

DIFFUSE PFLANZENSCHUTZMITTELEINTRÄGE IN GEWÄSSER ANGRENZEND AN  
ACKER- UND WEINANBAU: EXPOSITION, EFFEKTE UND ABLEITUNG  
GEEIGNETER RISIKOMINDERUNGSMAßNAHMEN

von

Renja Bereswill (geb. Ohliger)

aus Bad Bergzabern

Angenommene Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

Fachbereich 7: Natur- und Umweltwissenschaften

Universität Koblenz-Landau

Berichterstatter:

Prof. Dr. Ralf Schulz, Landau

Prof. Dr. Ralf Schäfer, Landau

Tag der Disputation: 02.10.2013

### **Publikationen der kumulativen Dissertation**

- Bereswill R, Golla B, Streloke M, Schulz R (2012). Entry and toxicity of organic pesticides and copper in vineyard streams: Erosion rills jeopardise the efficiency of riparian buffer strips. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 146: 81-92.
- Bereswill R, Streloke M, Schulz R (2013). Current-use pesticides in stream water and suspended particles following runoff: exposure, effects, and mitigation requirements. *Environmental Toxicology and Chemistry* 32: 1254-1263.
- Bereswill R, Streloke M, Schulz R (submitted). Risk mitigation measures for diffuse pesticide entry into aquatic ecosystems: proposal of a guide to identify appropriate measures on a catchment scale. *Integrated Environmental Assessment and Management*.

## **Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die mich auf meinem Weg zur Abgabe dieser Arbeit begleitet und unterstützt haben. Ohne sie wäre eine Erstellung dieser Arbeit nicht möglich gewesen.

Zu allererst möchte ich mich bei Prof. Dr. Ralf Schulz für die Betreuung und Unterstützung meiner Arbeit während der letzten Jahre bedanken. Insbesondere für die wissenschaftlichen Diskussionen, hilfreichen Ratschläge, das offene Ohr bei Fragen jeglicher Art sowie die Motivation in Tiefphasen.

Prof. Dr. Ralf Schäfer danke ich für die Übernahme des Koreferats und die Unterstützung bei statistischen Fragen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des Kooperations-Projektes „Risikominderungsmaßnahmen für Pflanzenschutzmitteleinträge in Gewässer“ des BVL und dem Institut für Umweltwissenschaften der Universität Koblenz-Landau verfasst. Für die Finanzierung und gute Kooperation möchte ich mich herzlich beim BVL bedanken. Insbesondere bei Dr. Martin Streloke und Balthasar Smith für das Interesse an der Arbeit, die fachliche Beratung aus regulatorischer Sicht, und die organisatorische Unterstützung während meiner Zeit in Braunschweig.

Darüber hinaus danke ich allen Kolleginnen und Kollegen insbesondere Dr. Carsten Brühl, Sebastian Stehle, Juliane Schmitz, Melanie Hahn, Christoph Stang, Dr. David Elsaesser, Dr. Mirco Bundschuh, Rebecca Bundschuh und Dr. Koffi Tassou für die interessanten Gespräche, die anregenden wissenschaftlichen Diskussionen und wertvollen Kommentare. Juliane Schmitz danke ich außerdem für die Durchsicht des Manuskriptes sowie Dr. David Elsaesser für die große Unterstützung bei der Nutzung von ArcGIS. Bei Therese Bürgi und Christoph Stang möchte ich mich herzlich für die Hilfe im Labor und ihren engagierten Einsatz bei der chemischen Analytik bedanken, außerdem Jone Kammerer für die zuvorkommende Hilfe bei allen organisatorischen und bürokratischen Dingen.

Kathrin Maaßen, Claudia Janoske und Oliver Mayer danke ich für die tatkräftige Mitarbeit bei den Freilandarbeiten und die nette gemeinsame Zeit im Freiland.

Dr. Bernd Altmayer und Dr. Michael Twertek danke ich vielmals für die Unterstützung bei der Wirkstoffanalytik, das geduldige Erklären meiner analytischen Fragen und die Einführung in die weinbauliche Praxis, sowie Prof. Dr. Hans-Joachim Weigel, Dr. Jürgen Bender und Carina Trenkler für die gastfreundliche Aufnahme in den Laboreinheiten des vTI und die Unterstützung während der Zeit in Braunschweig. Herzlichen Dank auch an Dirk Rautmann und Ulrich Göttlicher für die Unterstützung beim Aufbau von Kooperationen zu Landwirten, und der Beantwortung zahlreicher Fragen aus dem landwirtschaftlichen Bereich. Des Weiteren bedanke ich mich bei Burkhard Golla und Dr. Jörn Strassemeyer für die Unterstützung bei der Auswahl der Untersuchungsgebiete und die Bereitstellung von Kartenmaterial.

Ich möchte darüberhinaus allen interessierten Landwirten und Winzern für ihr Interesse an der Arbeit, ihre Unterstützung und die wertvollen Einblicke in die landwirtschaftliche und weinbauliche Praxis bedanken.

Mein herzlichster Dank gilt außerdem meiner Familie: Meinen Eltern, die mich immer unterstützt und an mich geglaubt haben; meinem Mann Ralf, der alle Höhen und Tiefen im Kontext dieser Arbeit miterlebt hat und immer für mich da war, und meiner Tochter Clara, die mir eine ganz neue Sichtweise der Dinge ermöglicht hat.

Die Arbeiten wurden außerdem zum Teil vom Ministerium für Umwelt, Forsten und Verbraucherschutz in Rheinland-Pfalz finanziell unterstützt. Hierfür möchte ich mich vielmals bedanken. Mein Dank gilt außerdem dem Interdisziplinären Promotionszentrum der Universität Koblenz-Landau für die finanzielle Unterstützung während der abschließenden Arbeiten.

## **Gliederung**

Zusammenfassung.....	8
Abstract.....	10
1 Allgemeine Einführung .....	12
1.1 Theoretischer Hintergrund .....	12
1.1.1 Pflanzenschutzmittel-Applikation im Acker- und Weinanbau .....	12
1.1.2 Eintragspfade in Gewässer.....	13
1.1.3 Pflanzenschutzmittel-Exposition und Effekte.....	14
1.1.4 Bewertung des Risikos einer Pflanzenschutzmittel-Exposition.....	15
1.1.5 Erfassung von Effekten: Bewertung der Makroinvertebratenstruktur .....	17
1.1.6 Risikominderungsmaßnahmen.....	18
1.2 Zielsetzung .....	22
1.3 Aufbau der Dissertation .....	23
2 Untersuchungsgebiete und -design der Freilandstudien .....	26
3 Pflanzenschutzmittel-Exposition in Folge von Oberflächenabfluss und Effekte auf die aquatische Gemeinschaft .....	29
3.1 Pflanzenschutzmittel-Exposition von Gewässern angrenzend an Weinanbau und Abschätzung möglicher Effekte.....	29
3.2 Pflanzenschutzmittel-Exposition und Effekte auf die Makroinvertebratengemeinschaft in Gewässern angrenzend an Ackeranbau.....	33
4 Reduktionseffektivität bewachsener Uferrandstreifen .....	36
5 Identifizierung der Haupteintragswege und Ableitung geeigneter Risikominderungsmaßnahmen .....	39
6 Leitfaden für die Identifizierung geeigneter Risikominderungsmaßnahmen .....	43
6.1 Allgemeine Informationen zum Leitfaden .....	43
6.2 Aufbau und Design des Leitfadens .....	44
6.3 Risikominderungsmaßnahmen .....	47
7 Zusammenfassende Diskussion.....	49
7.1 Pflanzenschutzmittel-Exposition und Effekte.....	49
7.2 Risikominderungsmaßnahmen .....	51
8 Quellenverzeichnis .....	54

---

9 Anhang.....	59
9.1 Entry and toxicity of organic pesticides and copper in vineyard streams: Erosion rills jeopardise the efficiency of riparian buffer strips.....	59
9.2 Current-use pesticides in stream water and suspended particles following runoff: exposure, effects, and mitigation requirements .....	88
9.3 Risk mitigation measures for diffuse pesticide entry into aquatic ecosystems: proposal of a guide to identify appropriate measures on a catchment scale .....	110
9.4 Lebenslauf.....	147
9.5 Eidesstattliche Erklärung .....	150

## Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abbildung 1.1: Konzept der Risikobewertung: Überschreitet die PSM-Exposition in Gewässern die unbedenkliche Gewässerkonzentration (RAC: Regulatory acceptable concentration) so besteht ein Risiko für die aquatische Lebensgemeinschaft in Folge der PSM-Exposition. ....	16
Abbildung 1.2: Differenzierung von Risikominderungsmaßnahmen nach unterschiedlichen Kriterien (Bereswill et al. submitted).....	20
Abbildung 1.3: Schematischer Aufbau der Dissertation: Einordnung der Veröffentlichungen mit ihrer unterschiedlichen Schwerpunktsetzung in den Gesamtkontext der kumulativen Forschungsarbeit (Kästen mit gestrichelter Linie: Veröffentlichungen; Kästen mit durchgehender Linie: Zielsetzungen). Basierend auf den Erfahrungen im Rahmen der Freilanduntersuchungen sowie einer Literaturrecherche wurde der Leitfaden zur Identifizierung geeigneter Risikominderungsmaßnahmen für belastete Gewässereinzugsgebiete entwickelt. ....	25
Abbildung 2.1: Lage der beiden Untersuchungsgebiete in Deutschland (A) und der Probestellen innerhalb der Weinanbauregion Pfalz (B) und der Ackeranbauregion um Braunschweig (C) (verändert nach Bereswill et al. 2012 und Bereswill et al. 2013). ....	26
Abbildung 2.2: Systeme zur Entnahme der Proben der Wasserphase (A) und der Sedimentphase (B) in Folge von Oberflächenabfluss in den Gewässern (Foto A: Renja Bereswill; Foto B: Kathrin Maaßen). ....	27
Abbildung 3.1: Detektierte Pflanzenschutzmittelkonzentrationen in der Wasserphase (A) und in der Sedimentphase (B) an den Probestellen in der Weinanbauregion Pfalz in Folge von Oberflächenabfluss (2009). Die am häufigsten detektierten Wirkstoffe sind im Detail dargestellt. Die Werte oberhalb der Balken geben die maximalen toxischen Einheiten ( $\log TU_{\text{Max}}$ ) je Wasserprobe an (*: keine Daten verfügbar; F: Fungizid; I: Insektizid) (Bereswill et al. 2012 (Corrigendum: 2013))....	30
Abbildung 3.2: Pflanzenschutzmittelkonzentration in der Wasserphase an den Probestellen in der Weinanbauregion Pfalz in Folge von Oberflächenabfluss (2010). Die am häufigsten detektierten Wirkstoffe sind im Detail dargestellt. Die Werte oberhalb der Balken geben die maximalen toxischen Einheiten ( $\log TU_{\text{Max}}$ ) je Probe an (*: keine Daten verfügbar; F: Fungizid) (Bereswill et al. 2012). ....	30
Abbildung 3.3: Konzentrationen an Gesamtkupfer in der Wasser- und Sedimentphase der Gewässer angrenzend an Weinanbau in Folge von Oberflächenabfluss. Die schwarze horizontale Linie markiert den Median, die grauen Boxen markieren das 25.-75. Perzentil und die Balken markieren die Spannweite ohne Ausreißer (schwarze Punkte) (Bereswill et al. 2012 (Corrigendum: 2013)). ....	32
Abbildung 3.4: Maximale toxische Einheiten ( $\log TU_{\text{Max}}$ ) je Probestelle in den Proben der Wasserphase (A; n = 15) und in den Proben der Sedimentphase (B; n = 20.) in der Ackeranbauregion um Braunschweig. Oberhalb der horizontalen Linie bei $\log TU_{\text{Max}} -2$ werden Effekte auf die aquatische Lebensgemeinschaft im Gewässer erwartet. Die PSM-Wirkstoffe auf welche die $\log TU_{\text{Max}}$ zurückzuführen ist, werden durch unterschiedliche Symbole angezeigt (I = Insektizide; H = Herbizide) (Bereswill et al. 2013). ....	33
Abbildung 3.5: Veränderungen der Makroinvertebratenstruktur innerhalb der Untersuchungsperiode 2009: $\text{SPEAR}_{\text{pesticides}}$ und $\text{SPEAR}_{\text{number}}$ (Mittelwert $\pm$ Standardabweichung) zu Anfang der Untersuchungsperiode 13./14. Mai (vor Insektizid-Einträgen über Oberflächenabfluss) und am Ende der Untersuchungsperiode 12./13. Juni (nach Insektizid-Einträgen über Oberflächenabfluss). Probestelle 1 ist nicht dargestellt, da das Gewässer während der Untersuchungsperiode austrocknete und die Makroinvertebraten daher im Juni nicht erfasst werden konnten (ns: Nicht signifikant; * Signifikant $p < 0,05$ ; ** Höchst signifikant $p < 0,01$ ; M: Mai; J: Juni) (verändert nach Bereswill et al. 2013). ....	34

Abbildung 4.1: Insgesamt in den Proben der Wasserphase (A; n = 26) und der Sedimentphase (B; n = 25) detektierte Pflanzenschutzmittel(PSM)-Konzentrationen in Abhängigkeit der durchschnittlichen Uferrandstreifenbreite der Probestellen (Untersuchungsgebiet Weinanbauregion Pfalz) (Bereswill et al. 2012).....	36
Abbildung 4.2: Insgesamt in den Proben der Wasserphase (A; n = 15) und der Sedimentphase (B; n = 20) detektierte Pflanzenschutzmittel(PSM)-Konzentrationen in Abhängigkeit der dominierenden Uferrandstreifenbreite, die von 90 % der Uferrandstreifen bachaufwärts der Probestelle überschritten wird (Untersuchungsgebiet Ackeranbauregion um Braunschweig) (Bereswill et al. 2013).....	37
Abbildung 4.3: Zusammenfassende Darstellung der in der Wasserphase (A; n = 41) und Sedimentphase (B; n = 45) detektierten Pflanzenschutzmittel (PSM) in Abhängigkeit der durchschnittlichen Uferrandstreifenbreite (m) in beiden Untersuchungsgebieten (Ackeranbauregion; weiße Punkte; Weinanbauregion: graue Punkte). Die PSM-Konzentration ist relativ (%) dargestellt, wobei je Untersuchungsregion die höchste beobachtete Konzentration am schmalsten Randstreifen als 100 % PSM-Konzentration definiert wurde. ....	38
Abbildung 5.1: Strukturen wie befestigte Feldwege in Kombination mit Wegeinleitungen (A) oder Erosionsrillen (B) verhindern ein flächenhaftes Eindringen des Oberflächenabfluss in den Uferrandstreifen und damit eine effektive Reduzierung damit transportierter PSM (verändert nach Bereswill et al. submitted).....	39
Abbildung 5.2: Wirkstoffkonzentrationen im Oberflächenabfluss der Wegeinleitungen im Vergleich zu den Konzentrationen im Gewässer an den entsprechenden bachabwärts liegenden Probestellen in der Weinanbauregion Pfalz. Im Gewässer wird das gleiche Wirkstoffspektrum gefunden wie in den entsprechenden Wegeinleitungen jedoch in der Regel in niedrigeren Konzentrationen. Die mengenmäßig wichtigsten Wirkstoffe sind im Detail dargestellt (PSM Gesamt: Insgesamt detektierte Pflanzenschutzmittelkonzentrationen in der Probe; F: Fungizid; WE: Wegeinleitung). ....	40
Abbildung 5.3: Im Gewässer detektierte Wirkstoffkonzentrationen in Abhängigkeit der Wirkstoffkonzentrationen die im Oberflächenabfluss der oberhalb der Probestellen liegenden Wegeinleitungen gefunden wurden ( $R = 0,75$ ; $p < 0,01$ ; $n = 314$ ; Korrelation nach Spearman). ....	41
Tabelle 6.1: Schlüssel zur Identifizierung geeigneter Risikominderungsmaßnahmen für Pflanzenschutzmitteleinträge über Abdrift (M1 - M15: Managementmaßnahme 1 bis 15; Erklärung siehe Tabelle 6.3) (Bereswill et al. submitted).....	45
Tabelle 6.2: Schlüssel zur Identifizierung geeigneter Risikominderungsmaßnahmen für Pflanzenschutzmitteleinträge über Oberflächenabfluss (M1 - M15: Managementmaßnahme 1 bis 15; Erklärung siehe Tabelle 6.3) (Bereswill et al. submitted).....	46
Tabelle 6.3 Risikominderungsmaßnahmen für Pflanzenschutzmitteleinträge über Abdrift und Oberflächenabfluss in Gewässer bewertet hinsichtlich der Aspekte Reduktionseffektivität, Umsetzbarkeit und Akzeptanz seitens der Landwirtschaft (Bereswill et al. submitted).....	47



## Zusammenfassung

Auf landwirtschaftlichen Flächen ausgebrachte Pflanzenschutzmittel (PSM) können über diffuse Eintragswege wie beispielsweise Oberflächenabfluss auch in Gewässer gelangen, und damit eine Bedrohung für die aquatische Lebensgemeinschaft darstellen. Zum Schutz der aquatischen Gemeinschaft werden im derzeitigen Verfahren der deutschen PSM-Zulassung bereits bei Bedarf spezifische Anwendungsbestimmungen festgelegt. Über diese Maßnahmen hinaus, können jedoch weitere Ansätze sinnvoll sein, beispielsweise im Kontext eines Hot spot Managements wie es von der Richtlinie der Europäischen Union zum nachhaltigen Einsatz von PSM (2009/128/EC) gefordert wird.

Vor diesem Hintergrund wurden in der vorliegenden Dissertation Gewässer innerhalb einer Ackeranbauregion (10 Probestellen) sowie einer Weinanbauregion (9 Probestellen) in Deutschland hinsichtlich ihrer PSM-Exposition in Folge von Oberflächenabfluss und (mögliche) Effekte auf aquatische Makroinvertebraten untersucht, um zu überprüfen, ob eine Umsetzung von Risikominderungsmaßnahmen in diesen Gebieten notwendig wäre. Die Ergebnisse dieser beiden Freilanduntersuchungen zeigten, dass Gewässer in beiden Gebieten PSM-Konzentrationen ausgesetzt sind, in Folge derer Effekte auf die Makroinvertebratengemeinschaft zu erwarten sind. In der Ackeranbauregion war die beobachtete Toxizität dabei überwiegend auf die Insektizide Lambda-Cyhalothrin (in der Wasserphase) und Alpha-Cypermethrin (in der Sedimentphase) zurückzuführen. In der Weinanbauregion waren dagegen Rückstände von Fungiziden von übergeordneter Bedeutung und neben organischen Fungiziden wurden in diesen Gewässern außerdem ökotoxikologisch bedenkliche Kupferkonzentrationen in der Wasser- als auch in der Sedimentphase gefunden. In der Ackeranbauregion wurden neben der PSM-Exposition auch Effekte der PSM auf die Gemeinschaft der aquatischen Gemeinschaften im Freiland untersucht. Die Makroinvertebratengemeinschaft wurde insgesamt überwiegend von, gegenüber PSM toleranten Arten dominiert, was eine hohe PSM-Exposition an allen Probestellen vermuten lässt. Diese Vermutung spiegelt sich auch in den erhöhten PSM-Rückständen wider ( $\log TU_{\text{Max}} > -2$ ;  $TU_{\text{Max}}$ : Maximale Toxic Unit per sample), die in den Proben der Sedimentphase festgestellt wurden. An zwei Probestellen nahm die Abundanz und Anzahl sensibler Arten (indiziert durch das SPECIES AT RISK-Indikatorsystem) in Folge toxischer Lambda-Cyhalothrinkonzentrationen in der Wasserphase ( $\log TU_{\text{Max}} > -0,6$ ) ab. An gering mit PSM belasteten Gewässern ( $\log TU_{\text{Max}} < -3,5$ ) konnte dagegen eine signifikante Beeinträchtigung sensibler Makroinvertebraten nicht festgestellt werden. Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass in beiden Untersuchungsgebieten die Umsetzung von Risikominderungsmaßnahmen zum Schutz der aquatischen Gemeinschaft vor PSM-Einträgen notwendig wäre.

Für Oberflächenabfluss werden häufig bewachsene Uferrandstreifen als Minderungsmaßnahme vorgeschlagen. Ein mindernder Einfluss auf die PSM-Konzentration mit zunehmender Breite konnte jedoch für die bereits in den Untersuchungsregionen vorhandenen Uferrandstreifen nicht festgestellt werden (Wasserphase:  $R = 0,06$ ,  $p = 0,73$ ,  $n = 41$ , Korrelation nach Spearman; Sedimentphase:

$R = 0,15$ ,  $p = 0,32$ ,  $n = 45$ , Korrelation nach Spearman). Dieses Ergebnis konnte in der Weinanbauregion auf die hohe Anzahl an befestigten Feldwegen und damit verbundener Wegeinleitungen zurückgeführt werden, die den Oberflächenabfluss in konzentrierter Form zügig in Richtung Gewässer ableiten, und damit die Reduktionseffektivität der Uferrandstreifen erheblich reduzieren. Ein ähnlicher Prozess fand vermutlich auch in der Ackeranbauregion statt, in Folge einer hohen Anzahl an Erosionsrillen, die ein flächenhaftes Eindringen des Oberflächenabflusses in den Randstreifen und damit eine effektive Filterung verhindern. Außerdem dürften Entwässerungsgräben, welche den Oberflächenabfluss von den landwirtschaftlichen Flächen in die Gewässer weiterleiten, zu den beobachteten PSM-Konzentrationen trotz breiter Uferrandstreifen beigetragen haben.

Um PSM-Einträge über Oberflächenabfluss effektiv zu reduzieren, sollten Risikominderungsmaßnahmen umgesetzt werden, die auf die jeweilig identifizierten Haupteintragswege (z.B. Einträge über Wegeinleitungen und Erosionsrillen) fokussieren. Als geeignete Maßnahmen wurden in den Untersuchungsgebieten mit Gras bewachsene Feldwege und bewachsene Gräben oder Rückhaltebecken identifiziert. Darüber hinaus kann auch die Optimierung bereits vorhandener Uferrandstreifen hinsichtlich ihrer Reduktionseffektivität sinnvoll sein. Insgesamt zeigen die Daten der beiden Freilanduntersuchungen die große Bedeutung, Risikominderungsmaßnahmen spezifisch für die jeweilige PSM-Belastungssituation von Gewässern zu identifizieren. Um diesen Prozess zu unterstützen wurde im Rahmen der vorliegenden Dissertation ein Leitfaden für die Identifizierung geeigneter Risikominderungsmaßnahmen an belasteten Gewässern entwickelt. Basierend auf einer Kartierung expositionsrelevanter landschaftlicher Parameter (Uferrandstreifenbreite, Uferrandstreifenvegetation, Bodenbedeckungsgrad des Uferrandstreifens, Bedeckungsgrad der Wasseroberfläche mit emersen Makrophyten, Gefälle der landwirtschaftlichen Flächen, Vorkommen konzentrierter Fließwege) wird ein Set an geeigneten Maßnahmen für die jeweilige Belastungssituation vorgeschlagen. Derzeit berücksichtigt der Leitfaden 12 landschaftsbezogene und sechs anwendungsbezogene Maßnahmen, und gibt einen Überblick der Effektivität dieser Maßnahmen Einträge über Oberflächenabfluss und Abdrift zu reduzieren, ihre Umsetzbarkeit und zu erwartende Akzeptanz seitens der Landwirtschaft. Basierend auf diesen Informationen kann der Anwender schließlich die jeweiligen Maßnahmen zur Umsetzung auswählen. Damit leistet der Leitfaden einen wichtigen Beitrag zur praktischen Implementierung von Minderungsmaßnahmen und damit dem Schutz aquatischer Ökosysteme vor PSM-Einträgen.

## Abstract

The transport of pesticides from agricultural land into surface waters via diffuse entry pathways such as runoff is a major threat to aquatic ecosystems and their communities. Although certain risk mitigation measures are currently stipulated during pesticide product authorisation, further approaches might be needed to manage hot spots of pesticide exposure. Such a management is, for example, required by the European Union's directive for the sustainable use pesticides (2009/128/EC).

The need for mitigation measures was investigated within the present thesis at stream sites draining an arable region (10 sites) and a vineyard region (9 sites) in Germany by characterising pesticide exposure following edge-of-field runoff and (expected) effects on the aquatic macroinvertebrates. The results of these field studies showed, that streams in both regions were exposed to pesticide concentrations suggesting effects on the macroinvertebrate community. In the arable region the observed toxicity was mainly attributed to the insecticides lambda-cyhalothrin (in the water-phase samples) and alpha-cypermethrin (in the suspended particle samples), whereas in the vineyard region fungicides were most important. Furthermore stream water and suspended particles sampled in the vineyard region showed critical copper concentrations, which might cause ecotoxicological effects in the field. In addition to pesticide exposure, in the arable region also the effects on aquatic macroinvertebrates were assessed in the field. Generally, invertebrate fauna was dominated by pesticide-tolerant species, which suggested a high pesticide exposure at almost all sites. The elevated levels of suspended particle contamination in terms of maximum toxic units per sample ( $\log TU_{\text{Max}} > -2$ ) reflect also this result. At two sites that received high aqueous-phase entries of the insecticide lambda-cyhalothrin ( $\log TU_{\text{Max}} > -0.6$ ), the abundance and number of sensitive species (indicated by the SPECies At Risk index) decreased during the pesticide application period. In contrast, at sites characterised by low water-phase toxicity ( $\log TU_{\text{Max}} < -3.5$ ), no acute significant negative effects on macroinvertebrates were observed. In conclusion these data showed that in both regions the implementation of risk mitigation measures is needed to protect the aquatic communities.

To mitigate runoff-related pesticide entries, riparian buffer strips are often recommended. However, the mitigating influence with increasing buffer strip width could not be demonstrated for riparian buffers which were already present in the arable and vineyard region (water phase:  $R = 0.06$ ,  $p = 0.73$ ,  $n = 41$ , correlation according to Spearman; suspended particles:  $R = 0.15$ ,  $p = 0.32$ ,  $n = 45$ , correlation according to Spearman). This result was attributed in the vineyard region to the high number of paved field paths associated with artificial erosion rills, which concentrate and rapidly transport receiving edge-of-field runoff in stream direction. Consequently the pesticide reduction efficiency of buffer strips is considerably reduced. We assumed that a similar process occurred in the arable region, due to a high number of erosion rills, which complicate a laminar sheet flow of edge-of-field runoff through the riparian buffer strip. Additionally also the presence of ephemeral drainage ditches, which led

surface runoff from the agricultural fields to the streams may have contributed to observed pesticide entries despite wide buffers.

Effective risk mitigation measures should address these identified most important input pathways in the study areas. As possible measures the implementation of grassed field paths and vegetated ditches or wetlands were suggested. In general also the improvement of currently present riparian buffer strips regarding their efficiency to reduce pesticide runoff entries should be taken into account. In conclusion the results of the field studies underline the importance that risk mitigation measures are identified specifically for the respective pollution situation in stream catchments. To facilitate this process, a user guide was developed within the present thesis for identifying appropriate mitigation measures at high-risk sites. Based on a survey of exposure relevant landscape parameter (riparian buffer strip width, riparian vegetation type, density of ground vegetation cover of the buffer strip, coverage of the water body with aquatic macrophytes, field slope, and the existence of concentrated flow paths) a set of risk mitigation measures is suggested that focus on the specific pollution situation. Currently the guide includes 12 landscape- and six application-related measures and presents an overview of these measures' efficiency to reduce pesticide entries via runoff and spray drift, their feasibility and expected acceptability to farmers. Based on this information the user can finally choose the mitigation measures for implementation. The present guide promotes the practical implementation of appropriate risk mitigation measures in pesticide-polluted streams, and thus the protection of aquatic stream communities against pesticide entries.

## 1 Allgemeine Einführung

### 1.1 Theoretischer Hintergrund

#### 1.1.1 Pflanzenschutzmittel-Applikation im Acker- und Weinanbau

In Deutschland werden jährlich etwa 35 000 Tonnen Pflanzenschutzmittel (PSM) auf landwirtschaftlichen Flächen ausgebracht (PAN 2008). Die im **Ackeranbau** angewendeten PSM hängen dabei stark von der jeweilig angebauten Kultur ab. Die häufigsten Kulturen innerhalb der, im Rahmen der vorliegenden Dissertation untersuchten Ackeranbauregion um Braunschweig entfallen auf Winterweizen (61 %), Wintergerste (10 %) und Zuckerrüben (22 %). In Wintergetreiden (Wintergerste und Winterweizen) werden zu etwa gleichen Anteilen Fungizide und Herbizide angewendet, ihr Anteil an allen PSM-Applikationen beträgt etwa 36 - 40 % (Roßberg 2007). Behandlungen mit Wachstumsreglern und Insektiziden machen dagegen einen vergleichsweise geringen Anteil aus. In Zuckerrüben herrschen mit einem Anteil von etwa 92 % Behandlungen mit Herbiziden vor (Roßberg 2007). Insektizide und Fungizide sind hier von untergeordneter Bedeutung.

**Weinanbau** ist im Vergleich zu Ackeranbau eine sehr behandlungsintensive Kultur, die Intensität des Pflanzenschutzes ist um den Faktor 4 bis 6 höher als in Getreide und Zuckerrüben (Roßberg 2007). Der überwiegende Anteil der Behandlungen entfällt dabei mit 96 % auf Fungizide, Herbizide (1,5 %) und Insektizide/Akarizide (2,5 %) werden vergleichsweise selten angewendet (Roßberg 2009). Insbesondere durch die Ausbringung von Pheromonen gegen den wichtigsten tierischen Rebschädling, den Traubenwickler, wurden die Insektizidanwendungen deutlich gesenkt (Roßberg 2009). Zu den Hauptschädlingen im Weinanbau gehören *Peronospora* sp. (falscher Mehltau), *Oidium* sp. (echter Mehltau) und *Botrytis* sp. (Graufäule), die innerhalb der Applikationsperiode (die von etwa Ende April bis Mitte August andauert) in 10 bis 14-tägigem Rhythmus mit Fungiziden bekämpft werden. Den Winzern stehen dabei eine große Anzahl unterschiedlicher Wirkstoffe zur Verfügung. Laut der aktuellsten Befragung im Rahmen des NEPTUN-Projektes (NEPTUN: Netzwerk zur Ermittlung der Pflanzenschutzmittelanwendung in unterschiedlichen, landwirtschaftlich relevanten Naturräumen Deutschlands) zur tatsächlichen Anwendung von PSM wurden im Jahr 2009 insgesamt 24 unterschiedliche Wirkstoffe mit einem Anteil von mehr als 1 % an allen Fungizidapplikationen angewendet (Roßberg 2009). Sechs weitere machten darüber hinaus einen Anteil von weniger als einem Prozent aus. Diese große Anzahl unterschiedlicher Wirkstoffe ist eine Folge des Anti-Resistenz-Managements, zu welchem die Winzer angehalten werden. Dieses sieht bei spezifisch wirkenden Fungiziden (z.B. Boscalid, Dimethomorph, Penconazol) einen Wechsel der Wirkstoffgruppe innerhalb einer Applikationsperiode vor (Bereswill et al. 2012). Daneben stehen jedoch auch unspezifisch wirkende Kontaktfungizide zur Verfügung (z.B. Folpet, Kupfer-Mittel), die eine geringere Resistenzgefahr besitzen und daher bevorzugt angewendet werden sollten, solange es der Befallsdruck zulässt (DLR 2012).

### 1.1.2 Eintragungspfade in Gewässer

Pflanzenschutzmittel werden gezielt auf landwirtschaftlichen Ziel-Flächen ausgebracht, sie können jedoch über diffuse Eintragungspfade bereits während der Applikation via Abdrift (Schulz 2001; Merli et al. 2010; Felsot et al. 2011) oder zeitlich versetzt in Folge von Niederschlagsereignissen via Oberflächenabfluss (Wauchope 1978; Jergentz et al. 2004a; Schulz 2004) oder Drainagen (Brown & van Beinum 2009; Jorgensen et al. 2012) in Nicht-Zielökosysteme wie Gewässer gelangen. In Deutschland sind nach Schätzungen von Bach et al. (2001) vor allem Einträge über **Oberflächenabfluss** und **Abdrift** von Bedeutung: Bei einer geschätzten Eintragsmenge von 13,9 t PSM-Wirkstoff pro Jahr in Oberflächengewässer machen die beiden Eintragungspfade 65 % bzw. 24 % aus. Einträge über **Drainagen** sind mit einem Anteil von 11 % von untergeordneter Bedeutung. In Gebieten mit mäßiger bis starkem Gefälle der Agrarflächen ist davon auszugehen, dass der Eintragungspfad Oberflächenabfluss im Vergleich zu Abdrift von größerer Relevanz ist, da Oberflächenabfluss die Eigenschaft besitzt PSM nicht nur aus direkter Nähe des Gewässers sondern aus der gesamten Fläche des Einzugsgebiets Richtung Gewässer zu transportieren und Einträge (je nach Halbwertszeit des Wirkstoffs) auch Tage nach der Applikation stattfinden können (Schulz 2001). Die Menge eines Eintrags ist jedoch im Vergleich zu Abdrift schwerer zu erfassen, weshalb häufig wenig Kenntnis über die tatsächliche Höhe der Belastung in Folge von Oberflächenabfluss vorhanden ist.

