazole and their TPs in a small terraces-vineyard catchment in south-west Germany.

- Hensen, B.; Olsson, O.; Kümmerer, K. (In Bearb.). Fate of pesticide-TPs in the aquatic environment: identification of photo transformation products and their combined in vitro and in silico assessment.
- Fernández-Pascual, E.; Bork, M.; Hensen, B.; Lang, F.; Lange, J. (In Bearb.). Hydrological tracers and pesticides in a long-term wetland mesocosm experiment.
- Bork, M., Lange, J., Graf-Rosenfellner, M., Hensen, B., Olsson, O., Lang, F. (In Bearb.). Evaluation of the retention of organic pollutants in urban swale-trench systems by fluorescent tracers.
- Bork, M., Lange, J., Graf-Rosenfellner, M., Lang, F. (In Bearb., Hydrology and Earth System Sciences). Technical note: Degradable organic matter and pH influence the reduction of the tracer Resazurin.

## 6. Bibliographie

- Arora, K., Mickelson, S.K., Helmers, M.J., Baker, J.L., 2010. Review of Pesticide Retention Processes Occurring in Buffer Strips Receiving Agricultural Runoff. *J. Am. Water Resour. Assoc.* 46 (3), 618–647.
- Bester, K., Banzhaf, S., Burkhardt, M., Janzen, N., Niederstrasser, B., Scheytt, T., 2011. Activated soil filters for removal of biocides from contaminated run-off and wastewaters. *Chemosphere* 85 (8), 1233-1240.
- Biozid-Verordnung, EU/528/2012. Verordnung (EU) No. 528/2012 des Europäischen Parlaments und des Rates über die Bereitstellung auf dem Markt und die Verwendung von Biozidprodukten.
- Boxall, A. B. A.; Sinclair, C. J.; Fenner, K.; Kolpin, D.; Maund, S. J., 2004. When synthetic chemicals degrade in the environment. *Environ. Sci. Technol.* 38 (19), pp. 368A.
- Burkhardt, M., Zuleeg, S., Vonbank, R., Bester, K., Carmeliet, J., Boller, M., Wangler, T., 2012. Leaching of Biocides from Façades under Natural Weather Conditions. *Environ. Sci. Technol.* 46 (10), 5497-5503.
- Brown, C.D., van Beinum, W., 2009. Pesticide transport via sub-surface drains in Europe. *Environ. Pollut.* 157 (12), 3314-3324.
- Fenner K., Canonica S., Wackett L., Elsner M., 2013. Evaluating pesticide degradation in the environment: blind spots and emerging opportunities, *Science* 341(6147): 752-758.
- Gavrilescu, M., 2005. Fate of pesticides in the environment and its bioremediation. *Eng. Life Sci.* 5(6), 497-526.
- Gómez, M.J., Herrera, S., Solé, D., García-Calvo, E., Fernández-Alba, A.R., 2012. Spatio-temporal evaluation of organic contaminants and their transformation products along a river basin affected by urban, agricultural and industrial pollution. *Sci. Total Environ.* 420, 134-145.
- Hanke, I., Wittmer, I.; Bischofberger, S.; Stamm, S., Singer, H., 2010. Relevance of urban glyphosate use for surface water quality. *Chemosphere*, 81(3), 422-429.
- Imfeld, G., Lefrancq, M., Maillard, E., Payraudeau, S., 2013. Transport and attenuation of dissolved glyphosate and AMPA in a stormwater wetland. *Chemosphere* 90 (4), 1333–1339.