**Oberflächenabfluss** entsteht in Folge starker Niederschlagsereignisse, wenn die Infiltrationskapazität des Bodens überschritten wird bzw. wenn die Bodenschicht bereits mit Wasser gesättigt ist (FOCUS 2007). In diesem Fall fließt der Niederschlag oberflächlich ab, und transportiert in Wasser gelöst vorliegende oder an Bodenpartikel gebundene PSM in Richtung angrenzender Gewässer. Das Ausmaß der über Oberflächenabfluss ausgetragenen PSM ist von zahlreichen Faktoren abhängig. So beeinflussen klimatische Faktoren wie Niederschlagsmenge und -intensität (Schulz 2004; Wauchope 1978) sowie die Zeitspanne zwischen Applikation und Niederschlagsereignis (Schulz et al. 1998), die Hangneigung (Dosskey 2001), die Bodenart (Reichenberger et al. 2007), der Bedeckungsgrad der landwirtschaftlichen Fläche mit Kulturpflanzen und deren Interzeptionsgrad (Probst et al. 2005), die physikochemischen Eigenschaften der PSM (Adsorption, Persistenz; Reichenberger et al. 2007) sowie nicht zuletzt bewirtschaftungsbedingte Faktoren (z.B. Verwendung von Mulchsaatverfahren; Brunotte 2007) die Menge via Oberflächenabfluss ausgetragener PSM. Aufgrund dieser zahlreichen Einflussfaktoren ist eine Abschätzung der PSM-Einträge via Oberflächenabfluss in Gewässer deutlich komplizierter als für Abdrift. Für die meisten PSM dürfte ein Austrag von den landwirtschaftlichen Flächen via Oberflächenabfluss im Bereich von 0,5 % der applizierten Menge liegen (Wauchope 1978), in Abhängigkeit der Intensität eines Niederschlagsereignis können jedoch auch Austräge bis zu 10 % der applizierten Menge entstehen (Schulz 2004). Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass eine Niederschlagsmenge von etwa 10 mm pro Tag zu einem relevanten Oberflächenabflussereignis führt (Liess et al. 1999).

Einträge über **Abdrift** sind neben einer zeitlichen Beschränkung auf den Prozess der Applikation auch räumlich auf die unmittelbare Nähe zur applizierten Fläche beschränkt. Mit zunehmender Entfernung von der applizierten Fläche nimmt die Menge deponierter PSM exponentiell ab (Ganzelmeier et al. 1995; Rautmann et al. 2001). Das Ausmaß von Einträgen über Abdrift ist darüber hinaus vor allem von klimatischen Faktoren wie Windgeschwindigkeit, Windrichtung, Temperatur und Luftfeuchtigkeit (Davis et al. 1994; De Snoo & De Wit 1998; BMELV 2010), aber auch von den verwendeten Spritzdüsen und Applikationsgeräten abhängig (Felsot et al. 2011). In hoch wachsenden Raumkulturen (z.B. Obstanbau, Weinanbau) ist die Abdrift aufgrund einer zu Feldkulturen (z.B. Ackeranbau) unterschiedlichen Applikationstechnik deutlich höher als in Feldkulturen (Ganzelmeier et al. 1995; Rautmann et al. 2001). Bei Raumkulturen wird die Menge der Abdrift außerdem stark von der Dichte und Struktur der Kulturpflanzen beeinflusst. Bei einer Applikation in einer wenig oder noch unbelaubten Kultur kommt es zu deutlich höherer Abdrift als bei einer Applikation bei dichter Belaubung (Ganzelmeier et al. 1995; Schmitt et al. 1999; Praat et al. 2000; Wenneker et al. 2005). Auch die Charakteristik der Laubkrone kann eine Rolle bei der Entstehung von Abdrift spielen (Balsari & Marucco 2004; Capri et al. 2005; Merli et al. 2010). Durch die Verwendung abdriftmindernder Applikationstechnik kann die Entstehung der Abdrift deutlich reduziert werden (Schmidt 2001; Koch et al. 2003).

### 1.1.3 Pflanzenschutzmittel-Exposition und Effekte

Zahlreiche Monitoring-Studien berichten von PSM-Rückständen in aquatischen Ökosystemen in ökotoxikologisch relevanten Konzentrationen (z.B. Schulz 2004; Konstantinou et al. 2006; Suess et al. 2006; Bollmohr & Schulz 2009). Die Mehrzahl der Studien wurde dabei bisher zur **Exposition** von Insektiziden in Gewässern durchgeführt (siehe z.B. Studien zusammengestellt in Schulz 2004), vermutlich aufgrund der Tatsache, dass diese in der Regel eine sehr hohe akute Toxizität gegenüber aquatischen Makroinvertebraten besitzen. Untersuchungen zu Fungiziden in Gewässern sind im Vergleich hierzu selten, obwohl einige Wirkstoffe ebenfalls hoch toxisch für Fische oder Makroinvertebraten sind (z.B. Trifloxystrobin, Cyprodinil, Famoxadone) und ihre Applikation vor allem im Weinanbau von großer Bedeutung ist (Bereswill et al. 2012). Dennoch gibt es derzeit wenige Studien, die sich mit der Fungizid-Exposition in Gewässern angrenzend an Weinanbau in Folge von Oberflächenabfluss (Bermudez-Couso et al. 2007; Hildebrandt et al. 2008; Gregoire et al. 2010; Rabiet et al. 2010) oder Abdrift (Merli et al. 2010) beschäftigen.

Im Gegensatz zu Monitoring-Studien der PSM-Exposition in Gewässern, sind Untersuchungen, die darüber hinaus ebenfalls daraus resultierende **Effekte** im Freiland erfassen vergleichsweise selten (Schulz 2004). Effekte werden häufig in experimentellen Labor- oder Mesokosmenstudien untersucht. Als mögliche Gründe hierfür können die große Komplexität von Effektstudien im Freiland sowie das

dortige Vorkommen von zahlreichen weiteren Stressoren aufgeführt werden. Aus diesen beiden Faktoren resultiert häufig die Schwierigkeit einen eindeutigen Zusammenhang zwischen gemessener PSM-Konzentration und den beobachteten Effekten herzustellen. Dennoch konnten Effekte von PSM-Einträgen speziell auf die Makroinvertebraten-Fauna in einigen Studien nachgewiesen werden (Schulz & Liess 1999a; Schulz & Liess 1999b; Friberg et al. 2003; Jergentz et al. 2004b; Liess & Von der Ohe 2005; Purcell & Giberson 2007; Schäfer et al. 2007; Bollmohr & Schulz 2009).

Die Lebensgemeinschaften von mit PSM belasteten Gewässern werden im Allgemeinen überwiegend von ökologisch wenig anspruchsvollen Arten mit einer geringen Sensitivität gegenüber PSM-Belastungen dominiert, gefährdete oder seltene Arten treten meist nicht auf. Dies zeigte auch eine Studie von Schäfer et al. (2007) die Gewässer in Norddeutschland, Frankreich und Finnland untersuchte. Der Einsatz von Pflanzenschutzmitteln hat damit einen erheblichen Einfluss auf die Zusammensetzung der Lebensgemeinschaft und damit die Biodiversität in Agrargewässern.

#### 1.1.4 Bewertung des Risikos einer Pflanzenschutzmittel-Exposition

Für eine Bewertung des Risikos einer PSM-Exposition ist immer ein Vergleich mit den zu erwartenden Effekten notwendig. Die Abwägung von Exposition und Effekt wird als **Risikobewertung** bezeichnet und stets im Rahmen der PSM-Zulassung durchgeführt um negative Effekte auf Nicht-Zielökosysteme und ihre Lebensgemeinschaften auszuschließen. Im Falle von Gewässern wird die PSM-Exposition (die in der Regel mit Hilfe von Modellen abgeschätzt wird) dabei mit der regulatorisch unbedenklichen Gewässerkonzentration (RAC: regulatory acceptable concentration) verglichen. Die RAC wird meist auf Basis von Endpunkten aus Labortests mit Standardtestorganismen, sogenannten Stellvertreterarten (im aquatischen Bereich Fische, Daphnien und Algen) abgeleitet (Brock et al. 2009). Da große Unsicherheiten bestehen, z.B. bezüglich der Übertragbarkeit der Ergebnisse der Stellvertreterarten auf andere Organismen, der Übertragbarkeit von Labor- auf Freilandbedingungen, Realität des Expositionsregimes, mögliche weitere Stressoren im Freiland, werden sogenannte Sicherheitsfaktoren bei der Ermittlung der RAC berücksichtigt: der bewertungsrelevante Endpunkt (Toxizitätswert des sensitivsten Organismus) wird durch einen Sicherheitsfaktor geteilt. Bei akuten Toxizitätstests mit beispielsweise Fischen oder Daphnien werden Sicherheitsfaktoren von 100 verwendet, bei chronischen Tests mit beispielsweise Algen Sicherheitsfaktoren von 10 (Brock et al. 2009; Crommentuijn et al. 2000). Werden dagegen freilandrealistischere Systeme zur Erfassung von Effekten wie Mesokosmen verwendet, so dürfen die Sicherheitsfaktoren (üblicherweise auf 1 bis 4) reduziert werden (EFSA 2013). Diesem Vorgehen liegt die Annahme zu Grunde, dass mit zunehmender Realitätsnähe bestehende Unsicherheiten reduziert werden. Überschreitet die PSM-Exposition in Gewässern die ermittelte RAC so ist von einem Risiko für die aquatische Lebensgemeinschaft auszugehen (rot schraffierter Bereich in Abbildung 1.1). In der



regulatorischen Risikobewertung findet stets eine Einzelstoffbewertung statt. Im Freiland kommen allerdings in der Regel Kombinationen von unterschiedlichen Wirkstoffen vor.

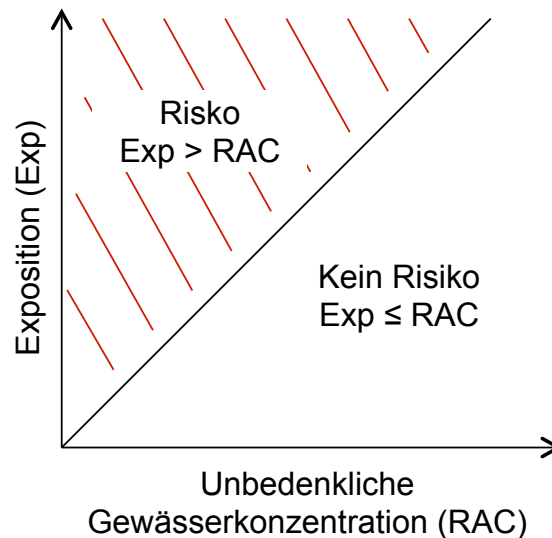


Abbildung 1.1: Konzept der Risikobewertung: Überschreitet die PSM-Exposition in Gewässern die unbedenkliche Gewässerkonzentration (RAC: Regulatory acceptable concentration) so besteht ein Risiko für die aquatische Lebensgemeinschaft in Folge der PSM-Exposition.

Um gemessene PSM-Konzentrationen hinsichtlich ihrer Toxizität miteinander zu vergleichen, wird in wissenschaftlichen Studien häufig das Konzept der **toxischen Einheiten** (TU: Toxic Units) verwendet, das ebenfalls auf der Abwägung zwischen Exposition und zu erwartendem Effekt beruht. Dabei wird die gemessene Konzentration eines Wirkstoffs  $i$  ( $C_i$ ) durch die jeweilige Effektkonzentration eines betrachteten Organismus ( $Tox_i$ ) geteilt (Formel 1; Liess & Von der Ohe 2005):

$$\log TU = \log(C_i / Tox_i) \quad (1)$$

$TU$ : Toxische Einheit (Toxic Unit);  $i$ : Wirkstoff;  $C_i$ : Konzentration des Wirkstoffs  $i$ ;  $Tox_i$ : Effektkonzentration des Wirkstoffs  $i$ ;

Im Freiland werden häufig Mischungen an verschiedenen Wirkstoffen ( $i$ ) innerhalb einer Probe gefunden. Für diese besteht die Möglichkeit eine Mischungstoxizität ( $TU_{SUM}$ ) zu berechnen. Dies erfordert jedoch die Annahme einer gleichen Wirkungsweise der in der Mischung enthaltenen PSM-Wirkstoffe, die häufig nicht gegeben ist. Eine weitere geeignete Möglichkeit ist die Angabe der maximalen TU ( $TU_{Max}$ ) je Freilandprobe (Formel 2; Schäfer et al. 2007). Dieses Maß wurde auch für die Auswertung in der vorliegenden Dissertation verwendet, da sie einerseits keine gleiche Wirkungsweise der betrachteten Wirkstoffe voraussetzt und andererseits im Vergleich zur  $TU_{SUM}$  sogar einen größeren Zusammenhang mit biotischen Endpunkten aufweist (Schäfer et al. 2011).

$$\log TU_{Max} = \max_{i=1}^n \log(C_i / Tox_i) \quad (2)$$

$TU_{Max}$ : Maximale Toxische Einheit (Toxic Unit) je Freilandprobe;  $i$ : Wirkstoff;  $n$ : Gesamtanzahl der Wirkstoffe in der Probe;  $C_i$ : Konzentration des Wirkstoffs  $i$ ;  $Tox_i$ : Effektkonzentration des Wirkstoffs  $i$ ;

Als Effektkonzentrationen ( $Tox_i$ ) können je nach Fragestellung Endpunkte verschiedener Organismen (z.B.  $LC_{50}$ Fische,  $EC_{50}$ Daphnien,  $EC_{50}$ Algen) verwendet werden. Je höher die berechnete  $TU_{Max}$  desto größer ist auch das Ausmaß zu erwartender Effekte. Unter Berücksichtigung der im Zulassungsverfahren üblichen Sicherheitsfaktoren werden Effekte oberhalb einer  $\log TU_{Max}$  von -2 (bei der Verwendung von Endpunkten, die aus akuten Toxizitätstests abgeleitet wurden z.B.  $EC_{50}$ Daphnie) bzw. -1 (bei der Verwendung von Endpunkten, die aus chronischen Toxizitätstests abgeleitet wurden z.B.  $EC_{50}$ Alge) erwartet.

Im Vergleich zu Wasserproben gestaltet sich eine Berechnung der  $TU_{Max}$  von Wirkstoffrückständen in Proben der Sedimentphase komplizierter, da für viele Wirkstoffe Toxizitätswerte für sedimentbewohnende Organismen in  $\mu\text{g kg}^{-1}$  dw (dw: dry weight bzw. Trockengewicht) fehlen. In diesem Fall sind zwei Vorgehensweisen denkbar: Einerseits kann die  $TU_{Max}$  basierend auf einer Wirkstoffauswahl berechnet werden, für welche Toxizitätswerte zur Verfügung stehen. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit zunächst die bioverfügbare Konzentration im Porenwasser abzuschätzen, die in Folge der Wirkstoffkonzentration in der Sedimentphase erwartet wird (Schäfer et al. 2011).

$$C_p = C_s / (f_{oc} \cdot K_{oc} + 1) \quad (3)$$

$C_p$ : Wirkstoffkonzentration im Porenwasser;  $C_s$ : Wirkstoffkonzentration in der Sedimentphase;  $f_{oc}$ : Organischer Kohlenstoffgehalt des Sediments;  $K_{oc}$ : Adsorptionskoeffizient;

Die erwarteten Konzentrationen im Porenwasser können dann in Formel 2 eingesetzt und mit der Effektkonzentration für die Wasserphase verglichen werden, beispielsweise dem  $EC_{50}$ -Wert für Daphnien, der in der Regel für alle Wirkstoffe vorhanden ist.

#### 1.1.5 Erfassung von Effekten: Bewertung der Makroinvertebratenstruktur

Um Effekte von PSM-Einträgen auf aquatische Ökosysteme im Freiland zu erfassen, wird häufig die Zusammensetzung und die Populationsdynamik der Makroinvertebratengemeinschaft herangezogen (Schulz & Liess 1999a; Berenzen et al. 2005; Schäfer et al. 2007). Insbesondere Auswertungsverfahren, die auf den ökologischen Eigenschaften von Arten, sogenannten „ecological traits“ basieren, sind gut geeignet PSM-Belastungen in Gewässern anzuzeigen. Ein solches Auswertungsverfahren, das eigens für die Indikation von PSM-Belastungen in Gewässern entwickelt wurde stellt das **SPEAR-Indikatorsystem** (SPEAR: species at risk) dar (Liess & Von der Ohe 2005). Entsprechend von bestimmten Eigenschaften wie der physiologische Sensitivität der Organismen gegenüber organischen Belastungen, der Generationszeit, dem Vorhandensein aquatischer Lebensstadien während der Applikationszeit, sowie des Wiederbesiedlungspotentials werden die Makroinvertebraten-Arten (Taxa) in „Risikoarten“ (SPEAR) und „Nicht-Risikoarten“ (Species not at risk: SPENotAR) eingeteilt. Anhand der Abundanz der SPEAR-Arten am Gesamtartenspektrum kann der Indikator  $SPEAR_{pesticides}$  berechnet (Formel 4; Beketov et al. 2009) und eine Wasserqualitätsklasse (1 Schlecht, 2 Ungenügend,

3 Moderat, 4 Gut, 5 Sehr gut) abgeleitet werden. Mit PSM unbelastete Gewässerabschnitte sollten einen  $\text{SPEAR}_{\text{pesticides}}$ -Index von mehr als 33 und damit eine Gewässerqualität von „Gut“ erreichen (Liess & Von der Ohe 2005).

$$\text{SPEAR}_{\text{pesticides}} = \frac{\sum_{i=1}^n \log(x_i + 1) \cdot y}{\sum_{i=1}^n \log(x_i + 1)} \cdot 100 \quad (4)$$

$i$ : Taxon;  $n$ : Gesamtzahl der Taxa;  $x_i$ : Abundanz des Taxons  $i$ ;  $y = 1$ , falls taxon  $i$  eine Risikoart ist, anderenfalls  $y = 0$ ;

Da  $\text{SPEAR}_{\text{pesticides}}$  im Gegensatz zu anderen Indikatoren wie beispielsweise dem Saprobienindex die PSM-Exposition im Freiland am besten abbildet (Liess et al. 2008), wurde der Indikator für die Auswertung der ökologischen Daten in der vorliegenden Dissertation verwendet. Darüber hinaus wurde die Anzahl sensibler Arten ( $\text{SPEAR}_{\text{number}}$ ) sowie der **Anteil an Ephemeroptera, Plecoptera und Trichoptera am Gesamtartenspektrum (EPT%)** als Indikatoren auf Gemeinschaftsebene berechnet. Eine völlige Unabhängigkeit des Indikators EPT% von den SPEAR-Indikatoren besteht allerdings nicht, da zahlreiche Arten der Ephemeroptera, Plecoptera und Trichoptera innerhalb des SPEAR-Konzeptes als „at risk“ definiert sind (Liess & Von der Ohe 2005).

#### 1.1.6 Risikominderungsmaßnahmen

Trotz der im Rahmen der PSM-Zulassung durchgeführten Risikobewertung kann es insbesondere in kleinen Gewässern intensiv genutzter Agrargebiete zu hohen PSM-Expositionen und Effekten auf die Lebensgemeinschaft in Folge von PSM-Belastungen (wie in Kapitel 1.1.3 erläutert) kommen. Kleine Gewässer zeichnen sich im Vergleich zu großen Gewässern durch, im Verhältnis zur Uferlänge geringeren Wasservolumina und häufig geringeren Abständen zu benachbarten Agrarflächen aus und sind daher einer besonderen Gefahr vor PSM-Einträgen ausgesetzt. Die durchgeführte Risikobewertung muss allerdings auch für diese Gewässer protektiv sein und Effekte auf die Lebensgemeinschaften dürfen nicht auftreten. Die Gründe, warum es trotz durchgeführter Risikobewertung in diesen Gewässern zu ökotoxikologisch relevanten PSM-Konzentrationen kommen kann sind vielgestaltig und können nicht abschließend geklärt werden. Einige Erklärungsmöglichkeiten werden jedoch im Folgenden kurz erläutert:

Beispielsweise können in der PSM-Zulassung verwendete Modellannahmen zur Expositionsabschätzung die nicht mit der Wirklichkeit übereinstimmen zur Erklärung beitragen. So zeigten Ohliger & Schulz (2010) im Rahmen einer Untersuchung von 104 Gewässerabschnitten und 197 Uferlandstreifen in der Weinanbauregion Pfalz, dass die in den derzeitigen Modellen zur Expositionsabschätzung verwendeten Annahmen größtenteils nicht die Charakteristika in der Realität abbilden. Die beispielhafte Einbeziehung realistischer Daten betreffend der untersuchten Gewässer

und Uferrandstreifen in die Expositionsabschätzung machte deutlich, dass die derzeit in Deutschland verwendeten Modellannahmen die Exposition von Abdrift im Untersuchungsgebiet um einen Faktor von 2,4 und von Oberflächenabfluss bis zu einem Faktor von 1,6 unterschätzen. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit wären darüber hinaus mögliche Anwendungsfehler (UBA 2006; BVL 2008) oder extreme klimatische Bedingungen wie intensive Niederschläge. Im Freiland treten in der Regel außerdem Mixturen von PSM auf (Berenzen et al. 2005; Rabiet et al. 2010; Bereswill et al. 2012). Dies kann dazu führen, dass Effekte auf Lebensgemeinschaften bereits bei Konzentrationen auftreten, in Folge derer bei der einzelnen Wirkstoffexposition noch kein Effekt zu erwarten gewesen wäre (Norgaard & Cedergreen 2010). Während eine Risikobewertung stets nur bezogen auf einen einzelnen Wirkstoff durchgeführt wird, ist das Auftreten von PSM-Mixturen im Freiland allerdings der Regelfall. Häufig werden unterschiedliche Wirkstoffe bereits in einer Tankmischung ausgebracht.

An Gewässerabschnitten, die aufgrund ihrer Exposition oder beobachteten Effekten als hoch mit PSM belastet eingestuft werden, kann folglich die Umsetzung von weiteren Risikominderungsmaßnahmen zur Reduzierung von PSM-Einträgen (über die im bisherigen Zulassungsverfahren berücksichtigten Anwendungsbestimmungen hinaus) sinnvoll sein. Unter **Risikominderungsmaßnahmen** versteht man alle Maßnahmen, die zu einem geringeren Risiko in Nichtzielökosystemen führen. Im konkreten Fall bedeutet dies ein geringeres Risiko in Folge von PSM-Einträgen in aquatischen Ökosystemen. Einerseits gibt es dabei **anwendungsbezogene Maßnahmen** (z.B. Anwendungsbestimmungen) und **landschaftsbezogene Maßnahmen** (Abbildung 1.2). Die Maßnahmen beeinflussen entweder direkt die PSM-Exposition in die Gewässer (**expositionsmindernde Maßnahmen**), oder wirken sich zwar nicht auf die Exposition, jedoch auf die entstehenden Effekte aus (**effektmindernde Maßnahmen**). Weiterhin lässt sich zwischen **emissions- und immissionsbezogenen Maßnahmen** unterscheiden. Emissionsbezogene Maßnahmen haben das Ziel PSM-Austräge von landwirtschaftlichen Flächen zu vermindern, wogegen immissionsbezogene Maßnahmen den Eintrag von PSM (sofern ein Austrag aus landwirtschaftlichen Flächen stattgefunden hat) in die Gewässer reduzieren sollen.

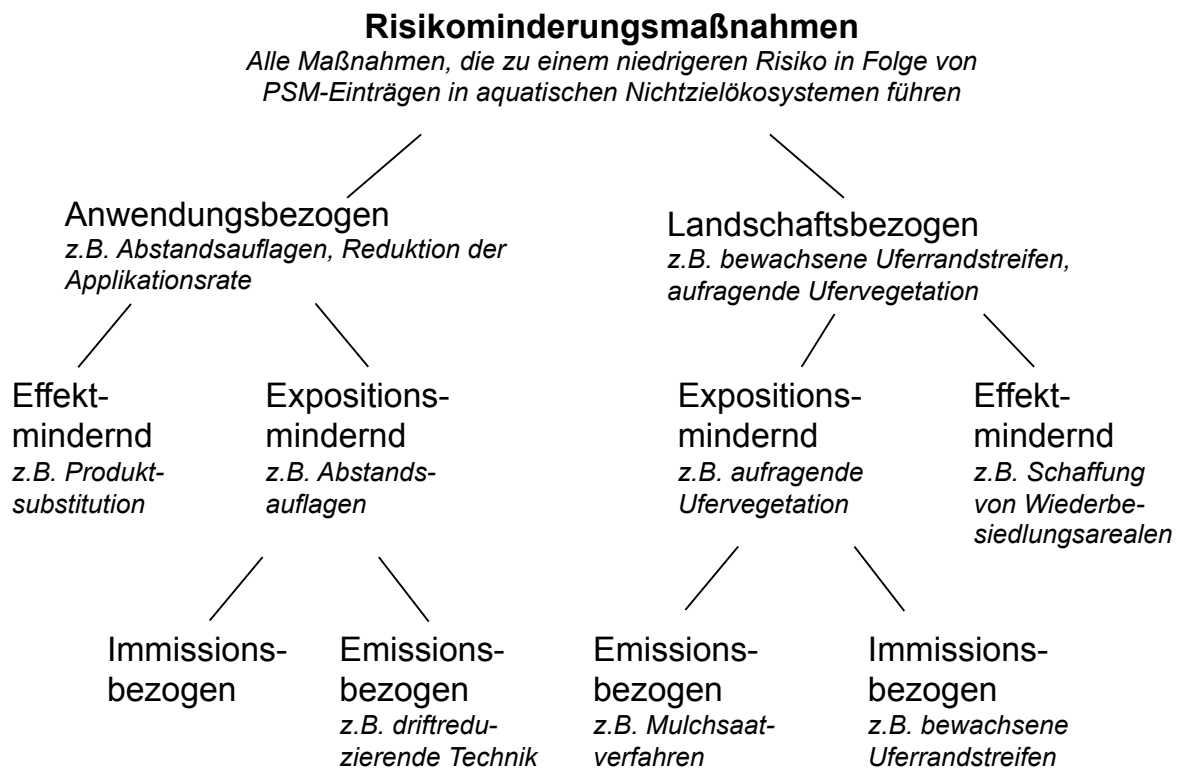


Abbildung 1.2: Differenzierung von Risikominderungsmaßnahmen nach unterschiedlichen Kriterien (verändert nach Bereswill et al. submitted).

Risikominderungsmaßnahmen zur Reduzierung von PSM-Einträgen in aquatische Ökosysteme erlangen im Zuge zahlreicher Regelwerke der Europäischen Union (EU) wie der Wasserrahmenrichtlinie (2000/60/EC; Europäische Kommission 2000), der Verordnung zum Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln (1107/2009; Europäische Kommission 2009b) sowie der Richtlinie für einen nachhaltigen Einsatz von Pflanzenschutzmitteln (2009/128/EC; Europäische Kommission 2009a) zunehmend an Bedeutung. Letztere verpflichtet die EU-Mitgliedsstaaten nationale Aktionspläne (NAP) zu entwickeln, unter anderem mit dem Ziel PSM-Einträge in Gewässer zu reduzieren (BMELV 2008). Im Rahmen des deutschen NAP sollen hierfür Regionen mit einer großen Anzahl an Gewässern mit einem hohen Expositionsrisiko für PSM identifiziert werden (BMELV 2008). In diesen sogenannten Hot Spots der PSM-Exposition ist die Umsetzung von Minderungsmaßnahmen notwendig, um Risiken für die aquatischen Lebensgemeinschaften zu vermeiden.

Im derzeitigen Verfahren der deutschen PSM-Zulassung werden zwar bereits bei Bedarf spezifische Anwendungsbestimmungen (Abstandsauflagen, verlustmindernde Applikationstechnik, Anwendungsverbote, bewachsene Randstreifen) zum Schutz der aquatischen Gemeinschaften festgelegt, über diese Maßnahmen hinaus, können jedoch weitere Ansätze des Risikomanagements beispielsweise in oben genannten Hot Spot Gebieten sinnvoll sein. Derzeit werden in Deutschland überwiegend anwendungs- und immissionsbezogene Risikominderungsmaßnahmen verwendet. Die Kontrolle von anwendungs-

bezogenen Managementmaßnahmen wie Abstandsaufgaben ist im Vergleich zu landschaftsbezogenen Managementmaßnahmen, die eindeutig identifiziert werden können, deutlich schwieriger und aufwendiger (Schulz et al. 2009). Die Umsetzung landschaftsbezogener Maßnahmen kann darüber hinaus weitere positive Effekte auf das Ökosystem wie Biotopvernetzung oder der Schaffung neuer Lebensräume (Lovell & Sullivan 2006) bewirken. So können bewachsene Rückhaltebecken in der Agrarlandschaft PSM-Einträge in Gewässer reduzieren (Stehle et al. 2011), aber auch ein wichtiges Jagdhabitat für geschützte Fledermausarten darstellen (Stahlschmidt et al. 2012). Die Umsetzung landschaftsbezogener Managementmaßnahmen unterstützt daher einen umfassenden Ökosystemschutz und fördert die Erhöhung der Biodiversität insgesamt in der Agrarlandschaft, welche als neues Ziel in der Verordnung (EC) 1107/2009 verankert ist. Darüber hinaus erlangen landschaftsbezogene Maßnahmen nicht zuletzt durch die „Greening“ Vorschläge der EU-Kommission einen bestimmten Prozentsatz an Agrarfläche als ökologische Vorrangflächen aus der Nutzung zu nehmen, an Bedeutung (Hart & Little 2012).

Mit Maßnahmen zur Reduzierung von PSM-Einträgen in Gewässer haben sich bereits nationale (Schulz et al. 2009) und internationale Expertengruppen (FOCUS 2007a; FOCUS 2007b; Reichenberger et al. 2007) beschäftigt. Bisher fehlte jedoch eine übersichtliche Zusammenstellung effektiver Maßnahmen für eine Anwendung beispielsweise von Behörden, Landschaftsplanern oder Gemeinden sowie eine Anleitung, wie geeignete Maßnahmen in der Praxis für belastete Einzugsgebiete identifiziert werden können. Für einige derzeit in der PSM-Zulassung verwendeter Maßnahmen, wie beispielsweise das **Anlegen bewachsener Uferrandstreifen** für die Reduzierung über Oberflächenabfluss eingetragener PSM, muss darüber hinaus noch weiter abgesichert werden, inwieweit diese das Risiko von Pflanzenschutzmittel-Einträgen tatsächlich unter Freilandbedingungen angemessen verringern. Obwohl zahlreiche Studien Reduktionsraten von mehr als 60 % bestätigen (Reichenberger et al. 2007; Zhang et al. 2010), gibt es Hinweise, dass bewachsene Randstreifen unter Freilandbedingungen aufgrund geringer Vegetationsbedeckung oder dem Vorkommen von Erosionsrillen häufig deutlich geringere Reduktionsraten besitzen (Reichenberger et al. 2007; Ohliger & Schulz 2010).

## 1.2 Zielsetzung

Vor diesem Hintergrund war es Ziel der vorliegenden Forschungsarbeit...

...mit PSM-belastete Agrargewässer zu identifizieren, an denen die Umsetzung von Risikominderungsmaßnahmen zur Reduzierung von PSM-Einträgen erforderlich wären. Hierfür wurden Gewässer in zwei intensiv landwirtschaftlich genutzten Untersuchungsgebieten (Kapitel 2) hinsichtlich ihrer **PSM-Exposition** in Folge von Oberflächenabfluss und mögliche **Effekte auf aquatische Makroinvertebraten** untersucht (Kapitel 3). Neben Gewässern im Ackeranbau, der flächenmäßig den größten Anteil landwirtschaftlich genutzter Fläche in Deutschland einnimmt (Statistisches Bundesamt 2012), wurden Gewässer im Weinanbau untersucht, da sich derzeit nur wenige Studien mit der PSM-Exposition in Gewässern angrenzend an Weinanbau beschäftigen, obwohl die Behandlungsintensität dieser Kultur mehrfach höher ist im Vergleich zu Ackeranbau.

...zu **überprüfen** inwieweit bereits in der Agrarlandschaft vorhandene **bewachsene Uferrandstreifen** geeignet sind PSM-Einträge über Oberflächenabfluss angemessen zu reduzieren (Kapitel 4).

...**geeignete Risikominderungsmaßnahmen** entsprechend der jeweiligen Belastungssituation des Gewässers **abzuleiten** (Kapitel 5).

...einen **Leitfaden** zu entwickeln der einerseits eine Übersicht an geeigneten möglichen Risikominderungsmaßnahmen (bewertet nach Effektivität, Umsetzbarkeit und Akzeptanz) bereitstellt und andererseits eine Anleitung zur Identifizierung geeigneter Maßnahmen auf Einzugsgebietsebene für Anwender gibt (Kapitel 6).

Die vorliegende Forschungsarbeit möchte damit einen Beitrag zur Umsetzung geeigneter Risikominderungsmaßnahmen in mit PSM-belasteten Gewässereinzugsgebieten und damit zum Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaften in Agrargewässern leisten.

### 1.3 Aufbau der Dissertation

Bei der vorliegenden Dissertation handelt es sich um eine kumulative Forschungsarbeit, die auf den im Folgenden aufgelisteten drei Veröffentlichungen (siehe Anhang 9.1 - 9.3) basiert, die sich mit unterschiedlicher Schwerpunktsetzung mit den in Kapitel 1.2 erläuterten Zielsetzungen beschäftigen.

- *Bereswill R, Golla B, Strelake M, Schulz R (2012). Entry and toxicity of organic pesticides and copper in vineyard streams: Erosion rills jeopardise the efficiency of riparian buffer strips. Agriculture, Ecosystems and Environment 146: 81-92.*

Der Schwerpunkt der Veröffentlichung lag auf der Charakterisierung der **PSM-Exposition** in Folge von Oberflächenabfluss (mit einem Fokus auf Fungiziden) in Gewässern angrenzend an Weinanbauflächen (in der Weinanbauregion Pfalz) und der **Identifizierung der Haupteintragswege, worauf basierend geeignete Risikominderungsmaßnahmen abgeleitet** wurden (Anhang 9.1). Die Studie zeigte, dass auch in Gewässern angrenzend an Weinanbau (in welchem die Applikation von Insektiziden eine zu vernachlässigende Rolle spielt) Konzentrationen an organischen Fungiziden und Kupfer gefunden werden, die ökotoxikologische Effekte auf die Lebensgemeinschaft in den Gewässern erwarten lassen. Das Vorhandensein breiter Uferrandstreifen hatte im Untersuchungsgebiet jedoch kaum Einfluss auf die in den Gewässern gefundenen Mengen an PSM, und scheinen daher im Untersuchungsgebiet nicht geeignet um PSM-Einträge in Gewässer zu reduzieren. Die Haupteinträge an PSM erfolgten über das befestigte Wegenetz und betonierte Wegeinleitungen, wodurch die Leistungsfähigkeit der Uferrandstreifen PSM aus dem Oberflächenabfluss zu vermindern stark eingeschränkt wird. Der Oberflächenabfluss konzentriert sich im Vorfeld durch das Wegenetz, damit kann eine Reduktionsminderung lediglich im ersten Meter des Uferrandstreifens, bevor der Oberflächenabfluss den Weg erreicht, stattfinden. Geeignete Risikominderungsmaßnahmen sollten daher im Untersuchungsgebiet an den identifizierten Haupteintragspfaden, Wegen und Wegeinleitungen ansetzen. Geeignet wären beispielsweise mit Gras bewachsene Wege oder bewachsene Rückhaltesysteme (z.B. Gräben oder Rückhaltebecken).

- *Bereswill R, Strelake M, Schulz R (2013). Current-use pesticides in stream water and suspended particles following runoff: exposure, effects, and mitigation requirements. Environmental Toxicology and Chemistry 32: 1254–1263.*

Die Veröffentlichung stellt die Ergebnisse einer Untersuchung kleiner Fließgewässer angrenzend an Ackeranbauflächen in der Region um Braunschweig dar, im Rahmen derer Gewässer hinsichtlich ihrer **PSM-Exposition** in Folge von Oberflächenabfluss und daraus resultierender **Effekte** auf die Lebensgemeinschaften hin untersucht wurden (Anhang 9.2). Die Untersuchung



zeigte, dass auch in Folge konventioneller landwirtschaftlicher Praxis ökotoxikologisch relevante PSM-Konzentrationen (in der Wasserphase gelöst oder an Sedimentpartikel gebunden) sowie damit verbundene Effekte in Agrargewässern auftreten können. Hohe Konzentrationen an gelöstem Lambda-Cyhalothrin führten zu einem Rückgang der Abundanz sensitiver Arten (wie z.B. der Köcherfliegenlarve *Limnephilus lunatus*). Wiederholte Kontaminationen können damit langfristig zu Veränderungen der Lebensgemeinschaft führen. Die derzeitige Zusammensetzung der Lebensgemeinschaften in den betrachteten Agrargewässern, die überwiegend von wenig sensitiven Arten dominiert wird, lässt vermuten, dass bereits eine Adaption an wiederkehrende PSM-Expositionereignisse stattgefunden hat. Die Umsetzung effektiver Risikominderungsmaßnahmen wäre daher an den Gewässern des Untersuchungsgebiets sinnvoll. In diesem Zusammenhang wäre unter anderem ein verbessertes Management bereits vorhandener Uferrandstreifen zu empfehlen, da gezeigt wurde, dass diese derzeit keinen ausreichenden Schutz vor PSM-Einträge über Oberflächenabfluss darstellen.

- *Bereswill R, Strelake M, Schulz R (submitted). Risk mitigation measures for diffuse pesticide entry into aquatic ecosystems: proposal of a guide to identify appropriate measures on a catchment scale. Integrated Environmental Assessment and Management.*

In dieser Veröffentlichung wird der im Rahmen der Dissertation entwickelte Leitfaden zur Identifizierung geeigneter **Minderungsmaßnahmen** zur Reduktion von PSM-Einträgen über Oberflächenabfluss und Abdrift in belasteten Gewässereinzugsgebieten dargestellt (Anhang 9.3). Basierend auf einer Kartierung des Gewässerumlandes können die „Haupteintragspfade“ lokalisiert und entsprechend der Belastungssituation geeignete Maßnahmen aus einem Set vorgeschlagener Risikominderungsmaßnahmen ausgewählt werden. Hierzu wurde ein Identifizierungsschlüssel entwickelt, der einerseits die Gefahr eines Eintrags via Abdrift und Oberflächenabfluss ermittelt und andererseits Vorschläge geeigneter Maßnahmen anbietet. Zu jeder Managementmaßnahme werden die wichtigsten Informationen zu Effektivität, Durchführbarkeit und Akzeptanz für den Anwender zusammengestellt. Der entwickelte Leitfaden leistet damit einen großen Beitrag zur Implementierung geeigneter Risikominderungsmaßnahmen in der Praxis.

Die Einordnung der einzelnen Veröffentlichungen mit ihren unterschiedlichen Schwerpunktsetzungen in den Gesamtkontext der Forschungsarbeit ist schematisch in Abbildung 1.3 dargestellt. Bereswill et al. (2013) und Bereswill et al. (2012) stellen dabei die Ergebnisse und Schlussfolgerungen von Freilanduntersuchungen in beiden Untersuchungsgebieten dar. Basierend auf den Erfahrungen im Rahmen dieser Untersuchungen sowie einer Literaturrecherche wurde der Leitfaden zur

Identifizierung geeigneter Risikominderungsmaßnahmen für belastete Gewässereinzugsgebiete entwickelt (Bereswill et al. submitted).

Im Folgenden werden nach einer kurzen Beschreibung der Untersuchungsgebiete und des Designs der Freilanduntersuchungen (Kapitel 2), die wichtigsten Ergebnisse von Bereswill et al. (2012), Bereswill et al. (2013) und Bereswill et al. (submitted) in den Kapiteln 3 bis 6 dargestellt und in Kapitel 7 abschließend zusammenfassend diskutiert. Die Veröffentlichungen (in englischer Sprache) können dem Anhang (Kapitel 9.1 - 9.3) der Dissertation entnommen werden.

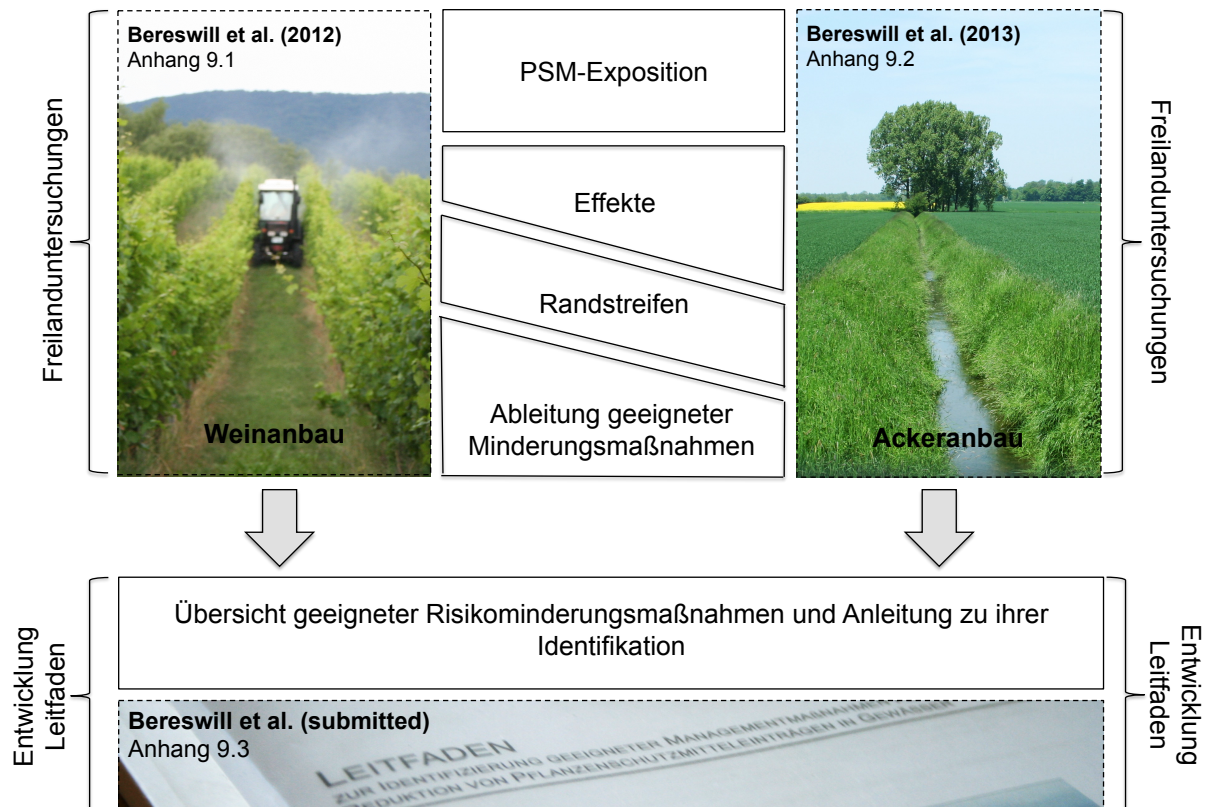


Abbildung 1.3: Schematischer Aufbau der Dissertation: Einordnung der Veröffentlichungen mit ihrer unterschiedlichen Schwerpunktsetzung in den Gesamtkontext der kumulativen Forschungsarbeit (Kästen mit gestrichelter Linie: Veröffentlichungen; Kästen mit durchgehender Linie: Zielsetzung). Basierend auf den Erfahrungen im Rahmen der Freilanduntersuchungen sowie einer Literaturrecherche wurde der Leitfaden zur Identifizierung geeigneter Risikominderungsmaßnahmen für belastete Gewässereinzugsgebiete entwickelt.

## 2 Untersuchungsgebiete und -design der Freilandstudien

Im folgenden Kapitel werden die Untersuchungsgebiete der Freilandstudien (Bereswill et al. 2012; Bereswill et al. 2013) vorgestellt und ein Überblick über Untersuchungsdesign und Probenahmemethoden vermittelt. Eine detaillierte Beschreibung der verwendeten Methoden (insbesondere der Probenaufbereitung- und Analytik) können Anhang 9.1 und 9.2 entnommen werden.

Im Rahmen der Dissertation wurden in der Anwendungssaison 2009 / 2010 in zwei intensiv landwirtschaftlich genutzten Untersuchungsgebieten, der Weinanbauregion Pfalz und der Ackeranbauregion um Braunschweig (Abbildung 2.1) kleine Fließgewässer auf ihre PSM-Exposition in Folge von Oberflächenabfluss und mögliche Effekte auf die aquatischen Lebensgemeinschaften untersucht.

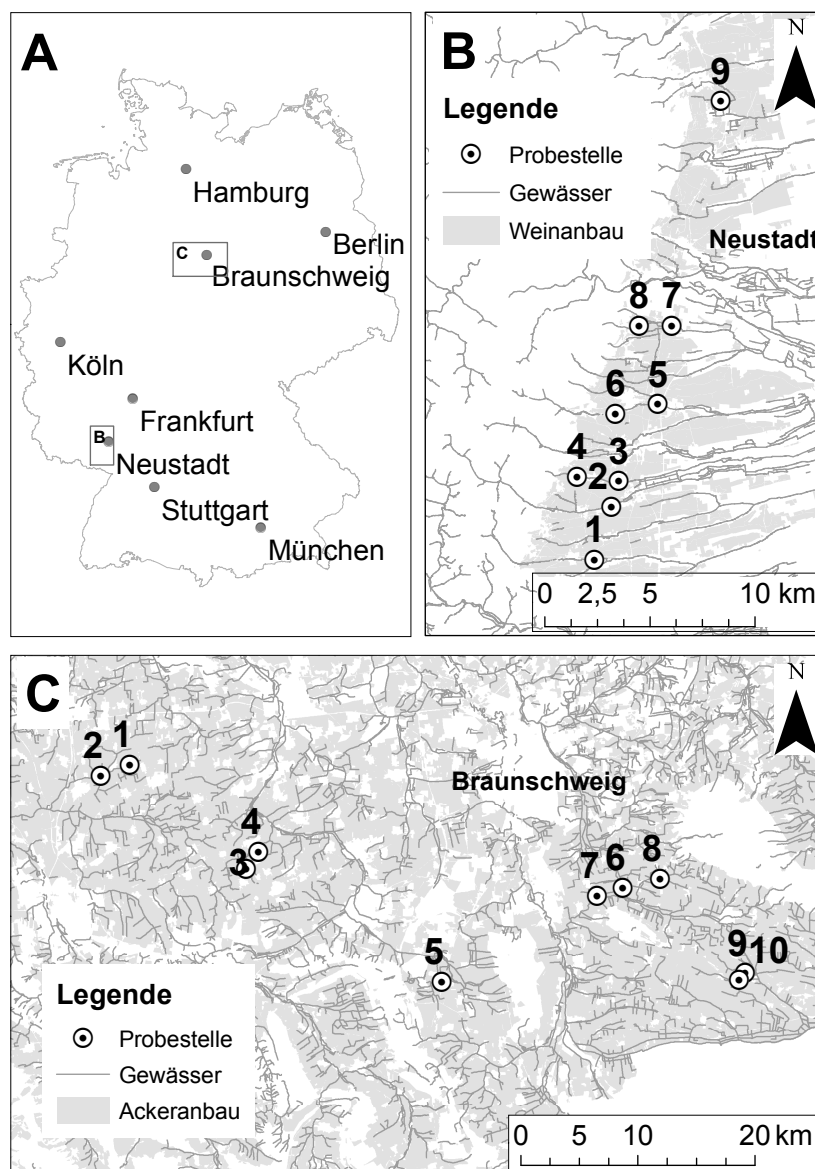


Abbildung 2.1: Lage der beiden Untersuchungsgebiete in Deutschland (A) und der Probestellen innerhalb der Weinanbauregion Pfalz (B) und der Ackeranbauregion um Braunschweig (C) (verändert nach Bereswill et al. 2012 und Bereswill et al. 2013).

Die Untersuchungen wurden dabei in der Ackeranbauregion von Mai bis Mitte Juni durchgeführt, da in diesem Zeitraum laut Anwendungsempfehlungen die Applikation von Insektiziden, Herbiziden sowie Fungiziden zu erwarten ist. Die Gewässer in der Weinanbauregion wurden aufgrund der dort üblichen längeren Anwendungsperiode von PSM (Kapitel 1.1.1) daran anschließend jeweils von Ende Juni bis Mitte August untersucht. Die Probestellen wurden in beiden Untersuchungsgebieten so ausgewählt, dass sie einerseits (z.B. durch einen hohen Anteil an Agrarfläche im Einzugsgebiet) ein Risiko für PSM-Einträge besitzen und andererseits ein Spektrum unterschiedlicher Uferrandstreifenbreiten repräsentieren (Tabelle 1 in Bereswill et al. 2012; Tabelle 1 in Bereswill et al. 2013).

In Folge von starken Niederschlagsereignissen von mehr als 10 mm pro Tag wurden in den Gewässern Proben der Wasser- sowie der Sedimentphase (in der Wasserphase transportierte Sedimentpartikel) mit Hilfe passiver Probenahmesysteme nach Schulz et al. (2001) und Liess et al. (1996) entnommen. Zur Entnahme der Wasserproben wurden zwei Braunglasflaschen (Volumen 1 l) in verschiedenen Höhenstufen über dem Normalwasserstand an einer Eisenstange befestigt (Abbildung 2.2A). Steigt der Wasserspiegel in Folge eines Niederschlagsereignisses im Gewässer an, so füllen sich die Braunglasflaschen mit Wasser. Speziell präparierte Deckel gewährleisten dass kein Niederschlag direkt in die Flaschen gelangen kann. Basierend auf der Annahme, dass die Belastungsspitze mit PSM im Gewässer mit dem höchsten Wasserstand zusammenfällt (Rabiet et al. 2010) wurde jeweils die oberste gefüllte Flasche nach einem Ereignis zur Analyse entnommen. Die Probenahme der Sedimentphase erfolgte mit Sammlern bestehend aus einer mit Alufolie ausgekleideten Plastikschaale, in deren Deckel eine Öffnung (Durchmesser 2 cm) geschnitten wurde. Der Sammler wurde am Gewässerboden verankert (Abbildung 2.2B). Mit dem Wasser transportierte suspendierte Partikel gelangen durch die Öffnung in den Sammler, und wurden wöchentlich zur Analyse entnommen.

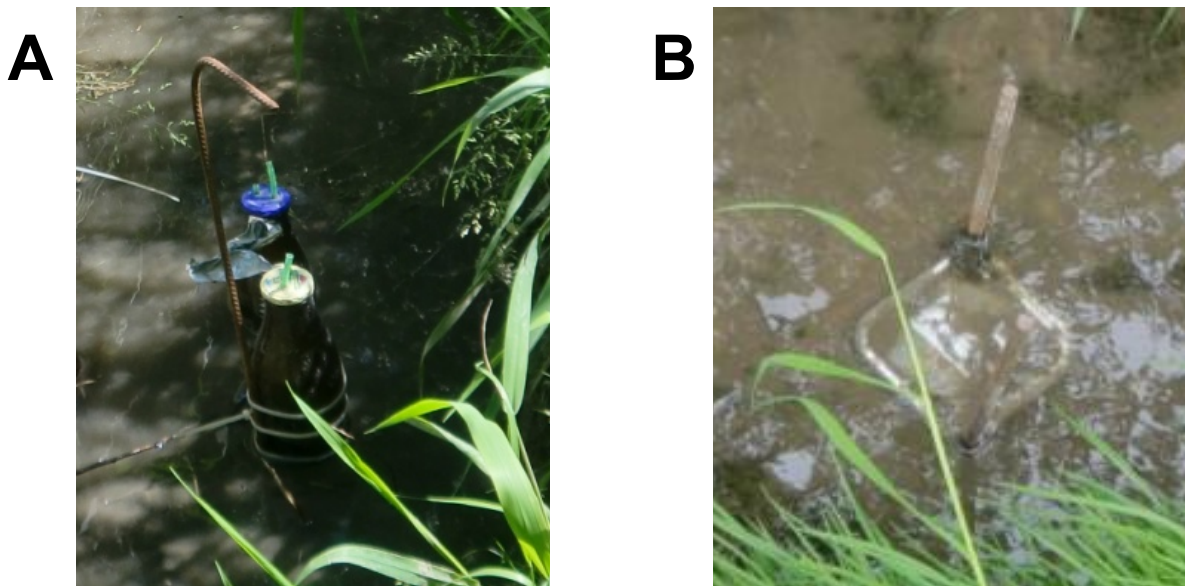


Abbildung 2.2: Systeme zur Entnahme der Proben der Wasserphase (A) und der Sedimentphase (B) in Folge von Oberflächenabfluss in den Gewässern (Foto A: Renja Bereswill; Foto B: Kathrin Maaßen).

In der Weinanbauregion wurde darüber hinaus nochmals fünf Probestellen (1, 2, 3, 4 und 9) intensiv auf ihre PSM-Exposition in der Wasserphase näher untersucht. Dabei wurden zusätzlich Proben im Oberlauf der ursprünglichen Stellen entnommen. Außerdem wurden während starker Niederschläge Proben des Oberflächenabflusses direkt in Wegeinleitungen entnommen, welche den Oberflächenabfluss von den Weinbergen konzentriert in die angrenzenden Gewässer weiterleiten.

Die Proben wurden auf Wirkstoffrückstände zur Zeit der Untersuchungsjahre (2009/2010) häufig verwendeter PSM hin untersucht, die auf Basis der Anwendungsempfehlungen des landwirtschaftlichen Beratungsdienstes für das jeweilige Untersuchungsgebiet identifiziert wurden. Die jeweiligen Wirkstoffe sowie eine Beschreibung der Probenaufbereitung und Rückstandsanalytik sind Bereswill et al. (2012) und Bereswill et al. (2013) zu entnehmen.

Um die Proben hinsichtlich ihrer Toxizität miteinander zu vergleichen und mögliche Effekte auf die biologische Gemeinschaft abzuschätzen, wurde das Konzept der toxischen Einheiten angewendet und die  $TU_{Max}$  je Probe berechnet (Kapitel 1.1.4; Bereswill et al. 2012; Bereswill et al. 2013). Ergänzend wurde in der Ackeranbauregion um Braunschweig mit der Surber Sampler Methode die Makroinvertebratenstruktur der Gewässer aufgenommen, um Effekte auf die Lebensgemeinschaft im Freiland zu erfassen. Die Daten wurden mit Hilfe des SPEAR-Konzeptes sowie des EPT% Indexes ausgewertet (Kapitel 1.1.5).

Da neben organischen PSM auch Fungizide basierend auf Kupfer im Weinanbau eine große Rolle spielen wurden in der Weinanbauregion Pfalz auch Proben der Wasser- und Sedimentphase auf Kupferrückstände überprüft. Die Sedimentphase wurde mit Hilfe von, oben beschriebenen Sammlern (allerdings nicht mit Alufolie ausgekleidet) entnommen, die für einen Zeitraum von zwei Wochen am Gewässerboden fixiert wurden. Zusätzlich wurden die Wasserproben, die in Folge zweier Niederschlagsereignisse in 2010 gesammelt wurden, hinsichtlich Kupfer analysiert (Beschreibung der Methodik siehe Bereswill et al. 2012).

### **3 Pflanzenschutzmittel-Exposition in Folge von Oberflächenabfluss und Effekte auf die aquatische Gemeinschaft**

*Die Inhalte dieses Kapitels wurden in Bereswill et al. (2012) und Bereswill et al. (2013) veröffentlicht. Die wichtigsten Aspekte werden in diesem Kapitel nochmals zusammenfassend dargestellt. Eine detaillierte Beschreibung der verwendeten Methodik und der Ergebnisse kann Anhang 9.1 und 9.2 entnommen werden.*

#### **3.1 Pflanzenschutzmittel-Exposition von Gewässern angrenzend an Weinanbau und Abschätzung möglicher Effekte**

In den an Weinanbau angrenzenden Gewässern konnten sowohl in der Wasser- als auch in der Sedimentphase PSM (überwiegend Fungizide) in relevanten Konzentrationen festgestellt werden. Die Proben (57 Proben der Wasserphase und 25 Proben der Sedimentphase) enthielten im Mittel einen Mix aus  $8 \pm 4$  unterschiedlichen Wirkstoffen; die Gesamt-PSM-Konzentrationen je Probe variierten in einem Bereich von 1,4 bis 8,9  $\mu\text{g/l}$  in der Wasserphase (Abbildung 3.1A und 3.2) und zwischen 16 und 670  $\mu\text{g/kg dw}$  in der Sedimentphase (Abbildung 3.1B). In Folge eines intensiven Niederschlagsereignisses (am 14.07.2010; Abbildung 3.2) welchem eine 34 Tage andauernde Trockenphase vorausging, wurden sogar noch deutlich höhere PSM-Konzentrationen im Bereich  $7,0\text{--}83 \mu\text{g l}^{-1}$  in den Gewässern festgestellt. Da Fungizide im Weinanbau in einem etwa 10 bis 14-tägigem Rhythmus ausgebracht werden (Kapitel 1.1.1), könnte es während dieser 34-tägigen Trockenperiode zu drei bis vier Applikationen je Weinberg gekommen sein<sup>1</sup>. Im Falle eines dann folgenden Niederschlagsereignisses werden die auf den landwirtschaftlichen Flächen angereicherten Wirkstoffe via Oberflächenabfluss in die Gewässer transportiert und führen dort zu hohen PSM-Expositionen.

Wie aufgrund der Anwendungsdaten (Roßberg 2009) erwartet, machten Fungizide mit  $98,8 \pm 3,5 \%$  den größten Anteil an den gefundenen PSM-Rückständen aus. Am häufigsten wurden im Jahr 2009 die Wirkstoffe Folpet (in 100 % der Proben), Boscalid (96 %), Myclobutanil (85 %) und Metrafenon (81 %) in der Wasserphase nachgewiesen. Die gefundenen Konzentrationen waren dabei signifikant mit der Anwendungshäufigkeit (nach Roßberg 2009) und der Applikationsrate (Tabelle 2 in Bereswill et al. 2012) korreliert ( $R^2 = 0,78$ ;  $p < 0,01$ ;  $n = 19$ ; Multiple lineare Regression). In der Sedimentphase ähnelte das gefundene Wirkstoffspektrum dem der Wasserphase, allerdings wurden auch Rückstände an Wirkstoffen mit hohem  $K_{OC}$  ( $> 6000$ ) wie Quinoxifen (in 100 % der Proben) und Indoxacarb (52 %) festgestellt, sowie Rückstände von Tebuconazol (100 %). Die am häufigsten gefundenen Wirkstoffe in 2010 unterschieden sich im Vergleich zu 2009 leicht, was vermutlich auf unterschiedliche klimatische Bedingungen und einem damit einhergehenden unterschiedlichen Krankheitsdruck zurückzuführen ist. Am häufigsten wurden im Jahr 2010 die Wirkstoffe Myclobutanil (in 100 % der

---

<sup>1</sup> Folgendes Beispiel soll den dargestellten Sachverhalt verdeutlichen: Bei einer Applikation an Tag 2 der 34-tägigen Trockenperiode und 10-tägigem Applikationsrhythmus, sind weitere Applikationen an Tag 12, 22 und 32 zu erwarten. Demnach könnten schlimmstenfalls 4 Applikationen während der Trockenperiode erfolgt sein. Bei 14-tägigem Applikationsrhythmus hätten dagegen 3 Applikationen stattgefunden.

Proben), Boscalid (100 %), Pyrimethanil (97 %), Trifloxystrobin (97 %) und Dimethomorph (94 %) nachgewiesen.

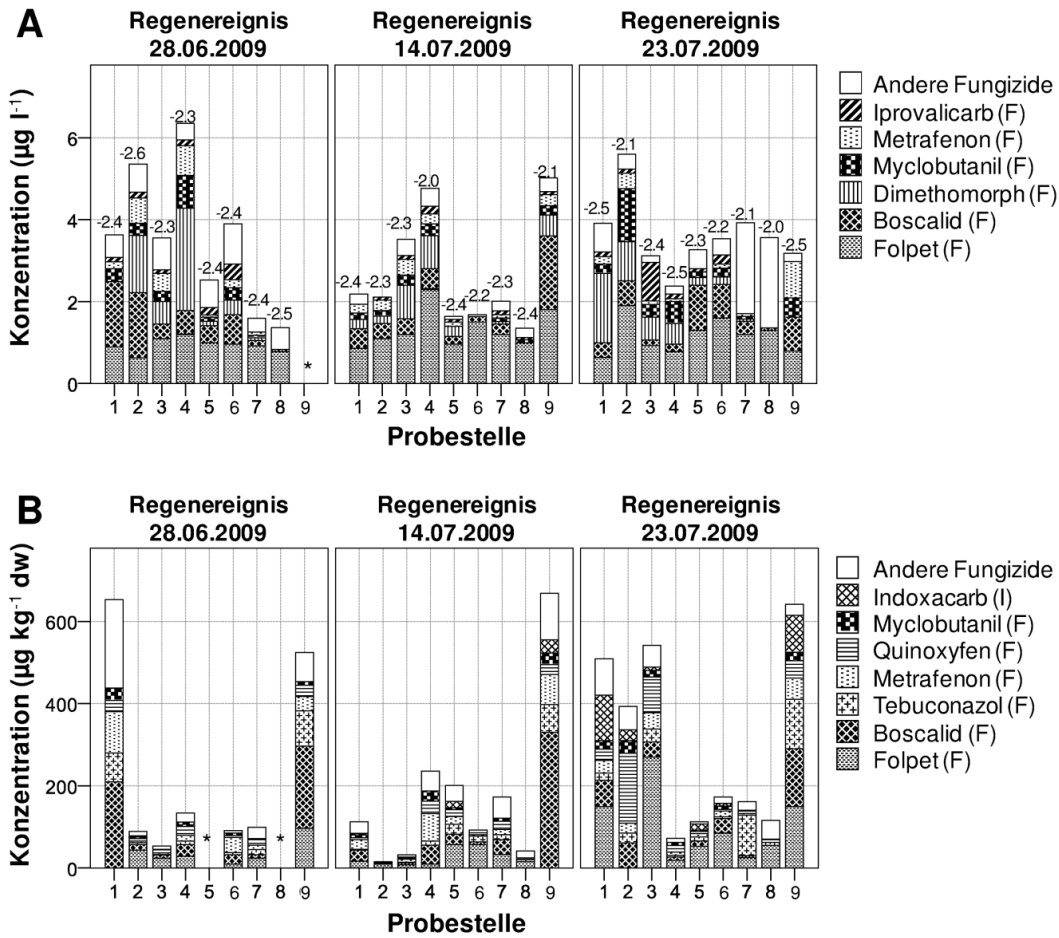


Abbildung 3.1: Detektierte Pflanzenschutzmittelkonzentrationen in der Wasserphase (A) und in der Sedimentphase (B) an den Probestellen in der Weinanbauregion Pfalz in Folge von Oberflächenabfluss (2009). Die am häufigsten detektierten Wirkstoffe sind im Detail dargestellt. Die Werte oberhalb der Balken geben die maximalen toxischen Einheiten ( $\log TU_{Max}$ ) je Wasserprobe an (\*: keine Daten verfügbar; F: Fungizid; I: Insektizid) (Bereswill et al. 2012 (Corrigendum: 2013)).

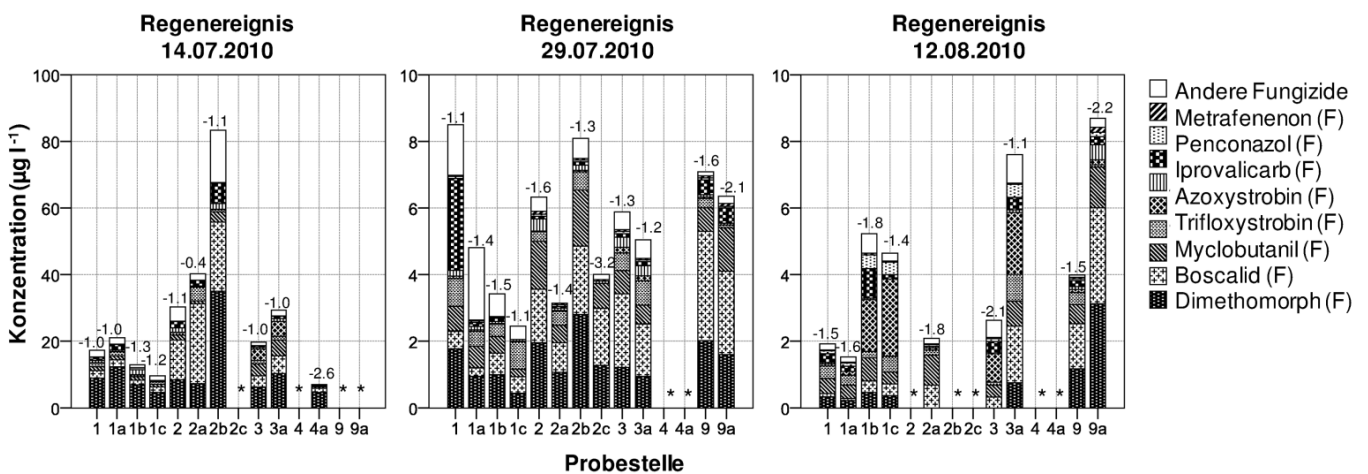


Abbildung 3.2: Pflanzenschutzmittelkonzentration in der Wasserphase an den Probestellen in der Weinanbauregion Pfalz in Folge von Oberflächenabfluss (2010). Die am häufigsten detektierten Wirkstoffe sind im Detail dargestellt. Die Werte oberhalb der Balken geben die maximalen toxischen Einheiten ( $\log TU_{Max}$ ) je Probe an (\*: keine Daten verfügbar; F: Fungizid) (Bereswill et al. 2012).