- Kahle, M., Nöh, I., 2009. Biozide in Gewässern: Eintragspfade und Informationen zur Belastungssituation und deren Auswirkungen. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.
- Köck-Schulmeyer, M., Ginebreda, A., Postigo, C., Garrido, T., Fraile, J., López de Alda, M., Barceló, D., 2014: Four-year advanced monitoring program of polar pesticides in groundwater of Catalonia (NE-Spain), *Sci. Total. Environ.* 470-471, 1087-1098.
- Kolychalow, O., Schmalz, B., Matthiesen, A., Ostendorp, G., Hippelein, M., Fohrer, N., 2012. Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und deren Metaboliten in privaten Trinkwasserbrunnen in Schleswig-Holstein. *Hydrologie & Wasserbewirtschaftung* 56 (4), 193-202.
- LUBW, 2013. Grundwasserüberwachungsprogramm, Ergebnisse der Beprobung 2012, LUBW, Karlsruhe.
- LUWG, 2012. Pflanzenschutzmittel und Arzneimittelwirkstoffe in rheinlandpfälzischen Fließgewässern 2010. Summarische Betrachtung der Wirkstoffgruppen, LUWG Kurz-Bericht, Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz, Mainz.
- Mañas, F., Peralta, L., Raviolo, J., García Ovando, H., Weyers, A., Ugnia, L., Gonzalez Cid, M., Larripa, I., Gorla, N., 2009. Genotoxicity of AMPA, the environmental metabolite of glyphosate, assessed by the Comet assay and cytogenetic tests. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 72, 834–837.
- Mostafalou, S., Abdollahi, M., 2013. Pesticides and human chronic diseases: Evidences, mechanisms, and perspectives. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 268, 157-177.
- NAP, 2013. Nationaler Aktionsplan zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln.
- OECD, 1992. OECD guideline for testing of chemicals 301. Ready Biodegradability.
- OECD, 1992. OECD guideline for testing of chemicals 308. Aerobic and Anaerobic Transformation in Aquatic Sediment Systems.
- Olsson, O., Khodorkovsky, M., Gassmann, M., Friedler, E., Schneider, M., Dubowski, Y., 2013. Fate of pesticides and their transformation products: First Flush effects in a semi-arid catchment. *CLEAN* 41 (2),134-142.
- Passeport, E., Hunt, W., Line, D., Smith, R., and Brown, R. 2009. Field Study of the Ability of Two Grassed Bioretention Cells to Reduce Storm-Water Runoff Pollution. *J. Irrig. Drain Eng.*, 135(4), 505–510.
- Passeport, E., P. Benoit, V. Bergheaud, Y. Coquet, and J. Tournebize (2011), Selected pesticides adsorption and desorption in substrates from artificial wetland and forest buffer, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 30(7), 1669-1676.
- Patty, L., Réal, B., Joël Gril, J., 1997. The Use of Grassed Buffer Strips to Remove Pesticides, Nitrate and Soluble Phosphorus Compounds from Runoff Water. *Pestic. Sci.* 49 (3), 243–251.
- PflSchG 2012. Gesetz zum Schutz der Kulturpflanzen (Pflanzenschutzgesetz - PflSchG). Pflanzenschutzgesetz vom 6. Februar 2012 (BGBl. I S. 148, 1281), das zuletzt durch Artikel 4 Absatz 87 des Gesetzes vom 7. August 2013 (BGBl. I S. 3154) geändert worden ist.
- Reichenberger, S., Bach, M., Skitschak, A., Frede, H.-G., 2007. Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground- and surface water and their effectiveness; A review. *Sci. Total Environ.* 384 (1-3), 1-35.

RICHTLINIE 2009/128/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 21. Oktober 2009 über einen Aktionsrahmen der Gemeinschaft für die nachhaltige Verwendung von Pestiziden.

RICHTLINIE 2013/39/EU DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik.

Schmidt, C.K., Brauch, H.J., 2008. N,N-dimethylsulfamide as precursor for N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation upon ozonation and its fate during drinking water treatment. *Env. Scie. & Techn-* 42, 6340-6346.

Schulz, W. und Schreiber, A.; 2011. Combining liquid chromatography time-of-flight mass spectrometry for water screening with software tools to identify pesticides and their metabolites. *Spectroscopy Europe* 23(6), 18-23.

Singer, H., S. Jaus, I. Hanke, A. Lück, J. Hollender, and A. C. Alder, 2010. Determination of biocides and pesticides by on-line solid phase extraction coupled with mass spectrometry and their behaviour in wastewater and surface water, *Environ. Poll.* 158(10), 3054-3064.

Stiftung Warentest 2014. Die Reinheit geht baden, Natürliches Mineralwasser test 08/2014, 20-27.

Tang, X., Zhu, B., Katou, H., 2012. A review of rapid transport of pesticides from sloping farmland to surface waters: Processes and mitigation strategies. *J. Environ. Sci.* 24 (3), 351-361.