Über den Balken in Abbildung 3.1A und Abbildung 3.2 ist die, für die jeweilige Probe berechnete  $\log TU_{\text{Max}}$  dargestellt. Die Berechnung erfolgte nach Formel 2 (Kapitel 1.1.4), wobei der Toxizitätswert ( $Tox_i$ ) des gegenüber dem jeweiligen Wirkstoff sensitivsten Organismus ( $EC_{50}$  Daphnie,  $LC_{50}$  Fisch,  $EC_{50}$  Alge) verwendet wurde. Die in Abbildung 3.1A und Abbildung 3.2 dargestellte  $\log TU_{\text{Max}}$  repräsentiert ausschließlich Werte, die auf Toxizitätswerte von Daphnien oder Fischen zurückzuführen sind, da fast alle gemessenen Wirkstoffe die höchste Toxizität gegenüber diesen beiden Organismengruppen aufwiesen. Die Werte zeigen, dass auch in Folge von Fungizid-Einträgen in Gewässern angrenzend an Weinanbau Effekte auf die aquatische Lebensgemeinschaft zu erwarten sind. Zwar lagen die Mehrzahl der in 2009 ermittelten  $\log TU_{\text{Max}}$  unterhalb eines Wertes von -2 (welcher in der akuten aquatischen Risikobewertung als Grenzwert für zu erwartende Effekte verwendet wird), allerdings wurden 2010 bei 78 % der Proben Überschreitungen festgestellt. Bei 16 % der Proben wären sogar unter Annahme eines Sicherheitsfaktors von 10, Effekte im Freiland zu erwarten. Diese höhere Toxizität der Proben in 2010 kann einerseits auf eine Verschiebung des Wirkstoffspektrums hin zu, für aquatische Lebewesen toxischeren Wirkstoffen (z.B. Trifloxystrobin), aber auch auf die, dem Niederschlagsereignis vom 14.07.2010 vorausgehenden 34-tägigen Trockenperiode zurückgeführt werden. Betrachtet man ausschließlich die Toxizität der in der Wasserphase gefundenen Wirkstoffe gegenüber Algen (nicht in Abbildung 3.1A und Abbildung 3.2 dargestellt), so zeigt sich, dass (ohne Berücksichtigung des extremen Niederschlagsereignisses in 2010) in Folge von 15 % der Proben Effekte auf Algen im Gewässer zu erwarten wären. Darüber hinaus sind 90 % der Proben in Folge des extremen Niederschlagsereignisses als für Algen toxisch einzustufen.

Für die Proben der Sedimentphase wurde die  $\log TU_{\text{Max}}$  basierend auf fünf Wirkstoffen (Fludioxonil, Penconazol, Quinoxifen, Triadimenol, Tebufenpyrad) berechnet, für welche Toxizitätsdaten in  $\mu\text{g kg}^{-1}$  für Sedimentorganismen vorhanden waren (NOEC für *Chironomus riparius*; PPDB 2009). Die Werte liegen in einem Bereich von -2,8 bis -0,5 mit einem mittleren Wert von -1,6 (nicht in Abbildung 3.1 dargestellt). Bei Annahme eines Sicherheitsfaktors von 10 (dessen Verwendung in der chronischen Risikobewertung und damit bei NOEC-Werten üblich ist), wäre in Folge zweier Proben der Sedimentphase ein Effekt auf die Lebensgemeinschaft zu erwarten. Verantwortlich für diese Überschreitung waren hohe Konzentrationen des Fungizids Quinoxifen ( $87 \mu\text{g kg}^{-1} \text{ dw}$  und  $170 \mu\text{g kg}^{-1} \text{ dw}$ ;  $\text{NOEC}_{C. \text{ riparius}} = 543 \mu\text{g kg}^{-1}$ ; PPDB 2009).

Da neben organischen PSM auch Fungizide basierend auf Kupfer im Weinanbau eine große Rolle spielen, wurden in Folge von Oberflächenabfluss entnommene Proben der Wasser- und Sedimentphase ebenfalls auf Kupfer-Gehalte überprüft (Abbildung 3.3). Kupfer wird im Weinanbau in Form von Kupferhydroxid, Kupferoktanoat und Kupferoxychlorid als Fungizid ausgebracht, und speziell auch im ökologischen Weinanbau angewendet. Die Proben der Wasserphase enthielten  $0\text{-}16,7 \mu\text{g l}^{-1}$  gelöstes Gesamtkupfer (Median =  $4,5 \mu\text{g l}^{-1}$ ) (Bereswill et al. 2012 (Corrigendum: 2013)). Für eine Bewertung der Toxizität ist jedoch der Anteil freier Kupferionen von Bedeutung (Kramer et al. 2004),



deren Vorkommen hauptsächlich vom gelösten organischen Kohlenstoffgehalt (DOC) und dem pH-Wert in den Gewässern abhängen (De Schamphelaere & Janssen 2004). Die Kenntnis dieser beiden Größen ermöglicht eine Abschätzung der Toxizität von gelöstem Gesamtkupfer auf den Organismus *Daphnia magna* (De Schamphelaere & Janssen 2004). Für die Gewässer in der Untersuchungsregion ergab sich demnach ein 21-Tage NOEC für *D. magna* im Bereich 60 bis 224  $\mu\text{g l}^{-1}$  Gesamtkupfer. Unter Berücksichtigung eines Sicherheitsfaktors von 10, wären demnach Effekte auf die Lebensgemeinschaften der Gewässer zu erwarten (Abbildung 3.3).

In der Sedimentphase wurden Kupferkonzentrationen im Bereich 7,3-116,9  $\text{mg kg}^{-1}$  dw nachgewiesen (Abbildung 3.3). Diese waren im Mittel zehn Mal größer als die geologisch bedingte Hintergrundkonzentration von 1,6-6,7  $\text{mg kg}^{-1}$  dw. Nach Wachs (1998) sind damit 57 % der Proben als kritisch bzw. hochgradig belastet zu bewerten. Auch Vergleiche mit Toxizitätsdaten aus Studien von Pery et al. (2008) und Roman et al. (2007) ergaben, dass die im Untersuchungsgebiet gemessenen Kupferkonzentrationen ökotoxikologisch besorgniserregend sind.

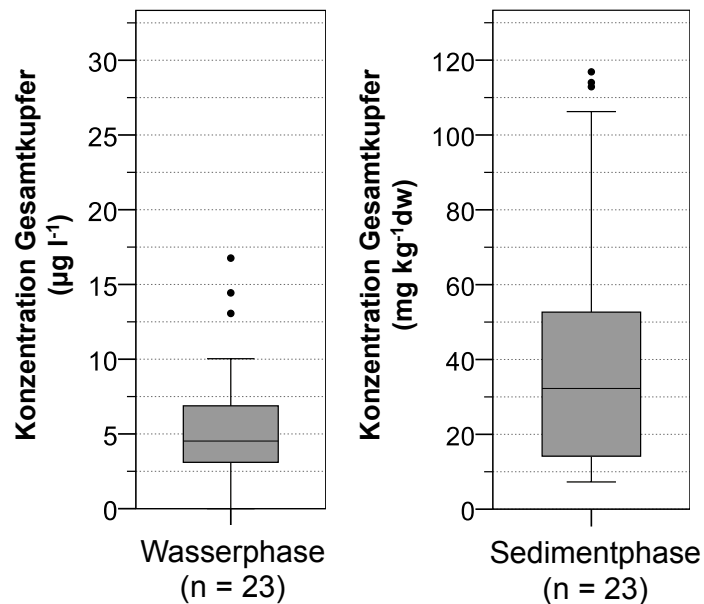


Abbildung 3.3: Konzentrationen an Gesamtkupfer in der Wasser- und Sedimentphase der Gewässer angrenzend an Weinanbau in Folge von Oberflächenabfluss. Die schwarze horizontale Linie markiert den Median, die grauen Boxen markieren das 25.-75. Perzentil und die Balken markieren die Spannweite ohne Ausreißer (schwarze Punkte) (Bereswill et al. 2012 (Corrigendum: 2013)).

### 3.2 Pflanzenschutzmittel-Exposition und Effekte auf die Makroinvertebratengemeinschaft in Gewässern angrenzend an Ackeranbau

In der Ackeranbauregion um Braunschweig wurden im Jahr 2009 sowohl in der Wasser- als auch in der Sedimentphase PSM-Wirkstoffkonzentrationen in ökotoxikologisch relevanter Höhe festgestellt (Abbildung 3.4). Die Wasserproben ( $n = 15$ ) enthielten im Mittel  $3 \pm 2$  unterschiedliche Wirkstoffe, am häufigsten wurden das Herbizid Ethofumesat (in 87 % der Proben) sowie die Fungizide Epoxiconazol (67 %) und Tebuconazol (40 %) gefunden. Aber auch Insektizide wie Lambda-Cyhalothrin (27 %), sowie vereinzelt Alpha-Cypermethrin und Pirimicarb konnten an drei Probestellen (1, 3 und 4) in der Wasserphase nachgewiesen werden. Diese Insektizid-Konzentrationen (v.a. von Lambda-Cyhalothrin) lassen an allen drei Probestellen Effekte auf die Makroinvertebratengemeinschaft erwarten ( $\log TU_{Max} = -0,6$  bis  $0,2$ ).

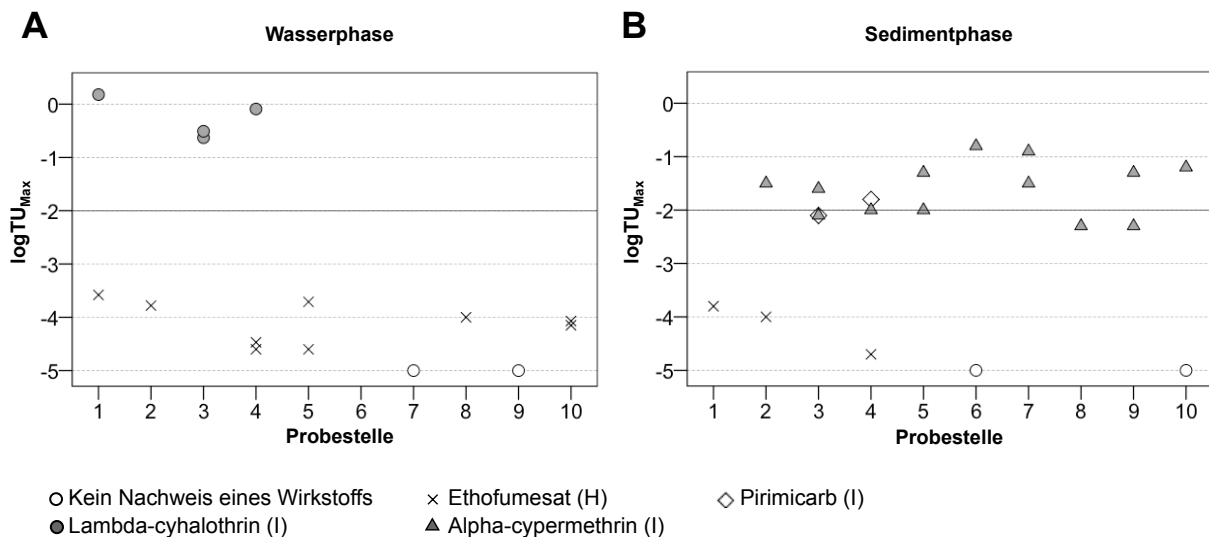


Abbildung 3.4: Maximale toxische Einheiten ( $\log TU_{Max}$ ) je Probestelle in den Proben der Wasserphase (A;  $n = 15$ ) und in den Proben der Sedimentphase (B;  $n = 20$ ) in der Ackeranbauregion um Braunschweig. Oberhalb der horizontalen Linie bei  $\log TU_{Max} -2$  werden Effekte auf die aquatische Lebensgemeinschaft im Gewässer erwartet. Die PSM-Wirkstoffe auf welche die  $\log TU_{Max}$  zurückzuführen ist, werden durch unterschiedliche Symbole angezeigt (I = Insektizide; H = Herbizide) (Bereswill et al. 2013).

Diese Vermutung wurde auch durch die Analyse der Makroinvertebratenstruktur bestätigt. An den Probestellen 3 und 4, die sich durch eine hohe Belastung mit Insektiziden (Lambda-Cyhalothrin) in der Wasserphase auszeichneten (Abbildung 3.4A), konnte ein Rückgang sensibler Makroinvertebratenarten beobachtet werden (Abbildung 3.5). Innerhalb der Untersuchungsperiode von Anfang Mai 2009 (vor Insektizid-Einträgen via Oberflächenabfluss) bis Mitte Juni 2009 (nach den Insektizid-Einträgen via Oberflächenabfluss) wurde sowohl die Abundanz sensibler Arten, indiziert durch den Indikator  $SPEAR_{pesticides}$ , als auch die Anzahl sensibler Arten ( $SPEAR_{number}$ ) signifikant reduziert ( $p < 0,05$ ; T-Test im Falle einer Normalverteilung ansonsten Mann-Whitney-U-Test). Probestelle 1, die ebenfalls hohe Belastungen in der Wasserphase aufwies, ist in Abbildung 3.5 nicht dargestellt, da sie im Untersuchungsverlauf austrocknete. Im Mai konnten jedoch keine sensiblen Arten an dieser

Probestelle gefunden werden. An allen anderen Probestellen mit niedriger PSM-Belastung ( $\log TU_{\text{Max}} < -3,5$ ) konnte ein signifikanter Rückgang sensibler Arten nicht beobachtet werden. Allerdings zeigte sich an den Probestellen 2, 5 und 8 ein (nicht signifikanter) Trend abnehmender  $SPEAR_{\text{pesticides}}$  Werte. Diese Tendenz könnte auf  $\log TU_{\text{Max}}$  Werte in der Wasserphase im Bereich -4 bis -3 (Abbildung 3.4A) zurückzuführen sein. Ähnliche Rückgänge in der Abundanz sensibler Arten in Folge von Belastungen in dieser Größenordnung ( $\log TU$  im Bereich -3,5 bis -2) wurden bereits von anderen Autoren gezeigt (Liess & Von der Ohe 2005; Schäfer et al. 2007). Einflüsse der physiko-chemischen Gewässerparameter auf die Makroinvertebratenstruktur konnten ausgeschlossen werden.

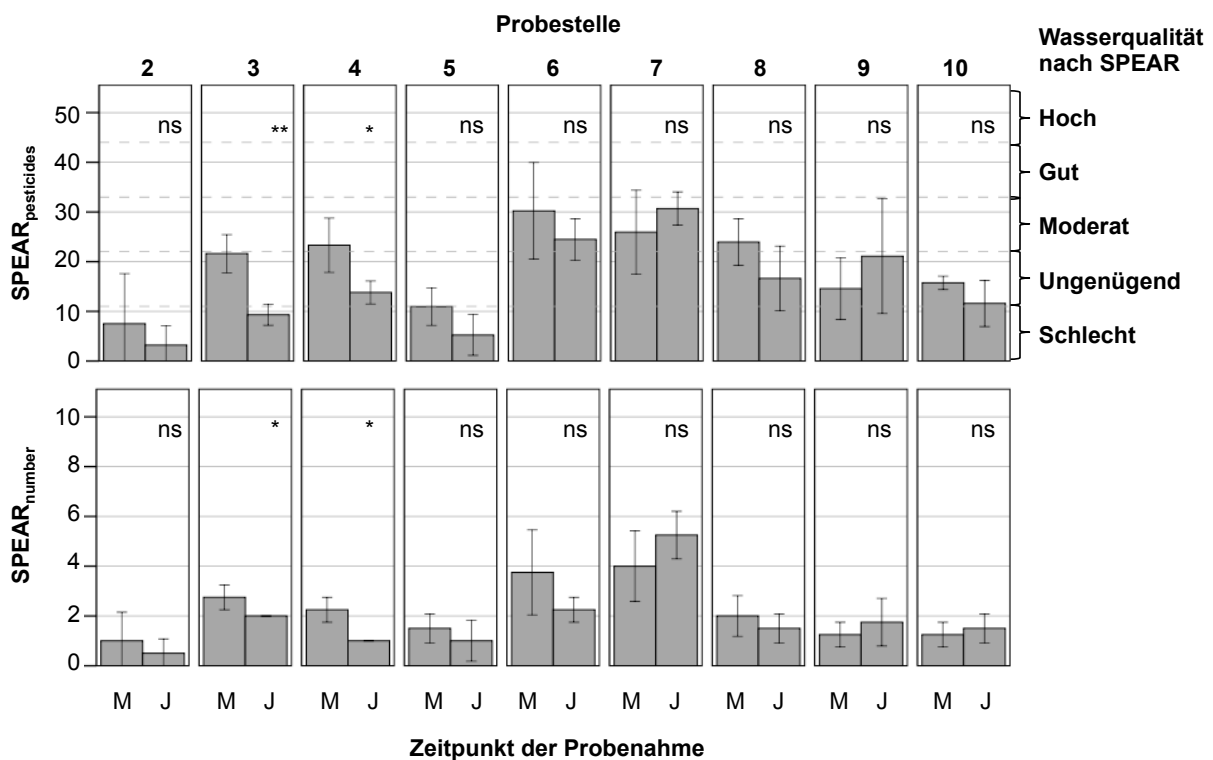


Abbildung 3.5: Veränderungen der Makroinvertebratenstruktur innerhalb der Untersuchungsperiode 2009:  $SPEAR_{\text{pesticides}}$  und  $SPEAR_{\text{number}}$  (Mittelwert  $\pm$  Standardabweichung) zu Anfang der Untersuchungsperiode 13./14. Mai (vor Insektizid-Einträgen über Oberflächenabfluss) und am Ende der Untersuchungsperiode 12./13. Juni (nach Insektizid-Einträgen über Oberflächenabfluss). Probestelle 1 ist nicht dargestellt, da das Gewässer während der Untersuchungsperiode austrocknete und die Makroinvertebraten daher im Juni nicht erfasst werden konnten (ns: Nicht signifikant; \* Signifikant  $p < 0,05$ ; \*\* Höchst signifikant  $p < 0,01$ ; M: Mai; J: Juni) (verändert nach Bereswill et al. 2013).

In den Proben der Sedimentphase ( $n = 20$ ) wurden ebenfalls meist Gemische unterschiedlicher Wirkstoffe festgestellt, im Mittel  $4 \pm 2$ . Am häufigsten wurden die Insektizide Alpha-Cypermethrin (in 75 % der Proben) und Lambda-Cyhalothrin (45 %), aber auch die Fungizide Epoxiconazol (60 %), Spiroxamin (60 %), Fenpropimorph (50 %), und Tebuconazol (25 %) sowie das Herbizid Ethofumesat (52 %) gefunden. In Folge der Wirkstoffrückstände (v.a. Alpha-Cypermethrin) in der Sedimentphase sind mit  $\log TU_{\text{Max}}$ -Werten größer gleich -2 an fast allen Probestellen Effekte auf die Makroinvertebratengemeinschaft zu erwarten (Abbildung 3.4B).

Ein Zusammenhang zwischen der in der Sedimentphase festgestellten PSM-Belastung und Veränderungen der Makroinvertebratenstruktur innerhalb der Untersuchungsperiode konnte jedoch nicht festgestellt werden. Die hohen PSM-Konzentrationen der Sedimentphase müssen vielmehr als ein Indikator angesehen werden, der eine hohe PSM-Exposition aller untersuchten Gewässer anzeigt. Sedimente haben die Eigenschaft PSM-Konzentrationen über einen längeren Zeitraum zu aggregieren, und können daher als Indikator für in der Vergangenheit stattgefundenener PSM-Einträge fungieren (Friberg et al. 2003). Betrachtet man die Makroinvertebratenstruktur insgesamt so zeigt sich, dass die Lebensgemeinschaften bereits zu Beginn der Untersuchungsperiode (vor den Insektizid-Einträgen über Oberflächenabfluss) überwiegend von robusten, gegenüber PSM wenig sensitiven Arten geprägt war ( $\text{SPEAR}_{\text{pesticides}} < 33$ ; Abbildung 3.5). Es handelt sich demnach vermutlich um bereits an PSM-Einträge angepasste Lebensgemeinschaften, wie sie häufig in Agrarökosystemen als Folge wiederkehrender Eintragsereignisse vorkommen („ghost of disturbance past“ Schulz 2004).

#### 4 Reduktionseffektivität bewachsener Uferrandstreifen

Die Inhalte dieses Kapitels wurden in Bereswill et al. (2012) und Bereswill et al. (2013) veröffentlicht. Die wichtigsten Aspekte werden in diesem Kapitel nochmals zusammenfassend dargestellt. Eine detaillierte Beschreibung der verwendeten Methodik und der Ergebnisse kann Anhang 9.1 und 9.2 entnommen werden.

Die Effektivität bewachsener Uferrandstreifen PSM-Einträge via Oberflächenabfluss zu reduzieren, werden von zahlreichen Autoren bestätigt (Reichenberger et al. 2007; Zhang et al. 2010). Daher ist anzunehmen, dass mit zunehmender Uferrandstreifenbreite der untersuchten Probestellen, die Menge insgesamt gefundener PSM im Gewässer abnimmt. Ein solcher negativer Zusammenhang konnte jedoch in beiden Untersuchungsgebieten nicht beobachtet werden.

Abbildung 4.1 zeigt die gemessenen PSM-Konzentrationen in Abhängigkeit der Uferrandstreifenbreite für die Wasserphase (A) und für die Sedimentphase (B) in den Gewässern angrenzend an Weinanbau. Es konnte zwar eine Tendenz zu niedrigeren PSM-Konzentrationen mit zunehmender Uferrandstreifenbreite festgestellt werden, die erklärte Varianz des Faktors war jedoch sowohl bei linearer Kurvenanpassung (Wasserphase:  $R^2 = 0,14$ ,  $p = 0,06$ ,  $n = 26$ ; Sedimentphase:  $R^2 = 0,13$ ,  $p = 0,08$ ,  $n = 25$ ) als auch bei exponentieller Kurvenanpassung (Wasserphase:  $R^2 = 0,17$ ,  $p = 0,03$ ,  $n = 26$ ; Sedimentphase:  $R^2 = 0,07$ ,  $p = 0,22$ ,  $n = 25$ ) als gering einzustufen.

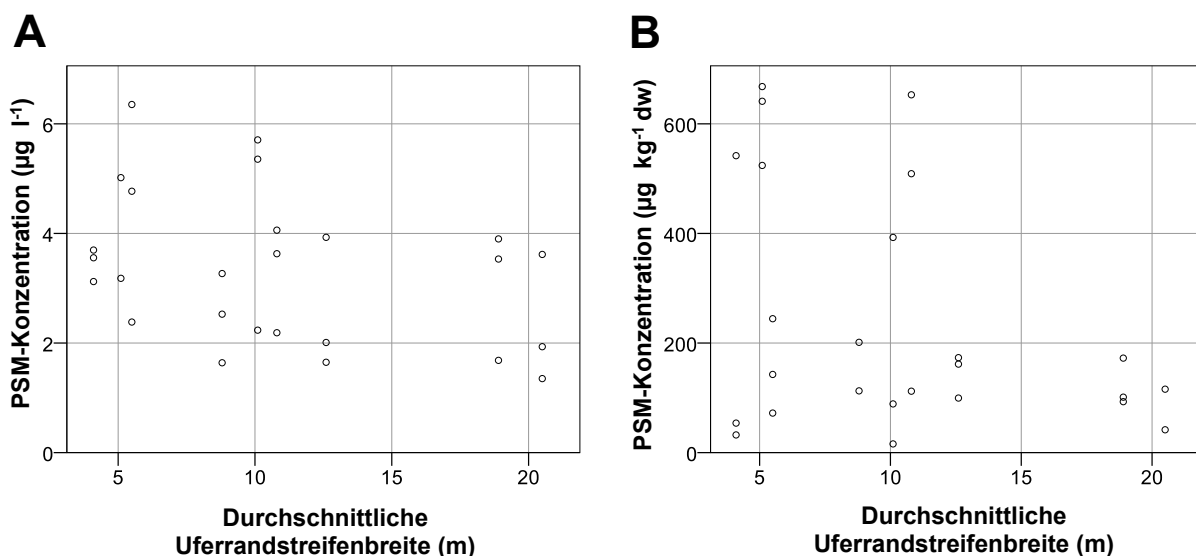


Abbildung 4.1: Insgesamt in den Proben der Wasserphase (A;  $n = 26$ ) und der Sedimentphase (B;  $n = 25$ ) detektierte Pflanzenschutzmittel(PSM)-Konzentrationen in Abhängigkeit der durchschnittlichen Uferrandstreifenbreite der Probestellen (Untersuchungsgebiet Weinanbauregion Pfalz) (Bereswill et al. 2012).

Auch die Untersuchungsergebnisse der Gewässer angrenzend an Ackeranbau bei Braunschweig konnten den Zusammenhang zwischen Uferrandstreifenbreite und PSM-Exposition nicht bestätigen. Abbildung 4.2 zeigt die gemessenen PSM-Konzentrationen in Abhängigkeit der dominierenden Uferrandstreifenbreiten, die von mehr als 90 % der Uferrandstreifen bachaufwärts der Probestellen überschritten wird. Eine negative Korrelation konnte weder für die Wasserphase ( $R^2 = 0,08$ ,  $p = 0,32$ ,

n = 15, Korrelation nach Spearman; Abbildung 4.2A) noch für die Sedimentphase ( $R^2 = 0,01$ ,  $p = 0,71$ , n = 20, Korrelation nach Spearman; Abbildung 4.2B) gefunden werden. Das gleiche Ergebnis zeigt sich, wird (äquivalent zur Vorgehensweise in der Weinanbauregion) die durchschnittliche Uferrandstreifenbreite bachaufwärts der Probestellen für die Korrelation verwendet (nicht in Bereswill et al. 2013 dargestellt).

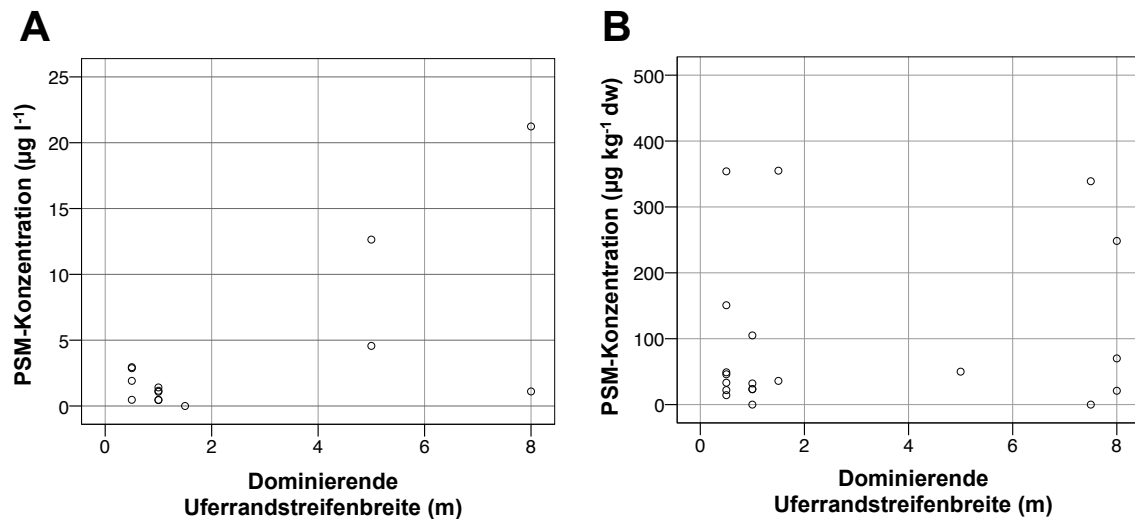


Abbildung 4.2: Insgesamt in den Proben der Wasserphase (A: n = 15) und der Sedimentphase (B; n = 20) detektierte Pflanzenschutzmittel(PSM)-Konzentrationen in Abhängigkeit der dominierenden Uferrandstreifenbreite, die von 90 % der Uferrandstreifen bachaufwärts der Probestelle überschritten wird (Untersuchungsgebiet Ackeranbauregion um Braunschweig) (Bereswill et al. 2013).

In Abbildung 4.3 sind die Ergebnisse aus beiden Untersuchungsgebieten zusammengefasst dargestellt (nicht in Bereswill et al. 2012 und Bereswill et al. 2013 enthalten). Die PSM-Konzentration wurde dabei relativ dargestellt (die höchste beobachtete Konzentration am schmalsten Randstreifen je Untersuchungsregion wurde als 100 % PSM-Konzentration definiert), um eine Vergleichbarkeit zwischen beiden Untersuchungsgebieten zu gewährleisten. Einen signifikanten Einfluss der Randstreifenbreite auf die PSM-Konzentration konnte bei einer zusammenfassenden Betrachtung ebenfalls nicht bestätigt werden (Wasserphase:  $R = 0,06$ ,  $p = 0,73$ ,  $n = 41$ , Korrelation nach Spearman; Sedimentphase:  $R = 0,15$ ,  $p = 0,32$ ,  $n = 45$ , Korrelation nach Spearman). In der Wasserphase werden auch bei 20 m breiten Randstreifen ähnlich hohe PSM-Konzentrationen gefunden wie an Probestellen mit schmalen Randstreifen von weniger als 5 m Breite (Abbildung 4.3A). Auch in der Sedimentphase ließ sich ein reduzierender Einfluss auf die PSM-Konzentration durch eine Verbreiterung von weniger als 5 m auf fast 15 m nicht beobachten (Abbildung 4.3B). Lediglich bei etwa 20 m breiten Randstreifen wurden ausschließlich deutlich geringere PSM-Konzentrationen in der Sedimentphase festgestellt als bei schmalen Randstreifen. Die Ergebnisse zeigen, dass in beiden Untersuchungsgebieten breitere bewachsene Uferrandstreifen keinen effektiven Schutz gegenüber PSM-Einträgen via Oberflächenabfluss gewährleisten konnten.

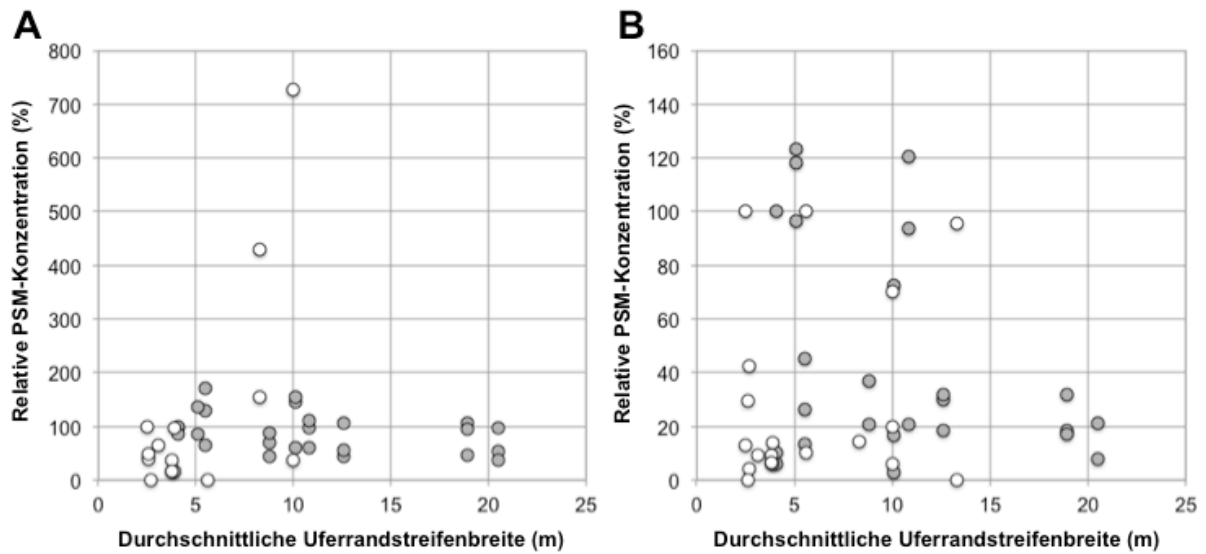
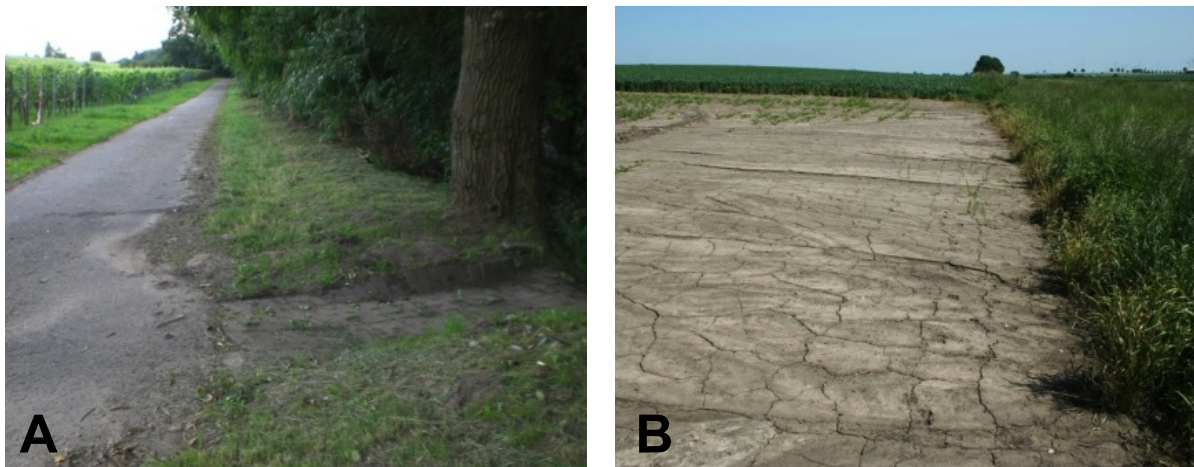


Abbildung 4.3: Zusammenfassende Darstellung der in der Wasserphase (A;  $n = 41$ ) und Sedimentphase (B;  $n = 45$ ) detektierten Pflanzenschutzmittel (PSM) in Abhängigkeit der durchschnittlichen Uferrandstreifenbreite (m) in beiden Untersuchungsgebieten (Ackeranbauregion; weiße Punkte; Weinanbauregion: graue Punkte). Die PSM-Konzentration ist relativ (%) dargestellt, wobei je Untersuchungsregion die höchste beobachtete Konzentration am schmalsten Randstreifen als 100 % PSM-Konzentration definiert wurde.

## 5 Identifizierung der Haupteintragswege und Ableitung geeigneter Risikominderungsmaßnahmen

*Die Inhalte dieses Kapitels wurden in Bereswill et al. (2012) und Bereswill et al. (2013) veröffentlicht. Die wichtigsten Aspekte werden in diesem Kapitel nochmals zusammenfassend dargestellt. Eine detaillierte Beschreibung der verwendeten Methodik und der Ergebnisse kann Anhang 9.1 und 9.2 entnommen werden*

Um die Ergebnisse bezüglich der Reduktionseffektivität bewachsener Uferrandstreifen zu erklären, ist es notwendig sich die Beschaffenheit der Uferrandstreifen und des unmittelbaren Gewässerumlandes näher zu betrachten. Die Einzugsgebiete der Probestellen in der Weinanbauregion Pfalz zeichnen sich alle durch einen hohen Anteil befestigter Feldwege (4 - 14 km km<sup>-2</sup>) und damit einhergehend durch eine große Anzahl betonierter Wegeinleitungen (0,3 - 0,5 Wegeinleitungen je km Fließstrecke) aus (Tabelle 1 in Bereswill et al. 2012), die den Oberflächenabfluss von den Wegen direkt in die Gewässer einleiten (Abbildung 5.1A). Der Oberflächenabfluss wird durch diese Feldwege im Vorfeld konzentriert und kann damit nicht flächenhaft in den bewachsenen Uferrandstreifen eindringen. Dies wäre jedoch Voraussetzung für eine effektive Reduktion via Oberflächenabfluss transportierter PSM (Dosskey 2001; Blanco-Canqui et al. 2006). Eine Reduktionsminderung kann folglich lediglich in den ersten Metern des Uferrandstreifens stattfinden bevor der Oberflächenabfluss den Weg erreicht (Abbildung 5.1A).

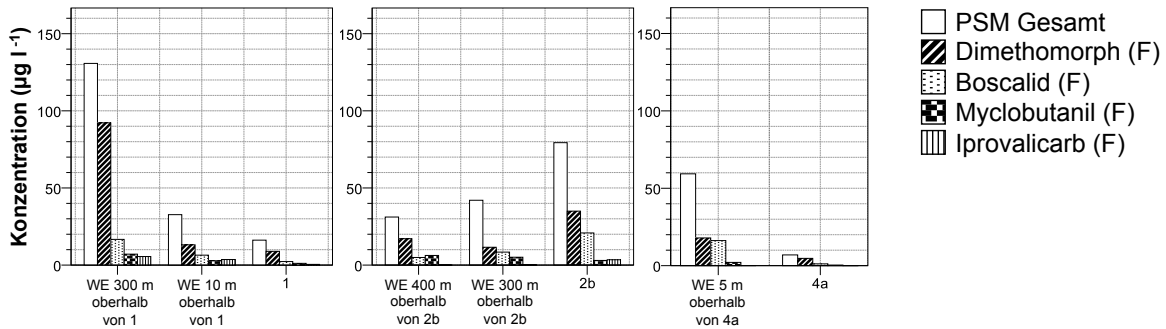


*Abbildung 5.1: Strukturen wie befestigte Feldwege in Kombination mit Wegeinleitungen (A) oder Erosionsrillen (B) verhindern ein flächenhaftes Eindringen des Oberflächenabfluss in den Uferrandstreifen und damit eine effektive Reduzierung damit transportierter PSM (verändert nach Bereswill et al. submitted).*

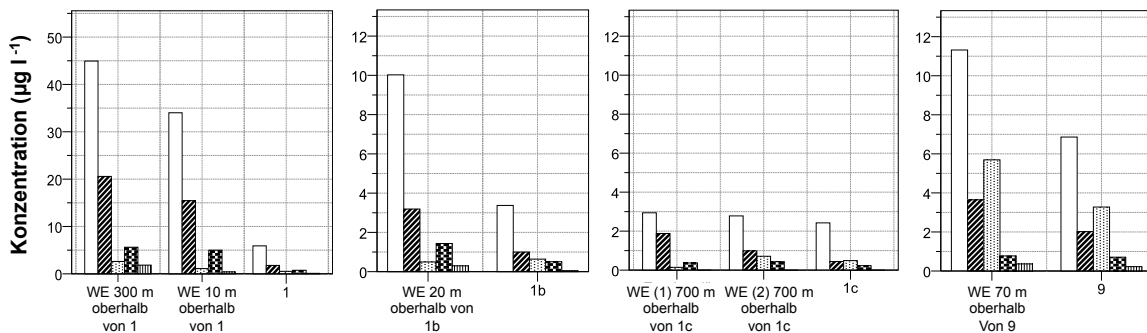
Diese Hypothese bestätigte sich durch einen Vergleich der PSM-Rückstände die in der Wasserphase im Gewässer festgestellt wurden mit den Rückständen die im, direkt in den Erosionsrillen entnommenen Oberflächenabfluss nachgewiesen wurden. Im Gewässer wurde das gleiche PSM-Spektrum gefunden wie in den entsprechenden Wegeinleitungen jedoch in geringeren Konzentrationen (Abbildung 5.2). Dies ist vermutlich auf Verdünnungsprozesse durch unkontaminiertes Wasser aus der bachaufwärts liegenden bewaldeten Region zurückzuführen.



**Regenereignis: 14.07.2010**



**Regenereignis: 29.07.2010**



**Regenereignis 12.08.2010**

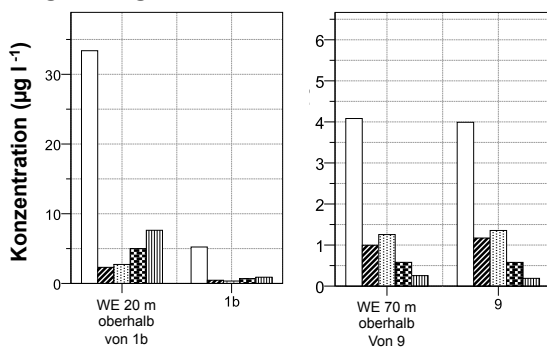


Abbildung 5.2: Wirkstoffkonzentrationen im Oberflächenabfluss der Wegeinleitungen im Vergleich zu den Konzentrationen im Gewässer an den entsprechenden bachabwärts liegenden Probestellen in der Weinbauregion Pfalz. Im Gewässer wird das gleiche Wirkstoffspektrum gefunden wie in den entsprechenden Wegeinleitungen jedoch in der Regel in niedrigeren Konzentrationen. Die mengenmäßig wichtigsten Wirkstoffe sind im Detail dargestellt (PSM Gesamt: Insgesamt detektierte Pflanzenschutzmittelkonzentrationen in der Probe; F: Fungizid; WE: Wegeinleitung).

Eine Korrelation nach Spearman ergab, dass die Wirkstoffkonzentrationen in der Wasserphase im Gewässer signifikant mit den Konzentrationen im Oberflächenabfluss der Wegeinleitungen zusammenhängen (Abbildung 5.3;  $R^2 = 0,56$ ;  $p < 0,01$ ;  $n = 314$ ). Im Gewässer wurden auch Wirkstoffe gefunden die im Oberflächenabfluss der oberhalb liegenden Wegeinleitungen nicht festgestellt werden konnten. Mögliche Gründe hierfür könnten nicht erfasste weitere Wegeinleitungen oder andere Eintragswege sein. Ein Wirkstoff der im Gewässer festgestellt wurde konnte jedoch in 85 % der Fälle auch in der oberhalb liegenden Wegeinleitung gefunden werden (Konzentration im Mittel um den Faktor 2,1 größer).

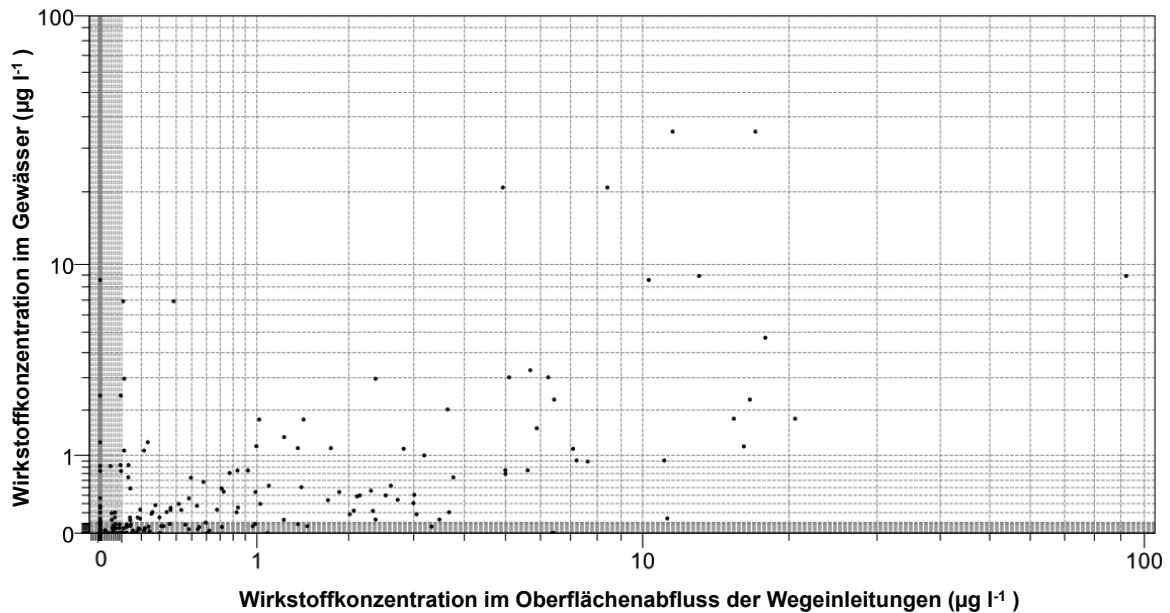


Abbildung 5.3: Im Gewässer detektierte Wirkstoffkonzentrationen in Abhängigkeit der Wirkstoffkonzentrationen die im Oberflächenabfluss der oberhalb der Probestellen liegenden Wegeinleitungen gefunden wurden ( $R = 0,75$ ;  $p < 0,01$ ;  $n = 314$ ; Korrelation nach Spearman).

Die Ergebnisse zeigen, dass der Haupteintrag von PSM im Oberflächenabfluss in der Weinbergsregion über das befestigte Wegenetz und damit verbundener Wegeinleitungen erfolgt. Eine effektive Reduktion der im Oberflächenabfluss transportierten PSM in Folge von bis zu 20 m breiten bewachsenen Uferrandstreifen ist daher nicht möglich. Vor diesem Hintergrund sollte die Beschaffenheit der Uferrandstreifen und des unmittelbaren Gewässerumlandes bei der Planung von Risikominderungsmaßnahmen mit berücksichtigt werden. Geeignete Risikominderungsmaßnahmen in der Weinanbauregion die den Haupteintragsweg (Feldwege und Wegeinleitungen) adressieren, können mit Gras bewachsene Feldwege darstellen (USDA 2000; Lovell & Sullivan 2006), die ein Versickern des Oberflächenabfluss auf der Fläche sowie eine Sedimentation und Adsorption der im Oberflächenabfluss transportierten PSM ermöglicht. In ähnlicher Weise können auch mit Gras bewachsene Rebzeilen fungieren, die auch aus Gründen des Bodenmanagements von den landwirtschaftlichen Beratern empfohlen werden. Des Weiteren könnten bewachsene Rückhaltebecken oder Gräben (Schulz 2004; Bennett et al. 2005; Stehle et al. 2011) eine Filterung des Oberflächenabfluss bewirken, bevor ein Eintrag in die Fließgewässer erfolgt.

Eine ähnliche Situation zeigt sich auch in der Ackeranbauregion bei Braunschweig. Auch hier wurden an den Uferrandstreifen im Einzugsgebiet der untersuchten Probestellen eine hohe Anzahl Erosionsrillen (Abbildung 5.1B) festgestellt (Tabelle 1 in Bereswill et al. 2013), über welche der Oberflächenabfluss von den landwirtschaftlichen Flächen konzentriert in angrenzende Gewässer gelangt. Ein flächenhaftes Durchdringen des Uferrandstreifens und eine damit einhergehende Reduktion ist daher oft nicht möglich. Des Weiteren könnte das Vorhandensein von Entwässerungsgräben bzw. von Drainagen bei starken Niederschlägen zu zusätzlichen PSM-Einträgen beitragen.

Geeignete Risikominderungsmaßnahmen wären vor diesem Hintergrund ein verbessertes Management derzeit vorhandener Uferrandstreifen (z.B. Vermeidung von Erosionsrillen durch eine Erhöhung des Bodenbedeckungsgrades), aber auch die Nutzung bewachsener Rückhaltebecken und Gräben.

## **6 Leitfaden für die Identifizierung geeigneter Risikominderungsmaßnahmen**

*Die Inhalte dieses Kapitels wurden in Bereswill et al. (submitted) zur Veröffentlichung eingereicht. Die wichtigsten Aspekte werden in diesem Kapitel nochmals zusammenfassend dargestellt. Eine detaillierte Beschreibung des entwickelten Leitfadens sowie der Managementmaßnahmen kann Anhang 9.3 entnommen werden.*

### **6.1 Allgemeine Informationen zum Leitfaden**

Der in Bereswill et al. (submitted) präsentierte Leitfaden gibt einen Überblick über Maßnahmen zur Reduzierung von PSM-Einträgen über Oberflächenabfluss und Abdrift, die auf derzeitiger Datenbasis aus fachlicher Sicht sinnvoll erscheinen. Pflanzenschutzmitteleinträge über Drainagen wurden im Rahmen des entwickelten Leitfadens nicht berücksichtigt, da es zumindest in Deutschland schwierig ist Informationen zur Lage und Funktionstüchtigkeit von Drainagen zu erhalten. Es gibt derzeit ohnehin nur wenige Maßnahmen zur Reduzierung eines PSM-Eintrags über Drainagen wie beispielsweise die Reduktion der Applikationsrate oder die Anwendung auf bestimmte Bodentypen zu beschränken (Reichenberger et al. 2007). Im Vergleich zu Abdrift und Oberflächenabfluss sind Einträge über Drainagen darüber hinaus in Deutschland von geringerer Bedeutung (Bach et al. 2001), wengleich dieser Eintragsweg in intensiv drainierten Regionen speziell für PSM mit niedrigem Adsorptionskoeffizienten von größerer Bedeutung sein könnte.

Die in den Leitfaden aufgenommenen Risikominderungsmaßnahmen wurden basierend auf den in der Literatur vorhandenen Forschungsergebnissen hinsichtlich der Kriterien Effektivität, Durchführbarkeit und Akzeptanz bewertet. Darüber hinaus gibt der Leitfaden dem Anwender eine Anleitung an die Hand, mit Hilfe derer für kleine mit PSM belastete Einzugsgebiete bzw. Gewässerabschnitte geeignete Maßnahmen identifiziert werden können. Damit erhebt der Leitfaden nicht den Anspruch Gewässerabschnitte im Landschaftsmaßstab auf ihre grundsätzliche Gefahr einer PSM-Kontamination zu identifizieren. Hierfür sind Modellierungen auf Basis von Geoinformationssystemen besser geeignet. Mit Hilfe dieser können auf EU- bzw. Länderebene Regionen mit einem höheren Risiko für PSM-Einträge identifiziert werden (z.B. Bach et al. 2001; Schriever et al. 2007). Vielmehr sollen mit Hilfe des Leitfadens auf Einzugsgebietsebene Gewässerabschnitte, die bereits beispielsweise durch chemische Monitoringprogramme oder der Bewertung von Makrozoobenthos als „mit PSM belastet“ aufgefallen sind genauer betrachtet, und die Haupteintragswege in die Gewässer und damit auch geeignete Minderungsmaßnahmen identifiziert werden. Der Leitfaden legt den Fokus auf landschaftsbezogene Maßnahmen, da diese einerseits seitens der Behörden einfacher zu kontrollieren sind (Schulz et al. 2009) und andererseits neben der Funktion der Eintragsreduzierung von PSM in Gewässer weitere Funktionen wie beispielsweise Biotopvernetzung oder Aufwertung der Landschaft für den Tourismus erfüllen.

Der Leitfaden richtet sich an alle, die an belasteten Gewässerabschnitten Managementmaßnahmen identifizieren und umsetzen möchten. Dies können sowohl Umweltplaner, Behörden (z.B.

Flurbereinigungsbehörde, Naturschutzbehörde, PSM-Dienst), Gemeinden oder engagierte Landwirte sein.

## 6.2 Aufbau und Design des Leitfadens

Basierend auf einer Kartierung des Gewässerumlandes im Einzugsgebiet kann die Belastungssituation des betrachteten Gewässerabschnittes näher charakterisiert, die Haupteintragspfade identifiziert und darauf basierend aus einem Set geeigneter Risikominderungsmaßnahmen passende ausgewählt werden. Im Rahmen der Kartierung, die für Einzugsgebiete von einer Größe bis zu etwa 15 km<sup>2</sup> entwickelt wurde, werden am Gewässer beidseitig folgende Parameter aufgenommen (siehe Bereswill et al. submitted für detaillierte Aufnahmemethodik):

- Uferrandstreifenbreite (Abstand Kultur zu Böschungsoberkante) (m)
- Uferrandstreifenvegetation (niedrige Vegetation mit oder ohne Einzelbäume)
- Gefälle der landwirtschaftlichen Flächen (%)
- Bodenbedeckungsgrad des Uferrandstreifens (%)
- Vorkommen konzentrierter Fließwege (befestigte Feldwege mit Wegeinleitungen, Erosionsrillen, Entwässerungsgräben)
- Bedeckungsgrad der Wasseroberfläche mit emersen aquatischen Makrophyten (%)

Anhand der aufgenommenen Parameter und eines entwickelten Identifizierungsschlüssels kann die Gefahr eines PSM-Eintrags über Abdrift (Tabelle 6.1) und Oberflächenabfluss (Tabelle 6.2) abgeschätzt werden. Entsprechend der jeweiligen Belastungssituation werden Vorschläge für geeignete Maßnahmen angeboten. Hierfür wird im Identifizierungsschlüssel jeweils mit dem ersten Parameter (Nummer 1) begonnen. Je Kriterium besteht die Möglichkeit zwischen bis zu drei Charakteristika zu wählen. Hat man sich für ein passendes Charakteristikum entschieden, so findet sich in der Spalte rechts daneben entweder eine Sprungmarke (Kriterium bei dem die Identifizierung fortgesetzt werden muss) oder bereits das Ergebnis. Im Falle einer moderaten bzw. hohen Gefahr finden sich rechts neben der Spalte, Risikominderungsmaßnahmen deren Umsetzung für die jeweilige Situation geeignet wären. Anhand einer Zusammenstellung der wichtigsten Informationen zu jeder Risikominderungsmaßnahme im Hinblick auf Effektivität, Durchführbarkeit und Akzeptanz, hat der Anwender die Möglichkeit die jeweils umzusetzenden Maßnahmen auszuwählen.

Tabelle 6.1: Schlüssel zur Identifizierung geeigneter Risikominderungsmaßnahmen für Pflanzenschutzmitteleinträge über Abdrift (M1 - M18: Managementmaßnahme 1 bis 18; Erklärung siehe Tabelle 6.3) (Bereswill et al. submitted).

Parameter	Gefahr für Einträge über Abdrift / Sprungmarke	Vorgeschlagene Maßnahmen
1 Uferrandstreifenbreite		
> 30 % der Uferrandstreifen <sup>a</sup> mit einer Breite < 5 m in Feldkulturen bzw. < 10 m <sup>b</sup> in Raumkulturen.	2	
≥ 70 % der Uferrandstreifen <sup>a</sup> mit einer Breite ≥ 5 m in Feldkulturen bzw. ≥ 10 m in Raumkulturen.	Gering	
2 Vegetationstyp der Uferrandstreifen mit einer Breite < 5 m in Feldkulturen und < 10 m in Raumkulturen		
Niedrige Ufervegetation mit oder ohne Einzelbäume an > 30 % der Uferrandstreifen.	3	
Auftragende Ufervegetation (Gebüsche, Hecken) an ≥ 70 % der Uferrandstreifen	Gering	
3 Bedeckungsgrad der Wasseroberfläche mit aquatischen Makrophyten		
> 30 % der Uferrandstreifen mit einer Breite < 5 m (in Raumkulturen < 10 m) grenzen an einen Gewässerabschnitt mit < 80 % <sup>c</sup> Bedeckung durch aquatische Makrophyten.	Hoch	M1, M2, M10 <sup>d</sup> , M11, M12 M13, M17, M18
≥ 70 % oder Uferrandstreifen mit einer Breite < 5 m (in Raumkulturen < 10 m) grenzen an einen Gewässerabschnitt mit ≥ 80 % <sup>c</sup> Bedeckung durch aquatische Makrophyten.	Moderat	M1, M2, M10 <sup>d</sup> M13, M17, M18

<sup>a</sup> Unter Berücksichtigung des linken und des rechten Ufers.

<sup>b</sup> Die Applikation in Raumkulturen führt im Vergleich zu Feldkulturen zu höheren Verlusten über Abdrift (Ganzelmeier et al. 1995; Rautmann et al. 2001). Aus diesem Grund wurde für Abdrift in Raumkulturen eine Breite von 10 m an ≥ 70 % der Uferrandstreifen als Voraussetzung für ein geringes Risiko festgelegt

<sup>c</sup> Der Grenzwert von 80 % wurde basierend auf den Ergebnissen von Dabrowski et al. (2005) festgelegt, die eine 67%ige Reduktion verdrifteter Partikel in Folge eines 80%igen Bedeckungsgrades der Wasseroberfläche mit emersen Makrophyten feststellten.

<sup>d</sup> Nur gültig in Feldkulturen.

Tabelle 6.2: Schlüssel zur Identifizierung geeigneter Risikominderungsmaßnahmen für Pflanzenschutzmittel-einträge über Oberflächenabfluss (M1 - M18: Managementmaßnahme 1 bis 18; Erklärung siehe Tabelle 6.3) (Bereswill et al. submitted).

Parameter	Gefahr für Einträge über Oberflächen- abfluss / Sprungmarke	Vorgeschlagene Maßnahmen
1 Gefälle der landwirtschaftlichen Fläche <sup>a</sup>		
<i>Durchschnittliches Gefälle im Einzugsgebiet &lt; 0.5 %.</i>	Gering	
<i>Durchschnittliches Gefälle im <math>\geq 0.5</math> %.</i>	2	
2 Uferrandstreifenbreite		
<i>&gt; 30 % der Uferrandstreifen<sup>b</sup> mit einer Breite &lt; 5 m.</i>	3	
<i><math>\geq 70</math> % der Uferrandstreifen<sup>b</sup> mit einer Breite <math>\geq 5</math> m.</i>	4	
3 Konzentrierte Fließwege (befestigte Feldwege mit Wegeinleitungen, Erosionsrillen, Entwässerungsgräben)		
<i>...nicht vorhanden &amp; durchschnittliches Gefälle der landwirtschaftlichen Flächen <math>\geq 0.5</math> % und &lt; 2 %.</i>	Moderat	M1, M5, M9 M13, M14, M15, M16
<i>...nicht vorhanden &amp; durchschnittliches Gefälle der landwirtschaftlichen Flächen <math>\geq 2</math> %.</i>	Hoch	M1, M5, M9 M13, M14, M15, M16
<i>...vorhanden.</i>	Hoch	M1, M3, M4, M5, M6, M7, M8, M9 M13, M14, M15, M16
4 Konzentrierte Fließwege (befestigte Feldwege mit Wegeinleitungen, Erosionsrillen, Entwässerungsgräben)		
<i>...nicht vorhanden.</i>	5	
<i>...vorhanden.</i>	Hoch	M3, M4, M5, M6, M7, M8, M9 M13, M14, M15, M16
5 Bodenbedeckungsgrad der Uferrandstreifen		
<i><math>\geq 70</math> % der Uferrandstreifen mit einem Bodenbedeckungsgrad <math>\geq 40</math> % und einer Breite <math>\geq 5</math> m.</i>	Moderat	M2, M5, M9 M13, M14, M15, M16
<i><math>\geq 70</math> % der Uferrandstreifen mit einem Bodenbedeckungsgrad <math>\geq 70</math> % und einer Breite <math>\geq 5</math> m.</i>	Gering	
<i>Anders als oben beschrieben.</i>	Hoch	M2, M5, M9 M13, M14, M15, M16

<sup>a</sup> Otto et al. (2012) zeigten, dass auf landwirtschaftlichen Flächen mit geringem Gefälle von weniger als 1 % in der Regel nur geringe Mengen an Oberflächenabfluss entstehen. Basierend auf dieser Erkenntnis wurde die Hälfte dieses Gefälles (0,5 %) als Grenzwert angenommen, unterhalb dessen unabhängig anderer Faktoren ein geringes Risiko für Einträge über Oberflächenabfluss angenommen wird.

<sup>b</sup> Unter Berücksichtigung des linken und des rechten Ufers.

<sup>c</sup> Unterhalb eines Bodenbedeckungsgrades von 70 % können Uferrandstreifen eine effektive Reduktion der im Oberflächenabfluss transportierter PSM nicht gewährleisten (Ohliger and Schulz 2010). In Folge wird für Bodenbedeckungsgrade < 40 % bzw.  $\geq 40$  % ein hohes bzw. moderates Risiko angenommen.

### 6.3 Risikominderungsmaßnahmen

Der Leitfaden umfasst derzeit 12 landschaftsbezogene und sechs anwendungsbezogene Risikominderungsmaßnahmen. Eine Übersicht der Maßnahmen sowie ihrer Bewertung hinsichtlich der Aspekte Reduktionseffektivität, Umsetzbarkeit und Akzeptanz ist in Tabelle 6.3 dargestellt. Weiterführende Informationen zu den einzelnen Maßnahmen können Bereswill et al. (submitted) entnommen werden. Die Informationen bezüglich der Effektivität basieren auf einer Literaturrecherche und repräsentieren den gegenwärtigen Stand der Forschung. Zur den Aspekten Durchführbarkeit und Akzeptanz gibt es derzeit jedoch so gut wie keine Daten, auf welche sich eine Bewertung stützen könnte. Die Durchführbarkeit wurde daher entsprechend dem zu erwartendem Aufwand bei der Umsetzung und den zu erwartenden Kosten in „einfach“ und „aufwändig“ eingeteilt. Die Akzeptanz auf Seiten der Landwirte wurde basierend auf zu erwartenden Ernteverlusten, Kompensationsmöglichkeiten und anderen Bedenken, die von den Landwirten während des Projektes an uns herangetragen wurden, abgeschätzt. Die Akzeptanz wurde entsprechend in „niedrig“, „moderat“ und „hoch“ eingeteilt (Bereswill et al. submitted, Supplemental Data).

*Tabelle 6.3 Risikominderungsmaßnahmen für Pflanzenschutzmitteleinträge über Abdrift und Oberflächenabfluss in Gewässer bewertet hinsichtlich der Aspekte Reduktionseffektivität, Umsetzbarkeit und Akzeptanz seitens der Landwirtschaft (Bereswill et al. submitted).*

Risikominderungsmaßnahme	Reduktionseffektivität von Einträgen über					
	Abdrift	Oberflächenabfluss	Effektminderung	Umsetzbarkeit	Akzeptanz	
<b>Landschafts- und immissionsbezogene Maßnahmen</b>						
M1	Verbreiterung von Uferrandstreifen	Hoch	Hoch <sup>a</sup>	-	Einfach	Hoch
M2	Optimierung der Ufervegetation					
	Anpflanzung von Gebüschstrukturen / Hecken	Hoch	-	-	Schwierig	Niedrig <sup>b</sup>
	Erhöhung des Bodenbedeckungsgrades	-	Moderat bis hoch	-	Einfach	Hoch
M3	Bewachsene Pufferflächen im Bereich von Erosionsrillen und präferentiellen Fließwegen	-	Hoch	-	Einfach	Moderat
M4	Vermeidung von Erosionsrillen / Wegeinleitungen z.B. durch					
	Erhöhung des Bodenbedeckungsgrades	-	Hoch	-	Einfach	Hoch
	Nutzung von bewachsenen Rückhaltebecken	-	Moderat bis hoch <sup>c</sup>	-	Schwierig	Niedrig <sup>b</sup>
M5	Bewachsene Rückhaltebecken und Gräben	-	Moderat bis hoch <sup>c</sup>	-	Schwierig	Niedrig <sup>b</sup>



Risikominderungsmaßnahme	Reduktionseffektivität von Einträgen über				
	Abdrift	Oberflächenabfluss	Effektminderung	Umsetzbarkeit	Akzeptanz
M6 Vermeidung von Feldwegen in unmittelbarer Gewässernähe	-	High	-	Schwierig	Moderat
M7 Bewachsene Feldwege	-	Moderat	-	Schwierig	Moderat
M8 Bewachsene Entwässerungsgräben	-	Moderat	-	Schwierig	Niedrig bis moderat
M9 Grassed waterways	-	Moderat	-	Easy	Low
M10 Optimierung der Pflege niedriger Ufervegetation	Moderat <sup>d</sup>	-	-	Einfach	Moderat
M11 Bestandserhöhung von emersen aquatischen Makrophyten	Moderat	-	Vorhanden	Einfach	Niedrig bis moderat
M12 Optimierung der Gewässerpflege und -instandhaltung	Moderat	-	Vorhanden	Einfach	Niedrig bis moderat
<b>Anwendungs- und emissionsbezogene Maßnahmen</b>					
M13 Reduktion der Applikationsrate	Hoch	Hoch	-	Einfach	Niedrig
M14 Abstimmung des Applikationszeitpunkts mit der Wettervorhersage	-	Moderat bis hoch <sup>e</sup>	-	Schwierig	Moderat
M15 Maßnahmen der Bodenbearbeitung	-	Moderat	-	Einfach	Hoch
M16 Begrünte Zeilen in Weinbergen und Obstplantagen	-	Moderat	-	Einfach	Hoch
M17 Abstandsauflagen	Hoch	-	-	Einfach	Niedrig
M18 Abdriftreduzierende Applikationstechnik	Hoch	-	-	Einfach	Hoch

<sup>a</sup> Voraussetzung für eine hohe Reduktionseffektivität ist eine dichte Bodenbedeckung des Uferrandstreifens und ein flächenhaftes Eindringen des Oberflächenabflusses in den Uferrandstreifen.

<sup>b</sup> Ist der Schutzstatus der Managementmaßnahme gesetzlich festgelegt, kann von einer moderaten Akzeptanz ausgegangen werden.

<sup>c</sup> Die Reduktionseffektivität ist abhängig vom Adsorptionskoeffizienten und der Halbwertszeit der jeweiligen Wirkstoffe.

<sup>d</sup> Maßnahme nur angrenzend an Ackeranbau relevant.

<sup>e</sup> Abhängig von der Persistenz des jeweiligen Wirkstoffs.

## 7 Zusammenfassende Diskussion

### 7.1 Pflanzenschutzmittel-Exposition und Effekte

Die Ergebnisse der Freilanduntersuchungen von Bereswill et al. (2012) und Bereswill et al. (2013) zeigen deutlich, dass es in intensiv landwirtschaftlich genutzten Regionen in Folge konventioneller landwirtschaftlicher Praxis zu kritischen PSM-Expositionen in Gewässern und damit einer Belastung der aquatischen Lebensgemeinschaften kommen kann. In der Ackeranbauregion um Braunschweig war dabei die beobachtete Toxizität überwiegend auf insektizide Wirkstoffe (v.a. Lambda-Cyhalothrin in der Wasserphase und Alpha-Cypermethrin in der Sedimentphase) zurückzuführen. Dass insbesondere Insektizide aufgrund ihrer häufig hohen Toxizität, akute Effekte auf die Lebensgemeinschaft in Gewässern hervorrufen können, wurde bereits in anderen Studien gezeigt. So beobachteten Schulz & Liess (1999a) in einem Agrargewässer in Folge einer Exposition mit Parathion-ethyl ( $6 \mu\text{g l}^{-1}$ ;  $\log\text{TU} = 0,4$ ) den Rückgang von acht der elf betrachteten Makroinvertebratenarten, und die verbleibenden drei Arten wurden in ihrer Abundanz signifikant reduziert. Insbesondere aquatische Insekten werden durch Insektizidkonzentrationen geschädigt, wie Purcell & Giberson (2007) zeigten. Sie stellten in Folge eines Eintrags von Azinphos-methyl ( $0,4\text{-}0,8 \mu\text{g l}^{-1}$ ;  $\log\text{TU}$  zwischen  $-0,4$  und  $-0,1$ ) eine 90%ige Reduktion der Insektenabundanz (v.a. der Familien Chironomidae, Baetidae und Elmidae) in einem kanadischen Fließgewässer fest. Im Gegensatz dazu blieb die Abundanz von Nicht-Insekten unbeeinflusst.