UBA 2010. Umsetzung der Richtlinie 2009/128/EG in Deutschland: Maßnahmen zum Schutz der Gewässer. Umweltbundesamt, Fachgebiet IV 1.3 „Pflanzenschutzmittel“.

Weiss, P.T., Gulliver, J.S., Erickson, A.J., 2007. Cost and pollutant removal of storm-water treatment practices. *Journal of Water Resources Planning and Management* 133 (3), 218–229.

Wittmer, I.; Scheidegger, K., R.; Bader, H.-P.; Singer, H.; Stamm, C., 2011. Loss rates of urban biocides can exceed those of agricultural pesticides. *Sci. Total. Environ.* 409(5), 920-932.

Yu, S.L., Kuo, J.-T., Fassman, E.A., Pan, H., 2001. Field Test of Grassed-Swale Performance in Removing Runoff Pollution. *J. Water Resour. Plann. Manage.* 127 (3), 168–171.



Leuphana Universität Lüneburg  
Institut für Nachhaltige Chemie und Umweltchemie  
Prof. Dr. Klaus Kümmerer  
Universitätsallee 1  
21335 Lüneburg  
Fon +49.4131.677-2893, -2894  
klaus.kuemmerer@leuphana.de

www.mutrewa.de  
Projektlaufzeit: 01.04.2015 - 31.05.2018  
Förderkennzeichen: 02WRM1366

GEFÖRDERT VOM



## Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN geplant	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel MUTReWa - Maßnahmen für einen nachhaltigeren Umgang mit Pestiziden und deren Transformationsprodukten im Regionalen Wassermanagement Synthesebericht	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Olsson, Oliver; Lange, Jens; Ulrich, Uta; Pfannerstill, Matthias; Malte Unger; Krämer, Alex; Engel, Johannes; Hensen, Birte; Vollert, Dieter; Bork, Markus; Fernandez, Elena; Steinmann, Frank; Martin, Christof; Jackisch, Nicole; Burder, Michael; Weber, Thomas; Fohrer, Nicole; Lang, Fritzi; Kümmerer, Klaus	5. Abschlussdatum des Vorhabens Mai 2018  6. Veröffentlichungsdatum Geplant Dezember 2018  7. Form der Publikation Bericht, Teile davon in Fachzeitschriften
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Leuphana Universität Lüneburg Institut für Nachhaltige Chemie und Umweltchemie Professur für Nachhaltige Chemie und Stoffliche Ressourcen Universitätsallee. 1 21335 Lüneburg	9. Ber. Nr. Durchführende Institution   10. Förderkennzeichen FKZ02WRM1366  11. Seitenzahl 57
12. Fördernde Institution (Name, Adresse)  Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 38  14. Tabellen 2  15. Abbildungen 17
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) Projekträger Karlsruhe (PTKA), Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, 30.11.2018	
18. Kurzfassung <p>Die Wirkung von Gewässerbewirtschaftungsmaßnahmen (GBM) auf die Mobilisierung und Transformation von Pflanzenschutzmitteln (PSM) aus der Intensivlandwirtschaft sowie Bioziden aus urbanen Gebieten standen im Zentrum des Projekts. Bei der Bewertung von GBM zur Verbesserung des ökologischen Zustands von Grund- und Oberflächengewässern wurden mögliche Effekte auf eine verstärkte Mobilisierung von Pestiziden und insbesondere ihrer Transformationsprodukte (TPs) bislang vernachlässigt. Es wurde daher untersucht, (1) welche Prozesse zur Mobilisierung und Transformation von PSM aus der Landwirtschaft sowie von Bioziden aus urbanen Gebieten relevant sind, (2) wie die aktuelle Gewässerbelastung in den Studiengebieten ist, (3) welche untersuchten GBM den Stoffeintrag reduzieren und (4) welche Empfehlungen in das regionale Wassermanagement der Studiengebiete implementiert werden können.</p> <p>In Laborstudien zum photolytischen und biologischen Abbau von vier PSM und vier Bioziden waren insgesamt 30 TPs analytisch zugänglich (10 bisher unbekannte). Die aus der Strukturformel und dem analytischen Verhalten ableitbaren Eigenschaften dieser TPs lassen vermuten, dass sie größtenteils mobiler und persistenter als ihre Muttersubstanzen sind. Untersuchungen zur Genotoxizität zeigten keine Effekte. Bakterientoxizitätstests hingegen lieferten vereinzelt Hinweise auf eine akute und chronische Wirkung. Untersuchungen zum Vorkommen von Makrophytenarten in Kleingewässern (Schleswig-Holstein) und zur Auswirkung der untersuchten PSM lieferten zudem einen deutlichen Hinweis auf eine ökotoxikologische Gefährdung. Der Nachweis von 17 TPs im Grund- und Oberflächenwasser zeigt eine Verlagerung von PSM und ihrer TPs, die teils zu dauerhaften Überschreitungen des gesundheitlichen Orientierungswerts im Grundwasser führte (z. B. für Metazachlor-TP in Schleswig-Holstein). Anzahl und Konzentration nachgewiesener PSM-Rückstände in Fließgewässern zeigten studiengebietsübergreifend eine deutliche Abhängigkeit von Niederschlagsereignissen sowie von Applikationsraten. Zusätzlich wurde deutlich, dass TPs als Rückstände auch aus Vorjahres- Applikationen in die Gewässer eingetragen wurden. Stehende Kleingewässer (Sölle), die durch ihre Lage direkt in Agrarflächen besonders gefährdet sind, zeigten ebenfalls dieses Verhalten. Die Relevanz der einzelnen Eintragspfade ist noch zu prüfen. Ein Eintrag von Bioziden und deren TPs durch urbane Regenwasserversickerung in das Grundwasser ist für einen Stadtteil von Freiburg nachweisbar. Die Barrierewirkung der untersuchten Mulden-Rigolen-Versickerung bezüglich einer Schadstoffkontamination des Grundwassers ist demnach unzureichend. Untersuchungen weisen auf einen Einfluss der Anlagenalterung hin. Die Relevanz weiterer Eintragspfade sowie die Verallgemeinerung müssen noch geprüft werden. Mit dem FREWaBPlus-Modell wurde ein einfaches und effizientes Instrument zur Erfassung von Biozidasträgen aus Dach- und Fassadenflächen (Regenwasserabfluss) entwickelt und getestet. Es kann studiengebietsübergreifend in der Stadtplanung eingesetzt werden. In einem intensiv bewirtschafteten Weinbaugebiet wurde mit Unterstützung der Gemeinde Eichstetten</p>	

ein Bachlauf mit zugehörigen Hochwasserrückhaltebecken umgestaltet. Es zeigte sich, dass die angelegten Feuchthflächen hauptsächlich während Abflussereignissen eine Retentions- und Verdünnungswirkung aufwiesen. Ergänzende Untersuchungen (u. a. OTIS Modell) ergaben, dass die offene Wasserfläche am effektivsten arbeitete. Ergebnisse für einen Retentionsteich im Kielstaugebiet belegen ebenfalls einen PSM-Rückhalt im länger andauernden Basisabfluss. Messergebnisse und Möglichkeiten zur Eintragsreduzierung von PSM wurden in Gesprächen mit Akteuren der Land- und Wasserwirtschaft erörtert. Es zeigte sich, dass es aufgrund betriebswirtschaftlicher Nachteile viele Vorbehalte gibt und gesetzliche Verbindlichkeiten essentiell für eine bessere Akzeptanz wären. In Eichstetten am Kaiserstuhl wurden ca. 150 Winzer im Rahmen einer verpflichtenden „Fortbildung zur Sachkunde Pflanzenschutz“ unmittelbar vor Beginn der Spritzmittelsaison über MUTReWa-Ergebnisse informiert. Das nachfolgende chemische Monitoring deutet auf einen bewussteren PSM-Einsatz und damit auf die Wirksamkeit der Kommunikationsmaßnahme hin.