Die akuten Toxizitätsdaten von Lambda-Cyhalothrin ( $\text{EC}_{50} \text{Daphnia} = 0,36 \mu\text{g l}^{-1}$ ; PPDB 2009) lassen vermuten, dass in Folge dieses Wirkstoffs ähnliche Effekte zu erwarten sind. Bisher gibt es keine weitere Felduntersuchung, die Effekte von gelöstem Lambda-Cyhalothrin auf die aquatische Lebensgemeinschaft in Gewässern im Freiland untersucht hat. Eine Mesokosmenstudie von Heckmann & Friberg (2005) zeigte strukturelle Veränderungen der aquatischen Lebensgemeinschaft in Folge von Lambda-Cyhalothrinkonzentrationen von  $5 \mu\text{g l}^{-1}$ . Die, im Rahmen der vorliegenden Dissertation durchgeführte Untersuchung zeigte jedoch bereits bei bis zu 50 Mal niedrigeren Konzentrationen Effekte auf die Makroinvertebratengemeinschaft (Abbildung 3.5). Diese scheint demnach im Vergleich zu den Gemeinschaften in den von Heckman & Friberg (2005) untersuchten künstlichen Fließgewässer-Mesokosmen sensitiver auf Lambda-Cyhalothrin zu reagieren. Mögliche Erklärungen hierfür wären das Vorkommen sensitiverer Lebensgemeinschaften im Freiland, fehlendes Wiederbesiedlungspotential oder das Vorhandensein weiterer Stressoren wie Nährstoffeinträge, in der Sedimentphase gebundene PSM oder weitere, im Rahmen von Bereswill et al. (2013) nicht analysierte PSM in der Wasserphase. Dieses Ergebnis unterstreicht die hohe Relevanz und Notwendigkeit von Effektmonitoring-Studien im Freiland. Im Gegensatz zu Expositionsmonitoring-Studien gibt es jedoch derzeit deutlich weniger Studien die zusätzlich Effekte im Freiland charakterisieren und insbesondere einen klaren Zusammenhang zwischen Exposition und Effekt zeigen können (Schulz 2004). Ein solcher Zusammenhang konnte jedoch von der im Rahmen der vorliegenden Dissertation durchge-

fürten Studie gezeigt werden. Sie trägt damit zum Verständnis möglicher Effekte von PSM auf aquatische Ökosysteme in der Agrarlandschaft bei.

In der Weinanbauregion spielen im Gegensatz zur Ackeranbauregion Einträge mit Fungiziden eine übergeordnete Rolle. Die ökotoxikologische Relevanz dieser Fungizid-Einträge (organische Fungizide und Kupfer) konnte im Rahmen der vorliegenden Dissertation eindeutig belegt werden. So wurden in der Anwendungssaison 2010 beispielsweise in 78 % der Wasserproben Wirkstoffkonzentrationen mit einer  $\log TU_{\text{Max}}$  von mehr als -2 festgestellt (Abbildung 3.2) in Folge derer eine Verschiebung der aquatischen Lebensgemeinschaften hin zu weniger sensitiven Arten zu erwarten ist (Berenzen et al. 2005; Liess & Von der Ohe 2005). Einige Autoren zeigten darüber hinaus, dass es sogar bei deutlich niedrigeren Konzentrationen ( $TU = -3,5$  bis  $-2$ ) zu Beeinträchtigungen der aquatischen Lebensgemeinschaften kommen kann (Liess & Von der Ohe 2005; Schäfer et al. 2007). Nach diesen Erkenntnissen könnten alle untersuchten Proben der Wasserphase (Abbildung 3.1 und 3.2) in der Weinanbauregion potentiell die Lebensgemeinschaften negativ beeinflussen.

Neben PSM-Konzentrationen in der Wasserphase wurden in beiden Untersuchungsgebieten darüber hinaus hohe Rückstände an PSM in der Sedimentphase festgestellt. Die Ergebnisse zeigen damit deutlich die hohe Relevanz eines Monitorings von PSM-Rückständen in der Sedimentphase. Diese können zum einen als Indikator für in der Vergangenheit stattgefundenene PSM-Eintragsereignisse fungieren (Friberg et al. 2003). Zum anderen sind an Sedimentpartikel gebundene PSM aufgrund der Tatsache von Bedeutung, dass sie in der Regel über einen langen Zeitraum im Fließgewässer verbleiben und damit insbesondere für sedimentbewohnende Organismen eine Gefahr darstellen können.

Eine wiederholte Belastung mit PSM in den Gewässern innerhalb einer Saison oder auch in aufeinanderfolgenden Jahren, kann letztendlich zu Lebensgemeinschaften führen, die an wiederkehrende Belastungen angepasst sind (Blanck 2002; Schulz 2004). Diese zeichnen sich durch die Dominanz robuster, gegenüber PSM wenig sensitiver Arten aus, wie sie auch in der Ackeranbauregion festgestellt wurden (Bereswill et al. 2013). Solche Anpassungen der Lebensgemeinschaft an wiederkehrende Belastungen sind auch in den Gewässern der Weinanbauregion zu erwarten, bedenkt man, dass es in 2010 allein innerhalb eines Monats zu drei Eintragsereignissen mit ökotoxikologisch relevanten Konzentrationen gekommen ist ( $\log TU_{\text{Max}} > -2$ ). **Zum Schutz der aquatischen Gemeinschaften sowie einer Erhöhung des Anteils sensitiver Arten in den Gewässern ist vor diesem Hintergrund in beiden Untersuchungsgebieten die Umsetzung von Risikominderungsmaßnahmen zur Reduzierung von PSM-Einträgen über Oberflächenabfluss notwendig.**

## 7.2 Risikominderungsmaßnahmen

Zur Reduzierung von PSM-Einträgen über Oberflächenabfluss werden häufig bewachsene Ufer-  
randstreifen als Risikominderungsmaßnahme vorgeschlagen. Insgesamt können in der Literatur 24  
Originalstudien (Referenzen siehe Bereswill et al. 2013 Supplemental data) gefunden werden, die sich  
mit der PSM-Reduktionseffektivität bewachsener Randstreifen beschäftigen, wobei 18 Studien  
ausschließlich mit Gras bewachsenen Randstreifen untersuchten. Damit gehören Randstreifen zu einer  
der bestuntersuchtesten Maßnahmen für Einträge über Oberflächenabfluss. Zwar variieren die jeweilig  
gefundenen Reduktionseffektivitäten je nach Wirkstoff, Beschaffenheit der untersuchten Randstreifen  
(z.B. Breite) und Studiendesign stark, in den meisten Fällen kann jedoch eine Reduktionseffektivität  
von mehr als 60 % festgestellt werden (Reichenberger et al. 2007; Zhang et al. 2010). In Deutschland  
werden beispielweise für dicht bewachsene Randstreifen einer Breite von 5 m, 10 m und 20 m, PSM-  
Reduktionseffektivität von 40 %, 60 % und 80 % für schwach adsorbierende Wirkstoffe und 40 %,  
85 %, und 95 % für moderat adsorbierende Wirkstoffe angenommen (UBA 2011).

Eine signifikante Abnahme der gefundenen PSM-Konzentrationen an den Probestellen mit  
zunehmender Uferstrandstreifenbreite konnte jedoch in beiden der im Rahmen der vorliegenden  
Dissertation untersuchten Gebiete nicht festgestellt werden (Abbildung 4.1, 4.2 und 4.3). In der  
Weinanbauregion zeigte sich zwar eine Tendenz zu niedrigerer Belastung mit zunehmender  
Uferstrandstreifenbreite, in absoluten Zahlen nahmen die durchschnittlichen Konzentrationen je  
Probestelle allerdings nur von 4,0 auf 2,6  $\mu\text{g l}^{-1}$  (entspricht 35 % Reduktion) in der Wasserphase und  
von 345 auf 103  $\mu\text{g kg}^{-1}$  (entspricht 70 % Reduktion) in Folge einer Verbreiterung des  
Uferstrandstreifens von weniger als 5,5 m auf 19 - 20 m ab. Damit kann ein effektiver Schutz vor PSM  
die im Oberflächenabfluss gelöst in die Gewässer eingetragen werden auch in der untersuchten  
Weinanbauregion nicht sichergestellt werden. Für an Sedimentpartikel gebundene PSM scheint die  
Effektivität zwar tendenziell leicht höher, liegt jedoch immer noch deutlich unter den in Deutschland  
verwendeten Reduktionswerten. **Zusammenfassend lässt sich damit sagen, dass sowohl in der  
Ackeranbau- als auch in der Weinanbauregion die derzeit vorhandenen bewachsenen  
Uferstrandstreifen in ihrer jetzigen Beschaffenheit einen effektiven Schutz vor PSM-Einträgen  
über Oberflächenabfluss nicht sicherstellen können.**

Die Ursache hierfür liegt in beiden Untersuchungsgebieten an dem Vorhandensein von Strukturen  
(Erosionsrillen, Feldwegen und damit verbundene Wegeinleitungen, Entwässerungsgräben) die ein  
flächenhaftes Eindringen des Oberflächenabflusses in den Uferstrandstreifen sowie ein flächenhaftes  
Durchfließen dessen verhindern. Ein solches ist jedoch Voraussetzung für eine effektive Reduzierung  
der PSM im Oberflächenabfluss durch den Randstreifen (Bach et al. 1994). In der Weinanbauregion  
konnte eindeutig festgestellt werden, dass die Haupteinträge in Folge von Niederschlagsereignissen  
über das befestigte Wegenetz sowie damit verbundener Wegeinleitungen erfolgte (Bereswill et al.  
2012). Der Oberflächenabfluss wird durch die, in der Regel betonierte Wege in konzentrierte Form

schnell in Richtung Gewässer geleitet. Eine nennenswerte Reduktion transportierter PSM ist dabei, wie auch Louchart et al. (2001) in einer mediterranen Weinanbauregion zeigten, nicht zu erwarten. Auf die große Bedeutung der Feldwege als Eintragsweg für im Oberflächenabfluss transportierter PSM im Untersuchungsgebiet wurde auch von Altmayer et al. (2003) hingewiesen. In der Ackeranbauregion verhindern vermutlich die hohe Anzahl an Erosionsrillen in gleicher Weise eine effektive Reduzierung der über Oberflächenabfluss eingetragenen PSM durch den Uferrandstreifen. Beispielsweise zeigten Schulz und Liess (1999) für ein Gewässer in der gleichen Untersuchungsregion, dass die Haupteinträge über eine Erosionsrinne erfolgten. In 6 von 8 Fällen wurden im Gewässer gefundene Insektizidkonzentrationen auch im Oberflächenabfluss einer oberhalb liegenden Erosionsrinne identifiziert. Dass sich Oberflächenabfluss häufig bereits im Vorfeld auf der Agrarfläche sammelt und konzentriert über Strukturen wie Erosionsrillen in Gewässer gelangt, wurde auch von Bach et al. (1994) festgestellt. Eine Kartierung eines Gewässereinzugsgebiets in einer Mittelgebirgsregion zeigte, dass an fast 72 % der Uferrandstreifen angrenzend an Ackeranbau ein flächenhafter Eintritt des Oberflächenabfluss in den Uferrandstreifen ausgeschlossen werden konnte. Diese Ergebnisse zeigen, dass eine Berücksichtigung von Uferrandstreifen in Modellen zur Expositionsabschätzung allein entsprechend ihrer Breite (z.B. identifiziert auf digitalen Orthofotos) zu einer Unterschätzung der tatsächlichen Konzentrationen im Gewässer führen können. Ohliger & Schulz (2010) gehen aufgrund einer Studie in der Weinanbauregion von einer Unterschätzung um den Faktor 4 aus. Eine Berücksichtigung der tatsächlichen Beschaffenheit vorhandener Uferrandstreifen ist daher in der Expositionsabschätzung zwingend erforderlich.

Pflanzenschutzmittel können darüber hinaus über ephemere Entwässerungsgräben, wie sie häufig in der Ackeranbau- (Tabelle 1 in Bereswill et al. 2013) aber auch in der Weinanbauregion (Ohliger & Schulz 2010) vorkommen, in die Gewässer gelangen. Ephemere Entwässerungsgräben (die lediglich nach starken Niederschlägen Wasser führen) werden in der deutschen PSM-Zulassung nicht als zu schützendes Gewässer betrachtet. Dem zu Grunde liegt die Annahme, dass sich in diesen Gewässertypen keine dauerhafte aquatische Gemeinschaft etablieren kann. Damit gelten auch gesetzlich festgelegte Anwendungsbestimmungen (z.B. Abstandsaufgaben) nicht an diesen Gewässern. Sie können damit im Falle eines Niederschlagsereignisses potentiell hohe PSM-Einträge in andere Gewässer einleiten.

**Diese Ergebnisse zeigen, dass für eine effektive Reduzierung der PSM-Einträge über Oberflächenabfluss in Gewässer Risikominderungsmaßnahmen notwendig sind, die auf die spezifische Belastungssituation und die identifizierten Haupteintragswege (z.B. Erosionsrillen) fokussieren. Geeignete Maßnahmen in der Weinanbauregion wären mit Gras bewachsene Feldwege oder Rebzeilen. In beiden Untersuchungsgebieten wären darüber hinaus bewachsene Gräben oder Rückhaltebecken geeignet, in welche der Oberflächenabfluss von der Erosionsrinne zunächst eingeleitet werden könnte, bevor er das Gewässer erreicht. Des Weiteren wäre auch ein**

**verbessertes Management derzeit vorhandener Uferrandstreifen mit dem Ziel Erosionsrillen oder Wegeinleitungen zu vermeiden sinnvoll.** Die hohe Anzahl ephemerer Entwässerungsgräben unterstreicht weiterhin die Notwendigkeit, dass Risikominderungsmaßnahmen durchgängig an allen Gewässertypen im Einzugsgebiet umgesetzt werden um einen effektiven Schutz vor PSM-Einträgen über Oberflächenabfluss sicherzustellen.

Der im Rahmen der Dissertation entwickelte **Leitfaden (Bereswill et al. submitted) bietet Anwendern ein Instrument geeignete Risikominderungsmaßnahmen für belastete Gewässer-einzugsgebiete zu identifizieren.** Er leistet damit einen wichtigen Beitrag zur praktischen Implementierung von Minderungsmaßnahmen und damit dem Schutz aquatischer Ökosysteme vor PSM-Einträgen. Darüber hinaus gibt der Leitfaden eine **Übersicht** von (auf derzeitiger Datenbasis aus fachlicher Sicht sinnvoll erscheinender) Risikominderungsmaßnahmen sowie ihrer **Effektivität Einträge über Abdrift und Oberflächenabfluss zu reduzieren, ihrer Umsetzbarkeit und Akzeptanz.** Insbesondere die Akzeptanz seitens der Landwirte ist von zentraler Bedeutung, um Risikominderungsmaßnahmen erfolgreich in der Praxis umzusetzen. Vor allem bei der Umsetzung von landschaftsbezogenen dauerhaften Maßnahmen wie beispielsweise Hecken oder Rückhaltebecken bestehen Bedenken über einen zukünftigen zusätzlichen Schutzstatus dieser Maßnahmen als ökologische Lebensräume. Im Falle solcher Maßnahmen müssen daher im Vorfeld diesbezüglich entsprechende Regelungen/Kriterien festgelegt werden. Anderenfalls kann von einer Akzeptanz solcher Maßnahmen seitens der Landwirtschaft und einer erfolgreichen Umsetzung nicht ausgegangen werden. Die Bedenken der Landwirte erscheinen verständlich, macht man sich klar, dass beispielsweise natürliche Hecken in der Agrarlandschaft mit einer ausreichenden Breite und ihre terrestrische Lebensgemeinschaft in der Regel einen gesetzlichen Schutzstatus vor PSM-Einträgen besitzen. Vor diesem Hintergrund wird es eine zukünftige Herausforderung sein, den entwickelten Leitfaden für einen Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaften vor PSM-Einträgen in Einklang mit den Schutzvorgaben terrestrischer Ökosysteme zu bringen sowie letztendlich mit dem ökologischen Schutzziel der Biodiversität, welches im Rahmen der neuen EU-Verordnung (EC) 1107/2009 festgeschrieben ist.

## 8 Quellenverzeichnis

- Altmayer B, Twertek M, Paetzold M, Laronche JS (2003). Einträge von Pflanzenschutzmitteln in Gewässer - Situation im Weinbau und Gegenmaßnahmen. *Gesunde Pflanzen* 6: 161-168.
- Bach M, Fabis J, Frede HG, Herzog I (1994). Kartierung der potentiellen Filterfunktion von Uferstreifen. 2. Teil: Kartierung des Flußeinzugsgebietes im Mittelgebirgsraum. *Zeitschrift für Kulturtechnik und Landentwicklung* 35: 155-164.
- Bach M, Huber A, Frede HG (2001). Modeling pesticide losses from diffuse sources in Germany. *Water Science and Technology* 44: 189-196.
- Balsari P, Marucco P (2004). Influence of canopy parameters on spraydrift on vineyard. *Aspects of Applied Biology* 71: 157-163.
- Beketov MA, Foit K, Schafer RB, Schriever CA, Sacchi A, Capri E, Biggs J, Wells C, Liess M (2009). SPEAR indicates pesticide effects in streams - comparative use of species- and family-level biomonitoring data. *Environ Pollut* 157: 1841-8.
- Bennett ER, Moore MT, Cooper CM, Smith S, Shields FD, Drouillard KG, Schulz R (2005). Vegetated agricultural drainage ditches for the mitigation of pyrethroid-associated runoff. *Environmental Toxicology and Chemistry* 24: 2121-2127.
- Berenzen N, Kumke T, Schulz H, Schulz R (2005). Macroinvertebrate community structure in agricultural streams: impact of runoff-related pesticide contamination. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 60: 37-46.
- Bereswill R, Golla B, Streloke M, Schulz R (2012). Entry and toxicity of organic pesticides and copper in vineyard streams: Erosion rills jeopardise the efficiency of riparian buffer strips. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 146: 81-92. (Corrigendum).
- Bereswill R, Streloke M, Schulz R (2013). Current-use pesticides in stream water and suspended particles following runoff: exposure, effects, and mitigation requirements. *Environmental Toxicology and Chemistry* 32: 1254–1263.
- Bereswill R, Streloke M, Schulz R (submitted). Risk mitigation measures for diffuse pesticide entry into aquatic ecosystems: proposal of a guide to identify appropriate measures on a catchment scale. *Integrated Environmental Assessment and Management*.
- Bermudez-Couso A, Arias-Estevez M, Novoa-Munoz JC, Lopez-Periago E, Soto-Gonzalez B, Simal-Gandara J (2007). Seasonal distributions of fungicides in soils and sediments of a small river basin partially devoted to vineyards. *Water Research* 41: 4515-4525.
- Blanck H (2002). A critical review of procedures and approaches used for assessing pollution-induced community tolerance (PICT) in biotic communities. *Human and Ecological Risk Assessment* 8: 1003-1034.
- Blanco-Canqui H, Gantzer CJ, Anderson SH (2006). Performance of grass barriers and filter strips under interrill and concentrated flow. *Journal of Environmental Quality* 35: 1969-1974.
- BMELV [Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz] (2008). Nationaler Aktionsplan zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln. Risikominderung im Pflanzenschutz. Weniger Risiko – mehr Vertrauen. [http://www.nap-pflanzenschutz.de/fileadmin/SITE\\_MASTER/content/Dokumente/Startseite/NAP\\_2009.pdf](http://www.nap-pflanzenschutz.de/fileadmin/SITE_MASTER/content/Dokumente/Startseite/NAP_2009.pdf) (05/2012).
- BMELV [Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz] (2010). Gute fachliche Praxis im Pflanzenschutz. Grundsätze für die Durchführung. <http://www.bmelv.de/cae/servlet/contentblob/376896/publicationFile/22790/GutePraxisPflanzenschutz.pdf> (04/2012).
- Bollmohr S, Schulz R (2009). Seasonal Changes of Macroinvertebrate Communities in a Western Cape River, South Africa, Receiving Nonpoint-Source Insecticide Pollution. *Environmental Toxicology and Chemistry* 28: 809-817.

- Brock T, Alix A, Brown C, Capri E, Gottesbüren B, Heimbach F, Lythgo C, Schulz R, Streloke M (2009). Linking aquatic exposure and effects: Risk assessment of pesticides. SETAC Press & CRS Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, New York.
- Brown CD, van Beinum W (2009). Pesticide transport via sub-surface drains in Europe. *Environmental Pollution* 157: 3314-3324.
- Brunotte J (2007). Konservierende Bodenbearbeitung als Beitrag zur Minderung von Bodenschadverdichtungen, Bodenerosion, Run off und Mykotoxinbildung im Getreide. *Landbauforschung Völkenrode, FAL Agricultural Research Sonderheft* 305.
- BVL [Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit] (2008). Jahresbericht Pflanzenschutz-Kontrollprogramm. BVL Reporte.  
[http://www.bvl.bund.de/SharedDocs/Downloads/04\\_Pflanzenschutzmittel/08\\_psm\\_kontrollprg/archiv/psm\\_KontrolleUeberwachung\\_pskp\\_jahresbericht2008.pdf?\\_\\_blob=publicationFile&v=3](http://www.bvl.bund.de/SharedDocs/Downloads/04_Pflanzenschutzmittel/08_psm_kontrollprg/archiv/psm_KontrolleUeberwachung_pskp_jahresbericht2008.pdf?__blob=publicationFile&v=3) (04/2013).
- Capri E, Balderacchi M, Yon D, Reeves G (2005). Deposition and dissipation of chlorpyrifos in surface water following vineyard applications in northern Italy. *Environmental Toxicology and Chemistry* 24: 852-860.
- Crommentuijn T, Sijm D, de Bruijn J, van Leeuwen K, van de Plassche E (2000). Maximum permissible and negligible concentrations for some organic substances and pesticides. *Journal of Environmental Management* 58: 297-312.
- Davis BNK, Brown MJ, Frost AJ, Yates TJ, Plant RA (1994). Effects of hedges on spray deposition and on the biological impact of pesticide spray drift. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 27: 281-293.
- De Schamphelaere KAC, Janssen CR (2004). Effects of dissolved organic carbon concentration and source, pH, and water hardness on chronic toxicity of copper to *Daphnia magna*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 23: 1115-1122.
- De Snoo GR, De Wit PJ (1998). Buffer zones for reducing pesticide drift to ditches and risks to aquatic organisms. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 41: 112-118.
- DLR (2012). Rebschutz 2012.  
[http://www.dlr.rlp.de/Internet/global/themen.nsf/ALL/DF7CFAB7DD5CF369C1257822004CA15D/\\$FILE/Rebschutz\\_2012\\_02.pdf](http://www.dlr.rlp.de/Internet/global/themen.nsf/ALL/DF7CFAB7DD5CF369C1257822004CA15D/$FILE/Rebschutz_2012_02.pdf) (04/2012).
- Dosskey MG (2001). Toward quantifying water pollution abatement in response to installing buffers on crop land. *Environmental Management* 28: 577-598.
- EFSA [European Food Safety Authority] (2013). Draft guidance document on tiered risk assessment for plant protection products for aquatic organisms in edge-of-field surface waters.  
<http://www.efsa.europa.eu/en/consultationsclosed/call/121214.pdf> (05/2013).
- Europäische Kommission (2000). Directive 2009/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy.
- Europäische Kommission (2009a). Directive 2009/128/EC of the European Parliament and of the Council of 21 October 2009 establishing a framework for Community action to achieve the sustainable use of pesticides.
- Europäische Kommission (2009b). Regulation No. 1107/2009 of the European Parliament and of the Council of 21 October 2009 concerning the placing of plant protection products on the market and repealing Council Directives 79/117/EEC and 91/414/EEC.
- Felsot AS, Unsworth JB, Linders JBHJ, Roberts G, Rautman D, Harris C, Carazo E (2011). Agrochemical spray drift; assessment and mitigation - A review. *Journal of Environmental Science and Health Part B - Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes* 46: 1-23.
- FOCUS (2007). Landscape and mitigation factors in aquatic risk assessment. Volume 2. Detailed technical reviews. Report of the FOCUS working group on landscape and mitigation factors in ecological risk assessment, EC Document Reference SANCO/10422/2005 v2.0.



- Friberg N, Lindstrom M, Kronvang B, Larsen SE (2003). Macroinvertebrate/sediment relationships along a pesticide gradient in Danish streams. *Hydrobiologia* 494: 103-110.
- Ganzelmeier H, Rautmann D, Spangenberg R, Streloke M, Herrmann M, Wenzelburger H-J, Walter H-F (1995). Studies of the spray drift of plant protection products. Berlin, Mitteilungen aus der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Blackwell Scientific Publisher.
- Gregoire C, Payraudeau S, Domange N (2010). Use and fate of 17 pesticides applied on a vineyard catchment. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 90: 406-420.
- Hart K, Little J (2012). Environmental approach of the CAP legislative proposal. *International Agricultural Policy* 1: 19-30.
- Heckmann LH, Friberg N (2005). Macroinvertebrate community response to pulse exposure with the insecticide lambda-cyhalothrin using in-stream mesocosms. *Environmental Toxicology and Chemistry* 24: 582-590.
- Hildebrandt A, Guillamon M, Lacorte S, Tauler R, Barcelo D (2008). Impact of pesticides used in agriculture and vineyards to surface and groundwater quality (North Spain). *Water Research* 42: 3315-3326.
- Jergentz S, Mugni H, Bonetto C, Schulz R (2004a). Runoff-related endosulfan contamination and aquatic macroinvertebrate response in rural basins near Buenos Aires, Argentina. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 46: 345-352.
- Jergentz S, Pessacq P, Mugni H, Bonetto C, Schulz R (2004b). Linking in situ bioassays and population dynamics of macroinvertebrates to assess agricultural contamination in streams of the Argentine pampa. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 59: 133-141.
- Jorgensen LF, Kjaer J, Olsen P, Rosenbom AE (2012). Leaching of azoxystrobin and its degradation product R234886 from Danish agricultural field sites. *Chemosphere* 88: 554-562.
- Koch H, Weisser P, Landfried M (2003). Effect of drift potential on drift exposure in terrestrial habitats. *Nachrichtenblatt deutscher Pflanzenschutzdienst* 55: 181-188.
- Konstantinou IK, Hela DG, Albanis TA (2006). The status of pesticide pollution in surface waters (rivers and lakes) of Greece. Part I. Review on occurrence and levels. *Environmental Pollution* 141: 555-570.
- Kramer KJM, Jak RG, van Hattum B, Hooftman RN, Zwolsman JJG (2004). Copper toxicity in relation to surface water-dissolved organic matter: Biological effects to *Daphnia magna*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 23: 2971-2980.
- Lacas J-G, Voltz M, Gouy V, Carluer N, Gril JJ (2005). Using grassed strips to limit pesticide transfer to surface water: a review. *Agron. Sustain. Dev.* 25: 253-266.
- Liess M, Schafer RB, Schriever CA (2008). The footprint of pesticide stress in communities-Species traits reveal community effects of toxicants. *Science of the Total Environment* 406: 484-490.
- Liess M, Schulz R, Liess MHD, Rother B, Kreuzig R (1999). Determination of insecticide contamination in agricultural headwater streams. *Water Research* 33: 239-247.
- Liess M, Schulz R, Neumann M (1996). A method for monitoring pesticides bound to suspended particles in small streams. *Chemosphere* 32: 1963-1969.
- Liess M, Von der Ohe PC (2005). Analyzing effects of pesticides on invertebrate communities in streams. *Environmental Toxicology and Chemistry* 24: 954-965.
- Louchart X, Voltz M, Andriex P, Moussa R (2001). Herbicide transport to surface waters at field and watershed scales in a mediterranean vineyard area. *Journal of Environmental Quality* 30: 982-991.
- Lovell ST, Sullivan WC (2006). Environmental benefits of conservation buffers in the United States: Evidence, promise, and open questions. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 112: 249-260.
- Merli A, Reeves G, Meregalli G, Piccinini A, Negri I, Carmignano P, Balderacchi M, Capri E (2010). Surface-water exposure to quinoxifen: Assessment in landscape vineyards. *Journal of Hydrology* 383: 62-72.

- Muscutt AD, Harris GL, Bailey SW, Davies DB (1993). Buffer zones to improve water quality: a review of their potential use in UK agriculture. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 45: 59-77.
- Norgaard KB, Cedergreen N (2010). Pesticide cocktails can interact synergistically on aquatic crustaceans. *Environmental Science and Pollution Research* 17: 957-967.
- Ohliger R, Schulz R (2010). Water body and riparian buffer strip characteristics in a vineyard area to support aquatic pesticide exposure assessment. *Science of the Total Environment* 48: 5405-5413.
- Otto S, Cardinali A, Marotta E, Paradisi C, Zanin G (2012). Effect of vegetative filter strips on herbicide runoff under various types of rainfall. *Chemosphere* 88: 113-119.
- PAN [Pestizid Aktions Netzwerk e.V.] (2008). Für die Berücksichtigung von Biodiversität im Pflanzenschutzrecht. [http://www.pan-germany.org/download/biodiversitaet/Biodiversitaet\\_und\\_Pflanzenschutzrecht.pdf](http://www.pan-germany.org/download/biodiversitaet/Biodiversitaet_und_Pflanzenschutzrecht.pdf) (04/2013).
- Pery ARR, Geffard A, Conrad A, Mons R, Garric J (2008). Assessing the risk of metal mixtures in contaminated sediments on *Chironomus riparius* based on cytosolic accumulation. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 71: 869-873.
- PPDB (2009). The Pesticide Properties Database (PPDB) developed by the Agriculture & Environment Research Unit (AERU). University of Hertfordshire, funded by UK national sources and the EU-funded FOOTPRINT project (FP6-SSP-022704). <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/> (11/2011).
- Praat J-P, Maber JF, Manktelow DWL (2000). The effect of canopy development and sprayer position on spraydrift from pipfruit orchard. *New Zealand plant protection Conference* 53: 241-247.
- Probst M, Berenzen N, Lentzen-Godding A, Schulz R (2005). Scenario-based simulation of runoff-related pesticide entries into small streams on a landscape level. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 62: 145-159.
- Purcell LA, Giberson DJ (2007). Effects of an azinphos-methyl runoff event on macroinvertebrates in the Wilmot River, Prince Edward Island, Canada. *Canadian Entomologist* 139: 523-533.
- Rabiet M, Margoum C, Gouy V, Carluer N, Coquery M (2010). Assessing pesticide concentrations and fluxes in the stream of a small vineyard catchment - Effect of sampling frequency. *Environmental Pollution* 158: 737-748.
- Rautmann D, Streloke M, Winkler R (2001). New basic drift values in the authorization procedure for plant protection products. Workshop on risk assessment and risk mitigation measures (WORMM), 27.-29. September 1999. *Mitteilungen aus der biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft*. 383: 133-141.
- Reichenberger S, Bach M, Skitschak A, Frede HG (2007). Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground- and surface water and their effectiveness; A review. *Science of the Total Environment* 384: 1-35.
- Roman YE, De Schamphelaere KAC, Nguyen LTH, Janssen CR (2007). Chronic toxicity of copper to five benthic invertebrates in laboratory-formulated sediment: Sensitivity comparison and preliminary risk assessment. *Science of the Total Environment* 387: 128-140.
- Roßberg D (2007). NEPTUN oder "Wie oft wird gespritzt?". *Gesunde Pflanzen* 59: 55-65.
- Roßberg D (2009). NEPTUN 2009 - Weinbau. *Berichte aus dem Julius Kühn-Institut* 151.
- Schäfer RB, Caquet T, Siimes K, Mueller R, Lagadic L, Liess M (2007). Effects of pesticides on community structure and ecosystem functions in agricultural streams of three biogeographical regions in Europe. *Science of the Total Environment* 382: 272-285.
- Schäfer RB, Pettigrove V, Rose G, Allinson G, Wightwick A, von der Ohe PC, Shimeta J, Kuhne R, Kefford B (2011). Effects of Pesticides Monitored with Three Sampling Methods in 24 Sites on Macroinvertebrates and Microorganisms. *Environmental Science & Technology* 45: 1665-1672.
- Schmidt K (2001). Current state of the development of drift reducing technique in Germany. *Mitteilungen aus der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft* 383: 122-129.