Trotz der Befunde von Pestiziden und TPs mit zum Teil hohen Konzentrationen in den Gewässern lässt sich unter den gegenwärtigen rechtlichen Rahmenbedingungen lediglich ein Handlungsbedarf nach dem Verschlechterungsgebot der EU-WRRRL ableiten. Es existieren verschiedene Richtwerte für Höchstkonzentrationen von TPs im Grundwasser, die nicht harmonisiert sind. Für TPs in Oberflächengewässern gibt es bislang keine Umweltqualitätsnormen. Es bedarf daher einheitlicher Richt-/Grenzwerte, insbesondere auch um Reduktionsmaßnahmen von Einträgen rechtlich verbindlich umzusetzen. Die Anzahl potenziell umweltrelevanter Stoffe wurde durch TPs vervierfacht. Aufgrund der auch zukünftig zu erwartenden Zunahme und Vielfalt zu berücksichtigender Stoffe und dem damit verbundenen steigenden Untersuchungsaufwand, stößt die Festlegung relevanter Spurenstoffe und dazu notwendige Gefährdungsbewertung schnell an ihre Grenzen. Es zeigte sich zudem, dass End-of-pipe-Maßnahmen nur begrenzten Einfluss haben. Vielmehr sollte zur Eintragsverminderung der Fokus auf Maßnahmen an der Quelle gelegt werden und vermehrt Stoffe zum Einsatz kommen, die besser abbaubar sind und keine bedenklichen TPs bilden.

Für urbane Gebiete stehen vielfältige Verminderungsstrategien zum Biozideinsatz, z. B. alternative Fassadengestaltung oder neuentwickelte Farben, zur Verfügung. Eine gesetzliche Verpflichtung, z. B. für Stadtplaner, Betriebe und Architekten, sich zum Thema zu informieren, könnte für Aufklärung und mehr Akzeptanz sorgen. Basierend auf Erkenntnissen aus MUTReWa wurden zudem erste Maßnahmen (z. B. Verbot der Direktversickerung von Dachabflüssen, Bezuschussung zur Fassadensanierung mit unbelasteten Produkten, kontrollierbare zentrale Regenwasserversickerung in der Stadtplanung) erfolgreich im Studiengebiet umgesetzt.

19. Schlagwörter

Pestizide, Biozide, Transformationsprodukte, Photolyse, biologischer Abbau, Toxizität, Stoffbewertung, Stofftransportmodellierung, Oberflächengewässer, Grundwasser, Retentionsteiche, Sölle, urbane Regenwasserbewirtschaftung

20. Verlag

21. Preis

## Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN planned	2. type of document (e.g. report, publication) report
3. title  Project. MUTRe/Wa - Measures for a more sustainable management of pesticides and their transformation products in regional water management Synthesis report	
4. author(s) (family name, first name(s))  Olsson, Oliver; Lange, Jens; Ulrich, Uta; Pfannerstill, Matthias; Malte Unger; Krämer, Alex; Engel, Johannes; Hensen, Birte; Vollert, Dieter; Bork, Markus; Fernandez, Elena; Steinmann, Frank; Martin, Christof; Jackisch, Nicole; Burder, Michael; Weber, Thomas; Fohrer, Nicole; Lang, Fritzi; Kümmerer, Klaus	5. end of project May 2018  6. publication date December 2018 (planned)  7. form of publication Report, partly scientific literature
8. performing organization(s) (name, address)  Leuphana University of Lüneburg Institute of Sustainable and Environmental Chemistry Chair for Sustainable Chemistry and Physical Resources Universitätsallee 1 21335 Lüneburg	9. originator's report no.  10. reference no. FKZ02WRM1366  11. no. of pages 57
12. sponsoring agency (name, address)  Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. no. of references 38  14. no. of tables 2  15. no. of figures 17
16. supplementary notes	
17. presented at (title, place, date) Projekträger Karlsruhe (PTKA), Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, 30.11.2018	
18. Abstract The project focused on the impact of water management measures (WMM) on the mobilisation and transformation of pesticides from intensive agriculture and of biocides from urban areas. When assessing WMM to improve the chemical- and ecological status of ground- and surface water bodies, the potential impact of an increased mobilisation of pesticides and especially their transformation products (TPs) has been neglected till now. Our research thus focused on a) which processes for mobilizing and transforming pesticides from agriculture and urban areas are relevant, b) the current state of water contamination in the study sites, c) which studied WMM reduce the infiltration of substances and d) which recommendations can be implemented into the regional water management programmes of the study areas. In laboratory studies on the photolytic and biological degradation of four pesticides and four biocides, a total of 30 TPs were analytically accessible (of which 10 were hitherto unknown). The properties of these TPs deducible from the structural formula and the analytic behaviour led to the assumption that the majority of TPs are more mobile and persistent than their parent substances. Studies on genetic toxicity did not show any effect. However, bacteria toxicity tests showed anecdotal evidence of acute and chronic effects. In addition, studies on the occurrence of macrophyte species in lentic small water bodies (in the German state of Schleswig-Holstein) and on the effect of the studied pesticides clearly showed an ecotoxicological risk. The detection of 17 TPs in the ground- and surface water made evident that there was a shift with regard to pesticides and their TPs which sometimes led to the health reference values being continuously exceeded in the groundwater (e.g. for metazachlor-TP in Schleswig-Holstein). In all study areas, the number and concentration of detectable pesticide residues in flowing water bodies were clearly dependent on rainfall events and application rates. In addition, it became evident that TPs also entered the water bodies as residues from previous year applications. The studied lentic small water bodies, which are at particular risk because they are located in the middle of agricultural areas, also showed this behaviour. The relevance of individual infiltration paths still needs to be studied. Biocides and their TPs leach into the groundwater as a result of urban rainwater infiltration, as was shown in the German city of Freiburg. The barrier effect of the studied swale-trench-system with regard to the biocide contamination of the groundwater is thus insufficient. Tests show that system aging might influence the retention of substances. The relevance of other infiltration pathways as well as the generalisation still need to be tested. With the 'FReWaB Plus-Model' a simple and efficient tool for detecting biocide discharges from roof- and façade surfaces (rainwater run-off) was developed and tested. It can be used in urban planning across all the study sites. In an intensively cultivated wine-growing area, a stream with an accompanying flood retention pond was redesigned with the support of the municipality of Eichstetten. It became evident that the created wetlands showed a retention and dilution effect mainly during discharge events. Additional tests (e.g. OTIS-model) showed that the open water surface worked most effectively. Results for a retention pond in the catchment of Kielstau (Schleswig-Holstein) also show a retention of pesticides in the longer-lasting basic runoff. The test results and opportunities for reducing pesticide contamination	

were discussed with land and water management representatives. It became evident that there are many reservations due to economic drawbacks and that more acceptance is contingent on legal obligations. In Eichstetten on the Kaiserstuhl, approx. 150 winegrowers were informed about the results of MUTReWa during a mandatory 'Advanced Training on Professional Plant Protection' immediately prior to the application season. Subsequent chemical monitoring gave some indications for more conscientious pesticide use and thus for the positive impact of the communications activity.

Although pesticides and TPs have been detected in water bodies, sometimes in high concentrations, under the current legal framework a need for action can only be derived from the ban on deterioration of the EU-WFD. Various benchmarks for the maximum concentrations of TPs in the groundwater exist, which are not harmonised. To date there are no environmental quality standards for TPs in surface water bodies. Thus standardised threshold values are needed, particularly for the implementation, in a legally binding manner, of measures to reduce contamination. The number of potentially environmentally relevant substances was quadrupled through the detection of TPs. Because of the range of substances which will need to be taken into account and the increase in those substances which can also be expected in the future, and because there will be a corresponding growth in expenditure for testing, determining relevant trace substances and the risk assessment necessary to do so quickly reaches its limits. It also became evident that end-of-pipe measures have only a limited effect. On the contrary, activities should focus on measures at the source to minimise contamination, and more substances should be used which are better degradable and do not form questionable TPs with unknown properties. Various minimisation strategies for using biocides are available for urban areas (e.g. alternative façade design or newly developed paints). A legal obligation, e.g. for city planners, companies and architects to educate themselves about the topic could lead to increased awareness and buy-in. Based on the insights from MUTReWa, first measures (e.g. banning direct infiltration of rooftop runoff, subsidising façade renovations with uncontaminated products, controllable central rainwater infiltration in urban planning) were also successfully implemented in the study sites.

19. keywords

Pesticides, biocides, transformation products, photolysis, biodegradation, toxicity, substance assessment, pesticide transport modelling, retention ponds, lentic small water bodies, surface water, groundwater, urban rainwater infiltration

20. publisher

21. price