- Schmitt TJ, Dosskey MG, Hoagland KD (1999). Filter strip performance and processes for different vegetation, widths, and contaminants. *Journal of Environmental Quality* 28: 1479-1489.
- Schriever CA, Ball MH, Holmes C, Maund S, Liess M (2007). Agricultural intensity and landscape structure: Influences on the macroinvertebrate assemblages of small streams in northern Germany. *Environmental Toxicology and Chemistry* 26: 346-357.
- Schulz R (2001). Comparison of spraydrift- and runoff-related input of azinphos-methyl and endosulfan from fruit orchards into the Lourens River, South Africa. *Chemosphere* 45: 543-551.
- Schulz R (2004). Field studies on exposure, effects, and risk mitigation of aquatic nonpoint-source insecticide pollution: a review. *Journal of Environmental Quality* 33: 419-448.
- Schulz R, Hausschild M, Ebeling M, Nanko-Drees J, Wogram J, Liess M (1998). A qualitative field method for monitoring pesticides in the edge-of-field runoff. *Chemosphere* 36: 3071-3082.
- Schulz R, Liess M (1999a). A field study of the effects of agriculturally derived insecticide input on stream macroinvertebrate dynamics. *Aquatic Toxicology* 46: 155-176.
- Schulz R, Liess M (1999b). Validity and ecological relevance of an active in situ bioassay using *Gammarus pulex* and *Limnephilus lunatus*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 18: 2243-2250.
- Schulz R, Peall SKC, Dabrowski JM, Reinecke AJ (2001). Current-use insecticides, phosphates and suspended solids in the Lourens River, Western Cape, during the first rainfall event of the wet season. *Water SA* 27: 65-70.
- Schulz R, Stehle S, Elsaesser D, Matezki S, Müller A, Neumann M, Ohliger R, Wogram J, Zenker K (2009). Geodata-based probabilistic risk assessment and management of pesticides in Germany: A conceptual framework. *Integrated Environmental Assessment and Management* 5: 69-97.
- Stahlschmidt P, Paetzold A, Ressler L, Schulz R, Bruehl C (2012). Constructed wetlands support bats in agricultural landscapes. *Basic and Applied Ecology* 13: 196-203.
- Statistisches Bundesamt (2012). Landwirtschaftliche Bodennutzung. Anbau auf dem Ackerland. Vorbericht. [https://www.destatis.de/DE/Publikationen/Thematisch/LandForstwirtschaft/Bodennutzung/AnbauAckerlandVorbericht2030312128004.pdf?\\_\\_blob=publicationFile](https://www.destatis.de/DE/Publikationen/Thematisch/LandForstwirtschaft/Bodennutzung/AnbauAckerlandVorbericht2030312128004.pdf?__blob=publicationFile) (05/2013).
- Stehle S, Elsaesser D, Gregoire C, Imfeld G, Niehaus E, Passeport E, Payraudeau S, Schafer RB, Tournebize J, Schulz R (2011). Pesticide Risk Mitigation by Vegetated Treatment Systems: A Meta-Analysis. *Journal of Environmental Quality* 40: 1068-1080.
- Suess A, Bischoff G, Mueller ACW, Buhr L (2006). Chemisch-biologisches Monitoring zu Pflanzenschutzmittelbelastungen und Lebensgemeinschaften in Gräben des Alten Landes. *Nachrichtenblatt deutscher Pflanzenschutzdienst* 58: 28-42.
- UBA (2006). Anwendung von Pflanzenschutzmitteln in der Landwirtschaft - Ergebnisse von Untersuchungen des Umweltbundesamtes und Vergleich mit Erkenntnissen der Länder. Pressehintergrundpapiere. <http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/3557.pdf> (04/2012).
- UBA [Umweltbundesamt] (2011). Simulationsmodell Exposit 3.0 (beta-Version vom 08.02.2011). [http://www.bvl.bund.de/DE/04\\_Pflanzenschutzmittel/03\\_Antragsteller/04\\_Zulassungsverfahren/07\\_Naturhaushalt/psm\\_naturhaush\\_node.html](http://www.bvl.bund.de/DE/04_Pflanzenschutzmittel/03_Antragsteller/04_Zulassungsverfahren/07_Naturhaushalt/psm_naturhaush_node.html) (02/2013).
- USDA (2000). Conservation buffers to reduce pesticide losses. <ftp://ftp.wcc.nrcs.usda.gov/downloads/pestmgt/newconbuf.pdf> (04/2007).
- Wachs B (1998). A qualitative classification for the evaluation of the heavy metal contamination in river ecosystems. *Verhandlungen der Internationalen Vereinigung für Limnologie* 26: 1289-1294.
- Wauchope RD (1978). The pesticide content of surface water draining from agricultural fields - a review. *Journal of Environmental Quality* 7: 459-472.
- Wenneker M, Heijne B, Van de Zande JC (2005). Effect of natural windbreaks on drift reduction in orchard spraying. *Communication in agricultural and applied biological science* 70: 961-970.
- Zhang XY, Liu XM, Zhang MH, Dahlgren RA, Eitzel M (2010). A review of vegetated buffers and a meta-analysis of their mitigation efficacy in reducing nonpoint source pollution. *Journal of Environmental Quality* 39: 76-84.

## 9 Anhang

### 9.1 Entry and toxicity of organic pesticides and copper in vineyard streams: Erosion rills jeopardise the efficiency of riparian buffer strips<sup>1</sup>

Renja Bereswill<sup>a</sup>, Burkhard Golla<sup>b</sup>, Martin Streloke<sup>c</sup>, Ralf Schulz<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Institute for Environmental Sciences, University Koblenz-Landau, Im Fort 7, D-76829 Landau, Germany*

<sup>b</sup> *Julius Kühn-Institute (JKI), Federal Research Centre for Cultivated Plants, Institute for Strategies and Technology Assessment, Stahnsdorfer Damm 81, D-14532 Kleinmachnow, Germany*

<sup>c</sup> *Federal Office of Consumer Protection and Food Safety (BVL), Messeweg 11/12, 38104 Braunschweig, Germany*

Agriculture, Ecosystems and Environment

Volume 146, Issue 1, January 2012, Pages 81–92

---

#### Abstract

The present study was performed to characterise in-stream pesticide exposure within the Palatinate vineyard region in south-west Germany, evaluate the influence of buffer strip widths and identify mitigation measures for the relevant entry pathways. In-stream water and sediment samples that were taken at nine sampling sites of different buffer widths following intense rainfall, and edge-of-field runoff that were sampled in erosion rills were analysed regarding 28 active ingredients of pesticides including copper. In-stream samples contained a mix of  $8 \pm 4$  pesticide compounds, resulting in total pesticide concentrations of 1.4–8.9  $\mu\text{g l}^{-1}$  for water and 16–670  $\mu\text{g kg}^{-1}$  dw for sediment. Following an exceptional rainfall event with a previous 34-day drought period, pesticide concentrations reached 7.0–83.4  $\mu\text{g l}^{-1}$ . Fungicides were the most important pesticides found and were significantly correlated with the pesticide application frequency and rate. The calculated toxicity values per sample ( $\text{TU}_{\text{max}}$ ) indicated that both organic pesticides and copper concentrations likely cause ecotoxicological effects in the field. The buffer strip width was of little importance for pesticide in-stream concentrations because pesticide entry occurred mainly via the field path network and erosion rills. Pesticide in-stream concentrations were significantly and positively correlated with the concentrations detected in erosion rills ( $R^2 = 0.56$ ). As possible risk mitigation measures, we suggest the implementation of grassed field paths and vegetated ditches or wetlands.

Keywords: Fungicide, Copper, Buffer strips, Surface water, Monitoring, Exposure

---

<sup>1</sup> Die Inhalte der Veröffentlichung wurden bereits entsprechend des Corrigendums zu diesem Artikel aktualisiert. Zur besseren Nachvollziehbarkeit ist das Corrigendum jedoch im Anschluss an die Veröffentlichung nochmals dargestellt.

## 1. Introduction

Risk mitigation measures are increasingly important, particularly because regulatory frameworks such as the European Water Framework Directive (2000/60/EC; European Commission, 2000), the framework of the European Union (EU) for the sustainable use of pesticides (2009/128/EC; European Commission, 2009a) and the placing of pesticides on the market (1107/2009; European Commission, 2009b) require higher standards. At present, in most EU member states, certain pesticide risk management measures (e.g., no-spray zones) have already been implemented in pesticide regulations (Van Vliet, 2001; DEFRA, 2002; Streloke et al., 2007). Nevertheless, there are numerous studies reporting pesticide residues in the aquatic environment, even at ecotoxicologically relevant concentrations (e.g., Schulz, 2004; Suess et al., 2006). Current monitoring studies often focus on insecticide exposure, presumably due to their high acute toxicity to invertebrates. By contrast, fungicide pollution, especially following pesticide application in vineyard areas, has rarely been addressed. This research area has gained importance in the last few years. Thus far, only four studies have dealt with the detection of fungicide residues in streams within vineyard catchments following runoff events (Bermudez-Couso et al., 2007; Hildebrandt et al., 2008; Gregoire et al., 2010; Rabiet et al., 2010). This small number of studies is particularly noticeable because fungicides are used intensively in vineyards and account for 96% of all pesticide applications (Rossberg, 2009).

Through diffuse entry pathways, applied pesticides may also reach non-target aquatic ecosystems, such as small streams draining the present study area (Palatinate vineyard region in south-west Germany). In this region, in addition to spray drift, which is of general importance for permanent crops (Ganzelmeier et al., 1995; Rautmann et al., 2001), runoff is regarded as a major contributor to pesticide entry in surface waters because slopes of more than 2% are common in the studied vineyard area (Ohliger and Schulz, 2010). Compared with runoff, management measures for reducing the risk from spray drift are much better developed (FOCUS, 2007). Therefore, the present investigation focused on runoff. Runoff pesticide entries are determined by many influencing factors (e.g., soil moisture, rainfall amount and intensity, concentrated flow and properties of substances), which complicate the estimation of expected runoff entries (Schulz, 2001) and consequently the estimation of the reduction efficiency of risk management measures. Nevertheless, in some EU member states (Germany, France, Portugal), measures related to runoff, such as vegetated buffer strips, are also part of the regulatory framework (FOCUS, 2007). With more than 10 reviews available (e.g., Muscutt et al., 1993; Schulz, 2004; Lacas et al., 2005; Reichenberger et al., 2007; Zhang et al., 2010) and approximately 30 original research studies (e.g., Syversen and Bechmann, 2004; Vianello et al., 2005; Pätzold et al., 2007; Otto et al., 2008), vegetated buffer strips are one of the best studied management measures to reduce runoff pesticide entry. Nevertheless, reported reduction values are highly variable (0–100%), with most exceeding 60% (Reichenberger et al., 2007; Zhang et al., 2010). Although it is not the only factor, buffer strip width is often used to estimate respective reduction efficiency. For

example, in Germany, densely vegetated buffers in widths of 5 m, 10 m and 20 m, pesticide reductions of 40%, 60% and 80%, respectively, for an even/uniform type of runoff are assumed for weakly absorbed pesticides while reductions of 40%, 85% and 95%, respectively, are assumed for moderately absorbed pesticides (Umweltbundesamt, 2011). Overall, current research in the field of pesticide reduction efficiency in vegetated buffer strips has concentrated mainly on herbicides (89% of studies), while only 32% and 11% of studies also focused on insecticides and fungicides, respectively. Moreover, experimental designs (experimental sites with simulated or natural rainfall) were used. An evaluation of the pesticide reduction efficiency of vegetated buffer strips in the field (which were not explicitly designed with the goal of pesticide mitigation) by a monitoring program has not been performed.

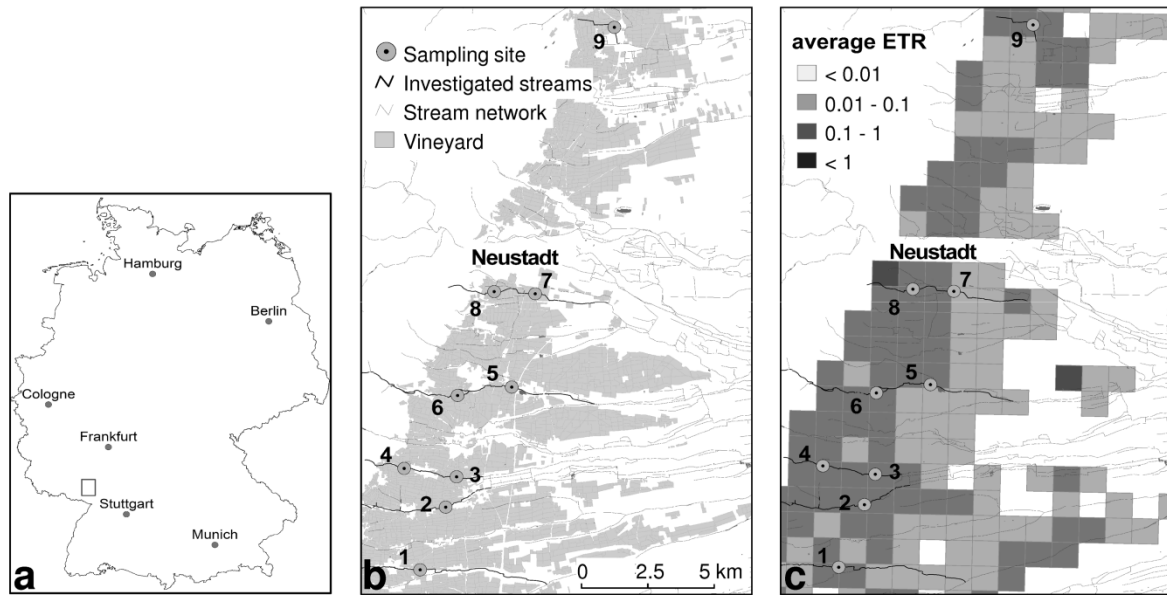
The present monitoring field study was carried out at six streams in a vineyard area in southwest Germany during the pesticide application periods of 2009 and 2010 with the following main objectives:

- (1) Determination of pesticide exposure (with an emphasis on fungicide exposure) following runoff events in receiving streams draining a vineyard area and identification of the main entry pathway.
- (2) In-field evaluation of buffer strip effectiveness to reduce pesticide runoff entries and to establish a relationship between the in-stream pesticide pollution level and the buffer strip width in the catchment area.
- (3) Derivation of appropriate mitigation measures based on the results.

## **2. Materials and methods**

### *2.1. Study area and sampling sites*

The present field study was carried out in the Palatinate wine-growing area (Fig. 1a and b), which is the second largest viticulture district of Germany, with more than 23,000 ha of vineyards (Statistisches Landesamt RLP, 2011). The sampling site selection was supported with the risk indicator model SYNOPSIS-GIS (model for the synoptic assessment of pesticide risk potential coupled with geo-information systems) (Gutsche and Strassemeyer, 2007; Strassemeyer and Gutsche, 2010). The model was used to identify 1-km<sup>2</sup> grid cells in the Palatinate region with relatively high aquatic risk potentials of vineyards due to the pesticide exposure pathways of spray drift, runoff and drainage. SYNOPSIS-GIS is a spatially explicit version of the SYNOPSIS model (Gutsche and Rossberg, 1997) that implements spatial databases on land use, elevation, soil conditions and climate data as well as data sets of regionalised surveys of pesticide application.



**Fig. 1.** Location of the study area, the Palatinate vineyard region in south-west Germany (a) and the sampling sites at the investigated streams (b). All sampling sites were located within 1 km grids with a high acute aquatic risk potential (average Exposure-Toxicity-Ratio (ETR)  $\geq 0.1$ ) modelled with SYNOPSIS-GIS (c).

The results of the regional risk analysis for acute aquatic risk are illustrated in Fig. 1c. For this analysis, the environmental input parameters of more than 9000 vineyards were available, and 19 catchments with relevant wine growing activity were involved. The parameters were merged with a set of 38 application calendars (Rossberg, 2004). The field-based acute aquatic risk potentials calculated with SYNOPSIS-GIS were aggregated in space by calculating the average Exposure-Toxicity Ratio (ETR) of vineyards in 1-km<sup>2</sup> grids (Fig. 1c). The low risk potential level, defined as ETR = 0.1, is 1/10 of the lowest lethal concentration LC<sub>50</sub> from a set of aquatic reference organisms (Gutsche and Strassemeyer, 2007). All sampling sites were located in the grids with an acute aquatic risk potential above the defined level of low risk potential.

A total of six streams were investigated using nine sampling sites (Fig. 1b) during the application season from June to August 2009 to determine the levels of pesticide residues in the water and sediment phases following heavy rainfall events. The sampling sites differed regarding riparian buffer width and were specifically selected to represent a broad spectrum of width, varying from 4.0 to 20.5 m (Table 1). All the sampling sites had relatively small catchment areas of less than 18 km<sup>2</sup>, which were characterised by the high numbers of field paths (4–14 km km<sup>-2</sup> vineyard area) and erosion rills (0.3–5 per km flow length), which are typical for this vineyard area (Ohliger and Schulz, 2010). At a normal water level, the average surface water width and depth ranged from 0.3 m to 2.4 m and from 0.03 m to 0.13 m, respectively. Nevertheless, following heavy rainfall events, the water level rose substantially, by a factor of up to seven, indicating that runoff is very important in this area.

A second monitoring period was performed between June and August 2010 and focused exclusively on the determination of pesticide exposure in the water phase at four streams using five sampling sites

(1, 2, 3, 4 and 9). These were investigated in detail by also taking water samples upstream of the original sampling sites. Each sampling site was marked by a letter following the sampling site number (e.g., 1 is the original sampling site, 1a is upstream of sampling site 1, and 1b is upstream of site 1a). Additionally, the edge-of-field runoff samples taken from erosion rills, which led concentrated runoff from fields into the water bodies, were analysed in 2010 for pesticide residues.

**Table 1:** Characteristics of the sampling sites regarding riparian buffer strips and hydrology and the respective catchment area.

Sampling site	Characteristics of the sampling site				Characteristics of the catchment area		
	Average riparian buffer strip width <sup>a</sup> (m)	Surface water width <sup>a,c</sup> (m)	Water depth <sup>a,c</sup> (m)	Flow velocity <sup>a</sup> (m s <sup>-1</sup> )	Catchment area <sup>b</sup> (km <sup>2</sup> )	Field path density <sup>b</sup> (km km <sup>-2</sup> vineyard area in the catchment)	Erosion rills leading into the water body <sup>a</sup> (number km <sup>-1</sup> flow length)
1	10.8	1.4	0.11	0.14	7.9	9	4.2
2	10.1	2.4	0.13	0.07	18.1	5	3.9
3	4.1	1.1	0.04	0.06	3.5	5	1.0
4	5.5	0.4	0.03	0.02	1.7	14	1.8
5	8.8	1.3	0.13	0.05	10.2	4	0.3
6	18.9	1.0	0.12	0.06	8.5	4	0.8
7	12.6	0.3	0.04	0.07	7.2	4	3.3
8	20.5	1.1	0.12	0.01	1.4	15	5.0
9	5.1	0.4	0.04	0.08	3.1	5	5.0

<sup>a</sup> Determined by field survey.

<sup>b</sup> Determined on the basis of geo-data.

<sup>c</sup> Determined at normal water level.

## 2.2. Pesticide application

Fungicides are the most important pesticides for grapes, accounting for 96% of all applications, while herbicides (1.5%) and insecticides/acaricides (2.5%) are of minor importance (Rossberg, 2009). According to application recommendations in the study area released by the official extension service (DLR Rheinpfalz), the most important pesticide active ingredients (in the present study only described by the term “pesticides”) were identified and selected for the monitoring program (23 fungicides, 1 herbicide, 3 insecticides; Table 2). The main pests in vines are *Peronospora* sp., *Botrytis* sp. and *Oidium* sp., which are controlled by fungicides that are applied every 10–14 days during the application period. This application period lasted approximately from the end of April until the middle of August. Table 2 shows that a large number of different fungicides are available for application, which is very important regarding fungal anti-resistance management. The application of fungicides with a specific mode of action must be altered during the application period. However, there are a few



fungicides with a non-specific mode of action (e.g., folpet and copper), which may be applied more often.

**Table 2:** Application information (corresponding to the official extension service, DLR Rheinpfalz) and properties (PPDB 2009) of the 27 pesticide active ingredients included in the residue analysis.

Active ingredient	Pest	Recommended application rate (kg a.i. ha <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	K <sub>OC</sub>	EC <sub>50</sub> /LC <sub>50</sub> (most sensitive organism) (µg l <sup>-1</sup> )	NOEC <i>Chironomus riparius</i> (µg kg <sup>-1</sup> )
<b>Fungicides</b>					
Azoxystrobin <sup>b</sup>	O, P	0.22	423	230 (D)	
Boscalid <sup>b</sup>	B	0.60	809	2,700 (F)	
Dimethomorph <sup>b</sup>	P	0.22	348	3,400 (F)	
Cyazofamid <sup>b</sup>	P	0.08	1,780	190 (D)	
Cyprodinil <sup>b</sup>	B	0.27	1,706	33 (D)	
Famoxadone <sup>b</sup>	P	0.16	3,740	11 (F)	
Fenarimol <sup>b,c</sup>	O	0.61	734	4,100 (F)	
Fenhexamid <sup>b</sup>	B	0.18	475	1,340 (F)	
Fludioxonil <sup>b</sup>	B	1.20	75,000	230 (F)	40,000
Folpet <sup>c</sup>	B, P	0.16	304	233 (F)	
Iprovalicarb <sup>b</sup>	B, P	0.09	106	19,800 (D)	
Kresoxim-methyl <sup>b</sup>	O	0.09	308	150 (F)	
Metalaxyl-M <sup>b</sup>	P	0.12	660	100,000 (D)	
Metrafenone <sup>b</sup>	O	0.05	3,105	820 (F)	
Myclobutanil <sup>b</sup>	O	0.02	517	2,000 (F)	
Penconazole <sup>b</sup>	O	0.61	2,205	1,130 (F)	25,200
Pyraclostrobin <sup>b</sup>	O, P	0.12	11,000	6 (F)	
Pyrimethanil <sup>b</sup>	B	0.60	301	2,900 (D)	
Quinoxifen <sup>b</sup>	O	0.05	22,929	80 (D)	543
Spiroxamine <sup>b</sup>	O	0.30	2,415	3 (A)	
Tebuconazole <sup>b,e</sup>	B, O, P	n.r.	769	2,790 (D)	
Triadimenol <sup>b,d</sup>	O	n.r.	273	21,300 (F)	667
Trifloxystrobin <sup>b</sup>	O	0.09	2,377	11 (D)	
<b>Herbicides</b>					
Carfentrazone-ethyl	S	0.6	866	12 (A)	
<b>Insecticides</b>					
Indoxacarb	G	0.05	6,450	600 (D)	
Spirodiclofen	SM	0.50	31,037	35 (F)	
Tebufenpyrad	SM	0.07	4,204	23 (F)	640

O = *Oidium* sp.; P = *Peronospora* sp.; B = *Botrytis* sp.; S = stem shoots; G = grape leaf hoppers; SM = spider mites; n.r. = not recommended; D = *Daphnia*; F = fish; A = algae

<sup>a</sup> Application rate for the grapevine development stage BBCH 71, usually reached by the end of June/beginning of July. In cases where more than one commercial pesticide product was available for the active ingredient, the maximum application rate is shown.

<sup>b</sup> Fungicide with specific mode of action.

<sup>c</sup> Fungicide with unspecific mode of action.

<sup>d</sup> Only registered for use until the end of 2009.

<sup>e</sup> Only registered for use until the end of 2008.

Because we could not observe the pesticide application process in the present study, we generally assumed that the farmers worked according to principles of good agricultural practice and followed pesticide specific requirements (e.g., drift-reducing techniques and non-spray zones).

### *2.3. Pesticide monitoring*

#### *2.3.1. Sampling methods*

Water and suspended particles for pesticide analysis were collected following heavy rainfall events using event-triggered passive sampling systems according to Schulz et al. (2001) and Liess et al. (1996). For water sampling, two 1-litre brown glass bottles were fixed to a metal stake at the sampling sites with the bottle openings approximately 10 and 30 cm above the normal water level. Specially prepared bottle lids prevented precipitation from entering the jar, while a free inflow of stream water was provided. When the water level rose, bottles filled passively with water and the highest filled bottle was taken for pesticide analysis, assuming that the peak concentration of pesticides coincided with the increasing water level (Rabiet et al., 2010). Conductivity was determined (using a WTW handheld meter, Multi 340i, and WTW conductivity cell, Tetra Con® 325) in the water samples. Lower values than those detected during a normal water level situation in the stream gave evidence that the sample contained edge-of-field runoff water (Schulz and Liess, 1999).

Suspended particles were collected with samplers (modified according to Liess et al., 1996) consisting of a 750-ml plastic jar lined with aluminium foil that was placed with two metal stakes at the bottom of the stream. Through a hole in the lid of the jar (diameter of 2 cm) suspended particles transported through the water column entered and settled within the jar. The samplers were emptied weekly and stored at  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  until pesticide extraction.

Edge-of-field runoff water that was sampled directly in erosion rills was collected with a system developed by Schulz et al. (1998). One-litre brown glass bottles were either buried in the ground of the embankment or installed with metal stakes in the erosion rills, if the ground was paved. Additionally, roofs consisting of metal or plastic were installed to prevent rainfall from entering the bottles. Furthermore, edge-of-field runoff samples were taken by hand during rainfall events.

#### *2.3.2. Sample treatment*

Stream water and edge-of field runoff samples were solid-phase extracted within 12 h after sampling. Prior to solid phase extraction (SPE), water samples were acidified with 2 M HCl to pH 2 and centrifuged for 15 min at 3000 rpm (Heraeus Multifuge 4KR, Thermo) to remove large particles. The SPE cartridges (C18, Chromabond, 0.45  $\mu\text{m}$  filter) were conditioned with 12 ml methanol and 12 ml ultra

pure water, as described by Schulz (2001), and 700–800 ml of each water sample was extracted. Finally, the cartridges were air dried for 10 min and stored at  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Pesticide extraction of suspended particles was performed according to a slightly modified method of Schulz et al. (2001) using methanol as an organic solvent. Defrosted suspended particle samples were transferred to 1-l-polypropylene bottles and, centrifuged (15 min, 3000 rpm,  $19\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), and the supernatant water was discarded. A total of 50 ml of methanol was added, mixed well with the suspended particles and then placed for 30 min in an ultrasonic bath (Sonorex digitec, Bandelin). After centrifugation, the supernatant methanol was poured into 500-ml glass beakers. The individual steps of the procedure were repeated resulting in 100 ml methanol containing the extracted pesticides that were diluted with ultra pure water to a volume of 500 ml. This solution was solid-phase extracted according to the method described above for the water samples and stored at  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Subsequently, the suspended particles were dried at  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ , and the dry weight was determined (all pesticide concentrations in the sediment are given in  $\mu\text{g kg}^{-1}$  dry weight (dw)). After drying the thawed C18 cartridges for 30 min in a stream of nitrogen, pesticides were eluted with 2 ml methanol and 3 ml of an acetone-toluene-dichloromethane (1:1:1) solvent mixture (Altmayer and Twertek, 2005). The resulting eluates were dried in a stream of nitrogen followed by a clean-up step to reduce coextractive matter that could interfere with quantification. According to a method by Altmayer and Twertek (2005), which was developed for vineyard pesticides, a column chromatography (3 ml) with 0.5 g silica gel (0.025–0.04 mm) and 5 ml of a solvent mixture of hexane-acetone (1:1) was performed. The eluate was dried in a stream of nitrogen and the residues were taken up in acetone. The recovery efficiencies for the elution and clean-up methods ranged from 84% to 98% (Altmayer and Twertek, 2005).

### 2.3.3. Trace analysis

Pesticide analysis was performed in the phytomedical laboratory of the DLR Rheinpfalz (Neustadt a.d. Weinstraße) for the chemicals listed in Table 2. Acetone dissolved extracts were analysed using a gas chromatograph (Trace, Thermo Quest) fitted with a nitrogen-phosphorus and electron-capture-detector (GC/NPD/ECD). Nitrogen-phosphorus detection (injector temperature  $225\text{ }^{\circ}\text{C}$ , make up gas nitrogen) was performed with an installed capillary column ZB-50 (30 m length, 0.25 mm i.d., 0.5  $\mu\text{m}$  film thickness; Phenomenex) in 2009 and ZB-XLB (30 m length, 0.25 mm i.d., 0.5  $\mu\text{m}$  film thickness; Phenomenex) in 2010. A volume of 2  $\mu\text{l}$  was injected splitless with helium as the carrier gas ( $2.2\text{ ml min}^{-1}$ ) and the following temperature programme was used:  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  (2.0 min,  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ),  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  (4.0 min,  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ),  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  (9.5 min,  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ),  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  (8.0 min,  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ),  $240\text{ }^{\circ}\text{C}$  (10.0 min,  $30\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ),  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  (18 min). Electron-capture detection (injector temperature  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  in 2009 and  $225\text{ }^{\circ}\text{C}$  in 2010, make up gas nitrogen) was performed with an installed capillary column ZB-35 (30 m length, 0.25 mm i.d., 0.5  $\mu\text{m}$  film thickness; Phenomenex). A volume of 2  $\mu\text{l}$  was

injected with a split factor of 20 using helium as the carrier gas ( $2.2 \text{ ml min}^{-1}$ ). Pesticides were identified by retention times on two stationary phases (NPD, ECD). Unclear measures (substances that only show a signal on one detector) were confirmed by gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS) (Finnigan 9001, Axel Semrau) in 2009. In 2010 confirmation was performed by a further measurement using GC/NPD/ECD (GC Trace Nr. 2, Thermo Fisher) in combination with a capillary column Thermo 5 (30 m length, 0.25 mm i.d., 0.25  $\mu\text{m}$  film thickness, Thermo Fisher) for NPD and a capillary column ZB-1 (30 m length, 0.25 mm i.d., 0.5  $\mu\text{m}$  film thickness) for ECD. Phosphorus-nitrogen detection was characterised using an injector temperature of 225 °C, make up gas nitrogen, injector volume of 2  $\mu\text{l}$  splitless, carrier gas helium  $2.2 \text{ ml min}^{-1}$ , and the following temperature programme: 50 °C (2.0 min, 15 °C  $\text{min}^{-1}$ ), 170 °C (10.0 min, 20 °C  $\text{min}^{-1}$ ), 190 °C (7.5 min, 20 °C  $\text{min}^{-1}$ ), 220 °C (7.5 min, 25 °C  $\text{min}^{-1}$ ), 250 °C (6.3 min, 30 °C  $\text{min}^{-1}$ ), 300 °C (13.3 min). Electron-capture detection was performed using an injector temperature of 225 °C and nitrogen as the carrier gas. In total, 2  $\mu\text{l}$  was injected with a split factor of 20 using helium as the carrier gas. Detection limits were in the range of 0.01–0.07  $\mu\text{g l}^{-1}$  and 0.2–5.0  $\mu\text{g kg}^{-1}$  dw for the water and sediment phase samples. However, the pesticides famoxadone, pyraclostrobin and folpet had higher detection limits in 2009 (0.2–0.6  $\mu\text{g l}^{-1}$ ; 0.4–50  $\mu\text{g kg}^{-1}$  dw), whereas folpet, dimethomorph, fenhexamid and indoxacarb had higher detection limits in 2010 (0.1–0.3  $\mu\text{g l}^{-1}$ ). Because of matrix loadings, pyraclostrobin, fludioxonil and cyazofamid could not be included in the trace analysis in 2010.

#### 2.4. Copper monitoring

As copper-based fungicides are frequently used in viticulture, total copper was monitored in the sediment and water samples (in-stream and edge-of-field runoff). The sediment phase was sampled during the application periods of 2009 and 2010 and outside the application season in March 2010 using passive samplers (described in Section 2.3.1 but without aluminium foil) that were placed at the bottom of the stream for two weeks. The samples were freeze-dried and treated as described by Duester et al. (2007). The copper concentration in the water was determined following the two latter rainfall events in 2010 (07/29/10 and 08/10/10). The water samples were filtered (0.45  $\mu\text{m}$  filters) and acidified with ultrapure  $\text{HNO}_3$  (65%). Measurements of water and sediment samples were performed with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP/MS) (XSeriesII, Thermo Fisher) according to Duester et al. (2011). The quantification limits were 0.18  $\mu\text{g l}^{-1}$  and 0.42  $\text{mg kg}^{-1}$  dw. Using this analytical approach, a distinction between the presence of different copper species was not possible.

## 2.5. Data analysis

To evaluate the toxicity of the detected pesticide exposure, the toxic unit (TU) concept was used. The maximum toxic units per sample were calculated as described by Schäfer et al. (2007):

$$TU_{\max} = \max_{i=1}^n \text{Log}(C_i / \text{Tox}_i) \quad (1)$$

where  $TU_{\max}$  is the maximum toxic unit of the  $n$  pesticide in the sample,  $C_i$  is the concentration of the pesticide  $i$ , and  $\text{Tox}_i$  is the toxicity value of the pesticide  $i$  for the respective test species. For the water phase, the toxicity value for the most sensitive test species (daphnia, fish or algae) towards the respective pesticide  $i$  was used for the calculation (Table 2). However, all  $TU_{\max}$  per water phase sample given in the present study refer to daphnia or fish data because the only pesticides (carfentrazone-ethyl and spiroxamine) with the highest toxicity towards algae were rarely found. The calculation of  $TU_{\max}$  for measured pesticide residues in sediments is more difficult because the corresponding toxicity values for sediment dwelling organisms are often not available. The toxicity values in  $\mu\text{g kg}^{-1}$  (NOEC for *Chironomus riparius*) existed for only five of the pesticides investigated in the present study (Table 2). Based on these values,  $TU_{\max}$  was calculated for the sediment samples. We calculated  $TU_{\max}$  per sample instead of the mixture toxicity ( $TU_{\text{SUM}}$ ), because the latter would require the assumption of a similar mode of action. Moreover,  $TU_{\max}$  has been shown to be a suitable measure for toxicity of in-field samples, which showed an even better relationship to biotic endpoints than  $TU_{\text{SUM}}$  (Liess and von der Ohe, 2005; Schäfer et al., 2011). The statistical analysis was performed using the software programmes SPSS version 17.0.0 and R version 2.12.1. The data that were used for correlations were tested with the Spearman correlation analysis, because the variables were not normally distributed. Normal distribution was tested performing the Kolmogoroff-Smirnov test. To test the relationship between the pesticide pollution level and the buffer strip width we used linear and exponential curve fit models. To identify a relationship between pesticide pollution and application data, a multiple linear regression was applied followed by hierarchical partitioning, according to Chevan and Sutherland (1991). The level of significance  $\alpha$  was  $\leq 0.05$  in all tests.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Rainfall events

In general, rainfall events with precipitations amounts of approximately  $10 \text{ mm day}^{-1}$  and above are assumed to cause pesticide runoff (Liess et al., 1999). In the present study, rainfall events meeting that definition occurred three times in both monitoring periods (Table 3). In 2009, there were two heavy rainfall events with precipitation amounts of more than 20 mm and high rainfall intensities of  $8\text{--}27 \text{ mm h}^{-1}$ . Furthermore, at the end of June, an event with a lower intensity occurred. In 2010, there were three rainfall events that were similar in precipitation amount and intensity. However, the first

event was the only one that was characterised by a previous drought lasting for nearly five weeks (Table 3).

**Table 3:** Characteristics of rainfall events.

Date	Amount of rainfall (mm event <sup>-1</sup> )	Maximum intensity (mm h <sup>-1</sup> )	Number of days without rainfall before <sup>a</sup>
<i>Monitoring period I</i>			
06/27/09	14–28 <sup>b</sup>	11–27	10
07/14/09	26–34	8–13	7
07/23/09	5–6	3–5	6
<i>Monitoring period II</i>			
07/14/10	8–9 <sup>b</sup>	8–9	34
07/29/10	6–11	4–11	6
08/12/10	6–11	3–5	6

Rainfall data were provided by meteorological weather stations of the DLR Rheinpfalz in the study area.

<sup>a</sup> "Without rainfall" was defined as less than 4 mm rainfall per day.

<sup>b</sup> No rainfall at sampling site 9.

### 3.2. Pesticide exposure following runoff events

#### 3.2.1. Pesticide residues in streams

The total pesticide concentrations detected were in the range of 1.4–8.9 µg l<sup>-1</sup> (mean concentration ( $C_{\text{mean}}$ ) = 4.0 ± 1.9 µg l<sup>-1</sup>) in the water phase samples and in the range of 16–670 µg kg<sup>-1</sup> dw ( $C_{\text{mean}}$  = 284 ± 234 µg kg<sup>-1</sup> dw) in the sediment phase (Figs. 2 and 3). However, the first rainfall event in 2010 led with a range of 7.0–83.4 µg l<sup>-1</sup> ( $C_{\text{mean}}$  = 27.1 ± 22.2 µg l<sup>-1</sup>) to concentrations that were an average of 6.8 times higher than the other events in 2009 and 2010. The rainfall characteristics did not differ in amount or intensity. This finding supports the results of Rabiet et al. (2010), who found that the maximum pesticide concentrations are not simply a function of water flow. Instead, the high in-stream pesticide concentrations found in 2010 appears to be attributed to the previous 34-day period without rainfall (Table 3). Considering that fungicides are applied continually every 10–14 days, pesticides could have been applied 3–4 times to each vineyard field during this period. Consequently, pesticide residues accumulated and were finally washed off by the rainfall event and transported to the receiving streams, causing considerably higher pesticide exposure. This result suggests that a long period between pesticide application and a rainfall event is not necessarily positive; it is negative under the present conditions of frequent applications of relatively persistent fungicides.

Fungicides contributed the main portion of total pesticide residues per sample (98.8 ± 3.5%), with insecticides/acaricides and herbicides contributing only 1.2 ± 3.5% and 0.0 ± 0.4%, respectively. The relatively low contribution of insecticides was expected because the main insect pest organism, the vine moth, is exclusively controlled with pheromones in most of the study area. As a consequence,

insecticides are rarely used (Rossberg, 2009). By contrast, the importance of herbicide exposure may be higher than that indicated by our results, as the most important herbicide used in the study area, glyphosate, could not be included in the pesticide analysis for methodological reasons.

Figs. 2 and 3 show the in-stream pesticide concentrations for the respective rainfall events. On average, the samples contained a mixture of  $8 \pm 4$  different pesticides, with a maximum of 15. In 2009, the most frequently detected pesticides were folpet (100% of samples with  $C_{\text{mean}} = 1.1 \mu\text{g l}^{-1}$ ), boscalid (96%;  $C_{\text{mean}} = 0.56 \mu\text{g l}^{-1}$ ), myclobutanil (85%;  $C_{\text{mean}} = 0.30 \mu\text{g l}^{-1}$ ), metrafenone (81%;  $C_{\text{mean}} = 0.27 \mu\text{g l}^{-1}$ ), dimethomorph (77%;  $C_{\text{mean}} = 0.60 \mu\text{g l}^{-1}$ ) and iprovalicarb (73%;  $C_{\text{mean}} = 0.17 \mu\text{g l}^{-1}$ ) in the water phase as well as quinoxifen (100%;  $C_{\text{mean}} = 23 \mu\text{g kg}^{-1} \text{ dw}$ ), tebuconazole (100%;  $C_{\text{mean}} = 26 \mu\text{g kg}^{-1} \text{ dw}$ ), metrafenone (96%;  $C_{\text{mean}} = 25 \mu\text{g kg}^{-1} \text{ dw}$ ), folpet (88%;  $C_{\text{mean}} = 57 \mu\text{g kg}^{-1} \text{ dw}$ ), boscalid (92%;  $C_{\text{mean}} = \mu\text{g kg}^{-1} \text{ dw}$ ) and myclobutanil (88%;  $C_{\text{mean}} = 11 \mu\text{g kg}^{-1} \text{ dw}$ ) in the sediment phase. Moreover, the insecticide indoxacarb was detected in 13 (52%;  $C_{\text{mean}} = 24 \mu\text{g kg}^{-1} \text{ dw}$ ) sediment samples. Trifloxystrobin, famoxadone, pyraclostrobin and spiroadiclofen were not detected in the water or sediment phases in 2009.

The spectrum of pesticides that was found in the sediment phase was similar to residues found in the water phase in 2009 (Fig. 2). In the sediment, however, we also detected tebuconazole, quinoxifen and the insecticide indoxacarb, which were hardly found in the water phase. In the case of tebuconazole, this difference can be attributed to the fact that this substance was only allowed to be applied until the end of 2008. The residues detected in stream sediment samples might result from past applications that were still present in the sediment due to a high  $DT_{50}$  in soil in the field of 92 days (BVL, 2009). Degradation could even be slower in the sediment (BVL, 2009). In addition, quinoxifen and indoxacarb are expected to occur mainly in the sediment phase because of their very high  $K_{OC}$  values of, approximately 23,000 and 6450, respectively (Table 2). The frequent observation of quinoxifen is also in accordance with numerous findings concerning myclobutanil because quinoxifen is exclusively applied in a pesticide formulation containing both substances. Moreover, indoxacarb was identified by Rossberg (2009) as the most frequently applied insecticide in vineyard regions in Germany, accounting for more than 50% of all insecticide applications.

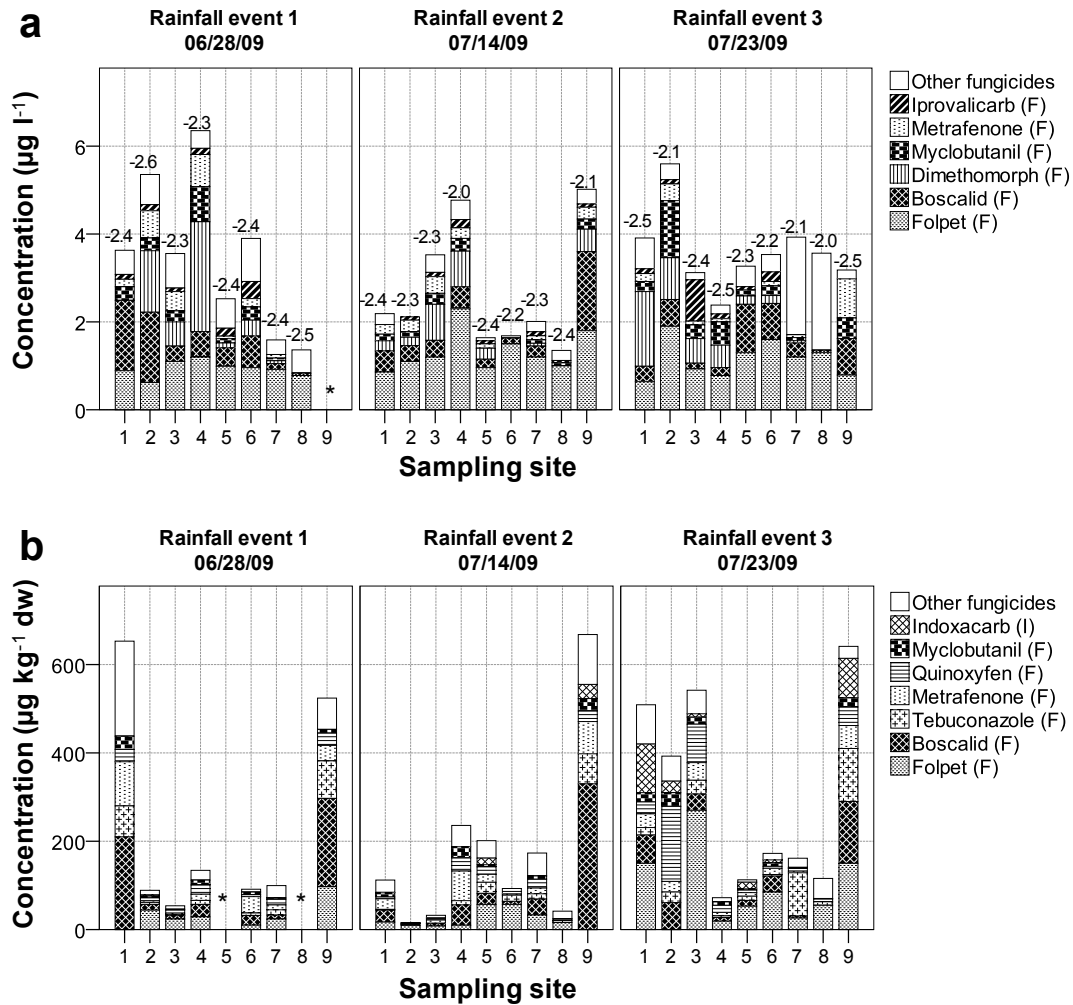


Fig. 2. Pesticide concentrations in the water phase (a) and sediment phase (b) at the sampling sites following three heavy rainfall events in 2009. Only the most frequently detected pesticides in the water phase (a) and sediment phase (b) are shown in detail. The values given above the bars indicate maximum toxic units ( $TU_{max}$ ) per water samples (\*: no data available; F: fungicide; I: insecticide).

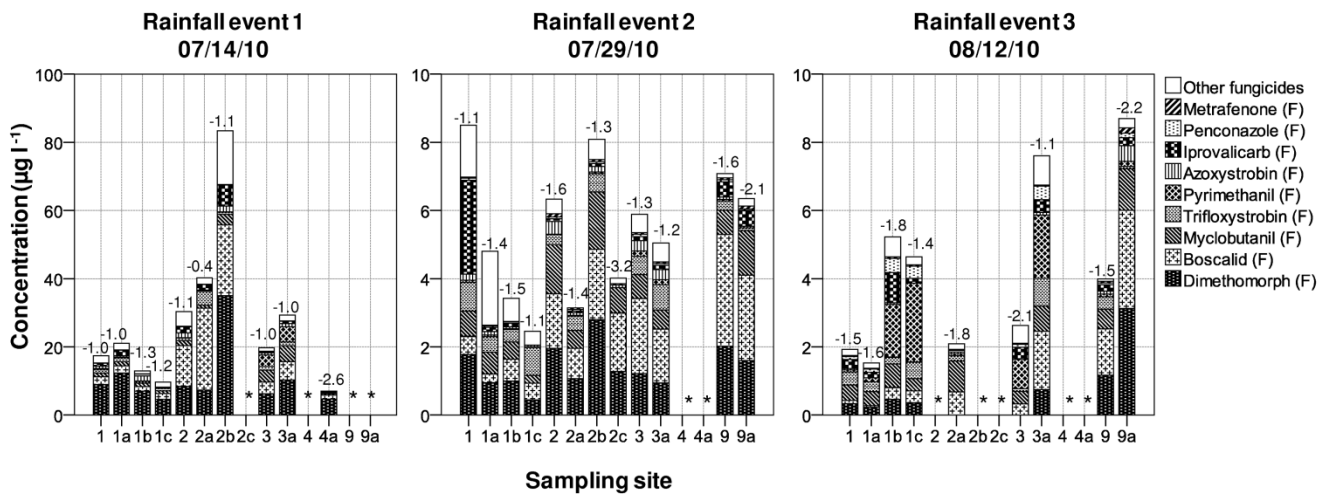


Fig. 3. Pesticide concentrations in the water phase ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ) at the sampling sites following three heavy rainfall events in 2010. Only the most frequently detected pesticides are shown in detail. The values given above the bars indicate maximum toxic units ( $TU_{max}$ ) per sample (\*: no data available; F: fungicide; I: insecticide).



In 2010, the fungicides myclobutanil (100% of samples), boscalid (100%), pyrimethanil (97%), metrafenone (97%), trifloxystrobin (97%), dimethomorph (94%), iprovalicarb (87%), azoxystrobin (87%) and penconazole (84%) were most frequently detected in the water phase. The mean concentrations in these samples were higher in 2010 than in 2009, although rainfall events 2 and 3 were comparable to 2009 data:  $C_{\text{mean(myclobutanil)}} = 0.74 \mu\text{g l}^{-1}$ ,  $C_{\text{mean(boscalid)}} = 1.2 \mu\text{g l}^{-1}$ ,  $C_{\text{mean(pyrimethanil)}} = 0.38 \mu\text{g l}^{-1}$ ,  $C_{\text{mean(metrafenone)}} = 0.050 \mu\text{g l}^{-1}$ ,  $C_{\text{mean(trifloxystrobin)}} = 0.41 \mu\text{g l}^{-1}$ ,  $C_{\text{mean(dimethomorph)}} = 1.2 \mu\text{g l}^{-1}$ ,  $C_{\text{mean(iprovalicarb)}} = 0.25 \mu\text{g l}^{-1}$ ,  $C_{\text{mean(azoxystrobin)}} = 0.15 \mu\text{g l}^{-1}$  and  $C_{\text{mean(penconazole)}} = 0.12 \mu\text{g l}^{-1}$ . In addition, the spectrum of detected pesticides changed in 2010: folpet, which was the most frequently detected substance in 2009, was only found in 65% of the water samples, with a mean concentration of  $0.16 \mu\text{g l}^{-1}$  (during rainfall events 2 and 3). The contributions of fungicides such as dimethomorph and boscalid in relation to the total pesticide concentration increased in 2010, and fungicides such as trifloxystrobin or penconazole, which were only rarely detected in 2009, became more common (Fig. 3). These differences are assumed to be related to a change in the pesticide spectrum used by farmers in 2010. In general, the applied pesticide formulation strongly depends on the respective disease pressure, which is influenced by specific climatic conditions or previous infections.

Further information concerning all pesticides listed in Table 2 can be found in the supplementary data. Apart from the first event in 2010, the concentrations found in the present study are comparable to findings from other studies of vineyard regions (Gregoire et al., 2010; Rabiet et al., 2010).

### 3.2.2. *The relationship between fungicide detection and application data*

Since 1999/2000, data on the actual use of pesticides in German agriculture have been collected for different crops by interviewing farmers within the NEPTUN-Project (Rossberg, 2007). The latest investigation from vineyard areas, which dates from the year 2009, gives the application frequency for single fungicide substances as percentages of all fungicide applications. In general, the amount of pesticides found in environmental samples should be influenced by their application frequency and their common application rates. This hypothesis was tested for the concentrations found in the water phase using a multiple regression, which showed that the total concentration ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ) for each of the single fungicides was well explained by the variables of application frequency (according to Rossberg, 2007) and recommended application rates (Table 2) in the study area ( $R^2 = 0.78$ ,  $p < 0.01$ ,  $n = 19$ ). Hierarchical partitioning showed that application frequency was slightly more important, explaining the 59% of variance, compared with the application rate (41%).

### 3.3. Toxicity of pesticide residues to in-stream biota

The calculated  $TU_{max}$  for the water phase samples in 2009 are shown in Fig. 2 above the respective bars. All values ranged between  $-2.6$  and  $-2.0$  ( $\mu = -2.3$ ). Considering a safety factor of 100 (which is common for acute risk assessment in the EU; Brock et al., 2009), effects should not occur at values greater than  $-2.0$ . Nevertheless, several studies (Liess and von der Ohe, 2005; Schäfer et al., 2007) found significant reductions in sensitive species at risk for slightly polluted streams ( $TU$  of  $-3.5$  to  $-2$ ) compared to unpolluted sites ( $TU$  less than  $-3.5$ ).

Fig. 3 shows the calculated  $TU_{max}$  per sample in 2010. For rainfall events 2 and 3 (most comparable to the rainfall events in 2009 regarding total pesticide entries),  $TU_{max}$  were equal or above the threshold value of  $-2.0$  (used in acute risk assessment) in 86% of samples. Hence, the calculated toxicity was six times higher than in 2009, with a mean of  $-1.5$ . This difference might be due to a switch in the pesticides used to substances with higher acute toxicities towards aquatic invertebrates or fish. These were, in most cases, trifloxystrobin, but they also included cyprodinil, kresoxim-methyl and azoxystrobin. During the first rainfall event in 2010, the toxicity was even higher: 90% of the water samples exceeded the threshold value of  $-2.0$ , and 50% were equal to or above the threshold value when assuming a safety factor of only 10 (Fig. 3). Thus, these pesticide concentrations might acutely affect the aquatic communities in the field.

Berenzen et al. (2005) showed a community shift towards less sensitive species for small pesticide-polluted streams ( $TU_{SUM}$  between  $-1.7$  and  $-0.7$ ) in central Germany. Sensitive groups such as Plecoptera, Ephemeroptera and Trichoptera were reduced in abundance. This finding was supported by Liess and von der Ohe (2005), who found a 60% reduction in sensitive species in highly polluted streams ( $TU > -2$ ) from April to May. Therefore, the concentrations found in the present study likely affect the aquatic communities in the field.

Interestingly, all of the investigated fungicides (except spiroxamine) were most toxic towards fish species or daphnia (Table 2). Regarding algae,  $TU_{max}$  values (not shown in Figs. 2 and 3) were in 85% of cases below the threshold value of  $-1.0$  (which is commonly used in chronic risk assessment; Brock et al., 2009), when not considering the exceptional rainfall event in 2010 (07/14/10). However, 15% of the concentrations may affect the algae community in the streams. Particularly the pesticide concentrations in the range of  $20\text{--}80 \mu\text{g l}^{-1}$  that occurred following the first rainfall event in 2010, could lead to a reduction of fungal biomass as has been shown by Zubrod et al. (2011) for tebuconazole ( $65 \mu\text{g l}^{-1}$ ). These fungal organisms play, however, an important role for stream ecosystem functions, such as leaf decomposition processes (Maltby et al., 2009).

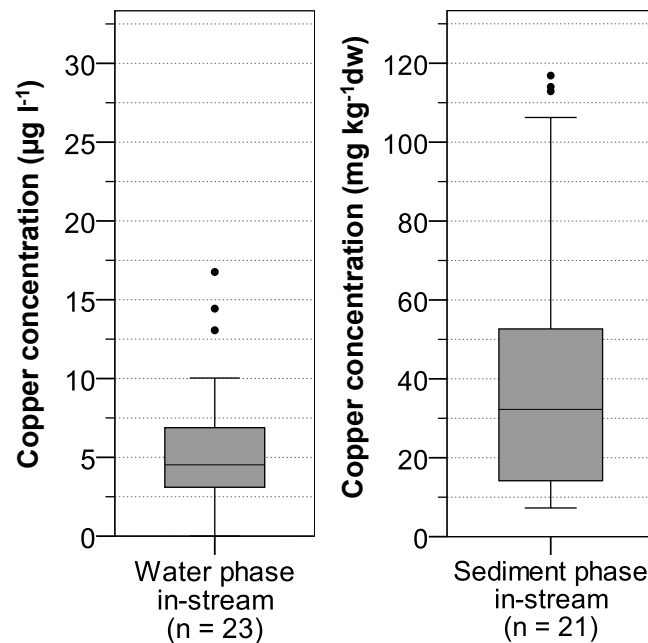
For the sediment phase, the calculated  $TU_{max}$  values were based on the five pesticides for which NOEC values were available (see also Section 2.4) and are therefore not shown in Fig. 2. The values ranged between  $-2.8$  to  $-0.5$  with an average of  $-1.6$ . Assuming a safety factor of 10 (common for chronic toxicity values; Brock et al., 2009), effects would be expected above a threshold value of  $-1.0$ .

According to this rather simplified procedure, the majority of samples are not expected to cause effects in the field. However, pesticide concentrations of two samples exceeded this threshold value, which was attributed to the high concentration of quinoxifen ( $87 \mu\text{g kg}^{-1} \text{ dw}$  and  $170 \mu\text{g kg}^{-1} \text{ dw}$ ). The results suggest that monitoring pesticide concentrations in sediments might be important, particularly when considering that the investigated samples contained pesticide residues in addition to the five pesticides that were considered in the calculation.

### 3.4. Copper exposure and toxicity to in-stream biota

The in-stream water sampled following heavy rainfall events contained  $0\text{--}16.7 \mu\text{g l}^{-1}$  total dissolved copper, with a median value of  $4.5 \mu\text{g l}^{-1}$  (Fig. 4). However, the availability of free copper ions, not the measured total copper concentration, is important for assessing the toxic effects on aquatic organisms (Kramer et al., 2004). This availability of free copper ions is mainly determined by the content of dissolved organic carbon (DOC) and the pH (De Schamphelaere and Janssen, 2004). As the analytical method did not allow a distinction between different copper species and the presence of free ions, the toxicity of total dissolved copper concentrations towards *Daphnia magna* was predicted according to De Schamphelaere and Janssen (2004). Accordingly, for the streams in the study area (DOC =  $3\text{--}24 \text{ mg l}^{-1}$ ; pH =  $7.7\text{--}8.2$ ), the 21-day NOEC for *D. magna* was estimated as between  $60$  and  $224 \mu\text{g l}^{-1}$  total copper. Considering a safety factor of 10, effects on sensitive aquatic organisms are expected as a result of the measured copper concentrations in the water phase of the studied streams.

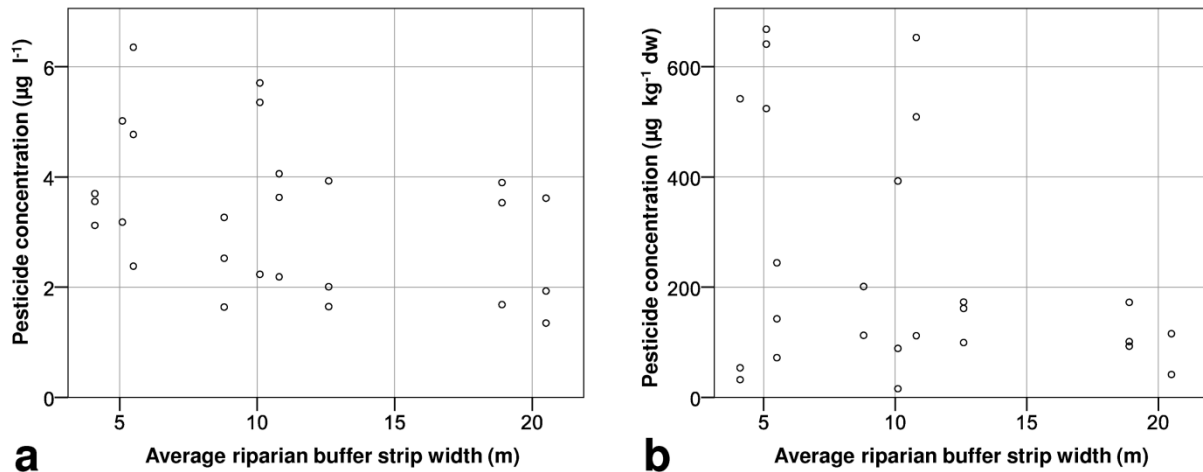
Regarding the copper concentrations in the sediment phase, there was no significant difference between samples taken during and outside the application period. Therefore, all data were pooled (Fig. 4). The concentration ranged between  $7.3$  and  $116.9 \text{ mg kg}^{-1} \text{ dw}$  and was an average of 10 times higher than the geological background concentration of  $1.6\text{--}6.7 \text{ mg kg}^{-1} \text{ dw}$  that has been determined for forested upstream regions. Fifty-seven percent of the samples were critically or highly polluted according to Wachs (1998). The effects on organism emergence and reproduction were shown in laboratory experiments at copper concentrations of  $59\text{--}105 \text{ mg kg}^{-1} \text{ dw}$  (Roman et al., 2007), highlighting the ecotoxicological relevance of the copper concentrations detected in the sediment phase. Interestingly, the measured copper level in the surface water sediments were in the same range as those actually measured in cultivated vineyard soils in the Palatinate wine-growing region (approximately  $68 \text{ mg kg}^{-1} \text{ soil dw}$ ; 95% CI:  $48\text{--}88 \text{ mg kg}^{-1} \text{ soil dw}$ ; background level: about  $35 \text{ mg kg}^{-1} \text{ soil dw}$ ) during a recent study (Strumpf et al., 2011). This finding illustrates the great extent to which copper is transported from vineyards into adjacent surface waters.



**Fig. 4.** Copper (Cu) concentration determined in the water and sediment phases following the rainfall events in 2009 and 2010. The black horizontal line marks the median, the box represents the 25th to 75th percentiles, the bars mark the range without outliers and the outliers are marked by black points.

### 3.5. Influence of riparian buffer strip width on pesticide runoff entries

To determine the influence of riparian buffer strip width on in-stream pesticide concentrations, we used the results for 2009, because we possessed a complete dataset for all sampling sites (Table 1) as well as water and sediment phases data for this year. A clear negative relationship between the measured pesticide concentration and the average riparian buffer strip width was not observed in the water phase (linear curve fit:  $R^2 = 0.14$ ,  $p = 0.06$ ,  $n = 26$ ; exponential curve fit:  $R^2 = 0.17$ ,  $p = 0.03$ ,  $n = 26$ ; Fig. 5a) or sediment phase (linear curve fit:  $R^2 = 0.13$ ,  $p = 0.07$ ,  $n = 25$ ; exponential curve fit:  $R^2 = 0.07$ ,  $p = 0.22$ ,  $n = 25$ ; Fig. 5b). There was a tendency towards lower contamination with increasing buffer strip width. However, in absolute numbers, the average concentrations decreased only from 4.0 to 2.6  $\mu\text{g l}^{-1}$  in the water phase and from 345 to 103  $\mu\text{g kg}^{-1}$  dw in the sediment phase when the buffer strips increased from width below 5.5 m to widths of 19–20 m. This finding indicates that for the sites in the present study, contrary to the current assumptions used in regulatory exposure assessment for even/constant runoff, the presence of wider buffer strips neighbouring streams provides no substantial protection against dissolved runoff-related pesticide entries. The effectiveness of these strips seem to be only slightly higher for pesticides transported as bound on particles.



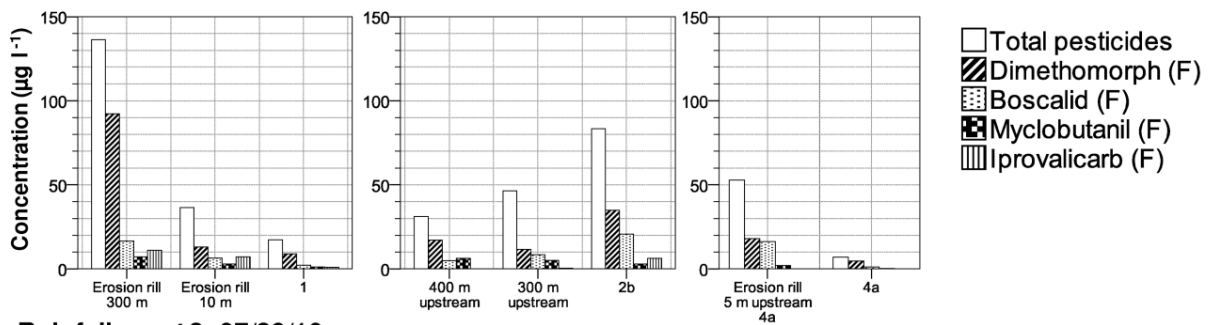
**Fig. 5.** Total pesticide concentration in the water ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ) and the sediment ( $\mu\text{g kg}^{-1} \text{ dw}$ ) phases detected at the sampling sites as a function of the average riparian buffer strip width. Linear (a:  $R^2 = 0.14$ ,  $p = 0.06$ ,  $n = 26$ ; b:  $R^2 = 0.13$ ,  $p = 0.08$ ,  $n = 25$ ) and exponential curve fit models (a:  $R^2 = 0.17$ ,  $p = 0.03$ ,  $n = 26$ ; b:  $R^2 = 0.07$ ,  $p = 0.22$ ,  $n = 25$ ) showed no clear negative relationship.

To explain these results, a closer look at the landscape characteristics of the sampling sites and their catchment areas was required (Table 1). All investigated catchments were characterised by a high number of field paths (density: 4–14  $\text{km km}^{-2}$  vineyard area), which are often paved or at least consist of heavily compacted bare soil. Runoff is assumed to be concentrated by these paths and reaches the streams via erosion rills that are present at the investigated streams, with a frequency of 0.3–5.0 erosion rills per km flow length (Table 1). Field paths were also pointed out by Altmayer (2002) as one of the most important pathways for pesticide loss in the study area. Consequently, wide vegetated buffers cannot fulfil the function of filtering pesticide entries because drainage occurs via the field path network, and laminar sheet flow in the vegetated buffer strips, as required for effective pesticide reduction (Dosskey, 2001; Blanco-Canqui et al., 2006), is not possible. Whether buffer strips are more effective under other conditions allowing laminar sheet flow remains to be proven.

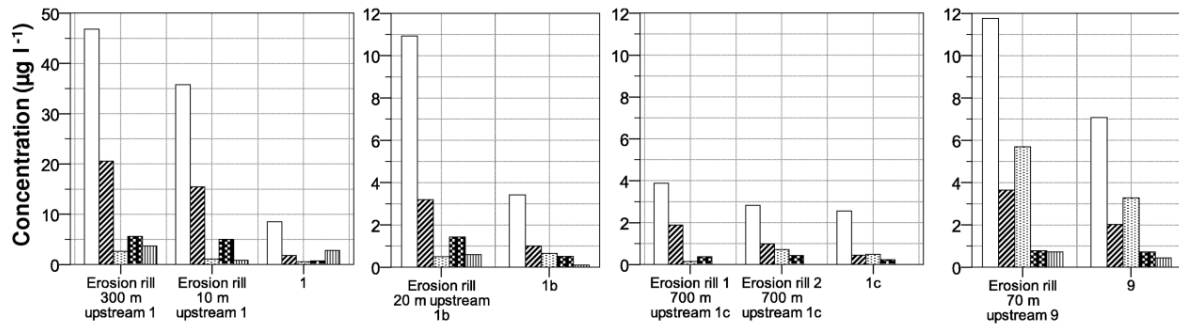
### 3.6. Pesticide residues in runoff samples and relationship to in-stream exposure

In addition to stream water samples, edge-of-field runoff water that was directly sampled in erosion rills was analysed in 2010. The total pesticide exposure and concentrations of the four most important pesticides detected in these samples are compared in Fig. 6 to the in-stream concentrations at the corresponding down-stream sampling sites for the same event. The stream water samples showed the same pesticide residues as the edge-of-field runoff samples but at generally lower concentrations (see supplementary data). Only at sampling site 2b was the in-stream pesticide concentration higher than in the investigated erosion rills upstream following rainfall event 1. This finding might be attributed to further erosion rills that were not sampled within the monitoring program.

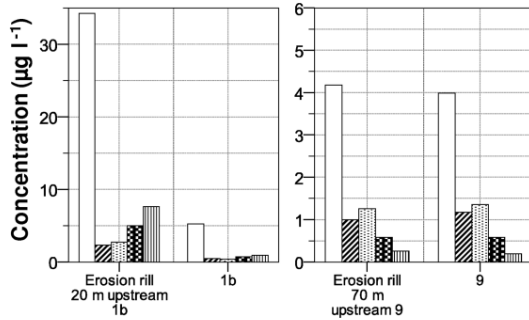
**Rainfall event 1: 07/14/10**



**Rainfall event 2: 07/29/10**



**Rainfall event 3: 08/12/10**



**Fig. 6.** Detected pesticide concentrations in edge-of-field runoff sampled in erosion rills and associated pesticide in-stream concentrations following three heavy rainfall events in 2010. The detected spectrum of pesticides in-stream corresponds to the spectrum detected in erosion rills, but in-stream concentrations are generally lower (only the four most important pesticides found in edge-of-field runoff are shown in detail; F = fungicide).

Fig. 7 confirms that the concentrations of pesticides in-stream are significantly positively correlated with the concentrations detected in edge-of-field runoff of erosion rills (Spearman  $R^2 = 0.56$ ,  $p < 0.01$ ,  $n = 13$  sample pairs  $\times$  24 analysed pesticides + 2 sample pairs analysed with respect to copper = 314). The ratios of the two variables varied greatly due to many other influencing factors that occurred during field studies, including differences in discharge and dilution, differences in the sampling method, unmonitored erosion rills and other entry pathways. These factors also contributed to the finding that in some cases, pesticide substances were found in the stream even though they were not detected in the respective upstream erosion rill (Fig. 7). However, a pesticide substance that was detected in-stream was also found in the respective erosion rill in 85% of cases, at a concentration that was higher by a median factor of 2.1 (25th to 75th percentile = 1.1–6.7). Similar findings were made by Schulz and Liess (1999) in an agriculturally intensive field crop area in northern Germany. In 6 out

of 8 cases (75%), insecticides that were found in a small headwater stream were also observed in the erosion rill at a concentration that was a median of 2.8 times higher. The generally lower in-stream concentrations might be attributed to dilution processes that occur as a result of direct rainfall or runoff water coming from uncontaminated sites (e.g., upstream wooded areas).

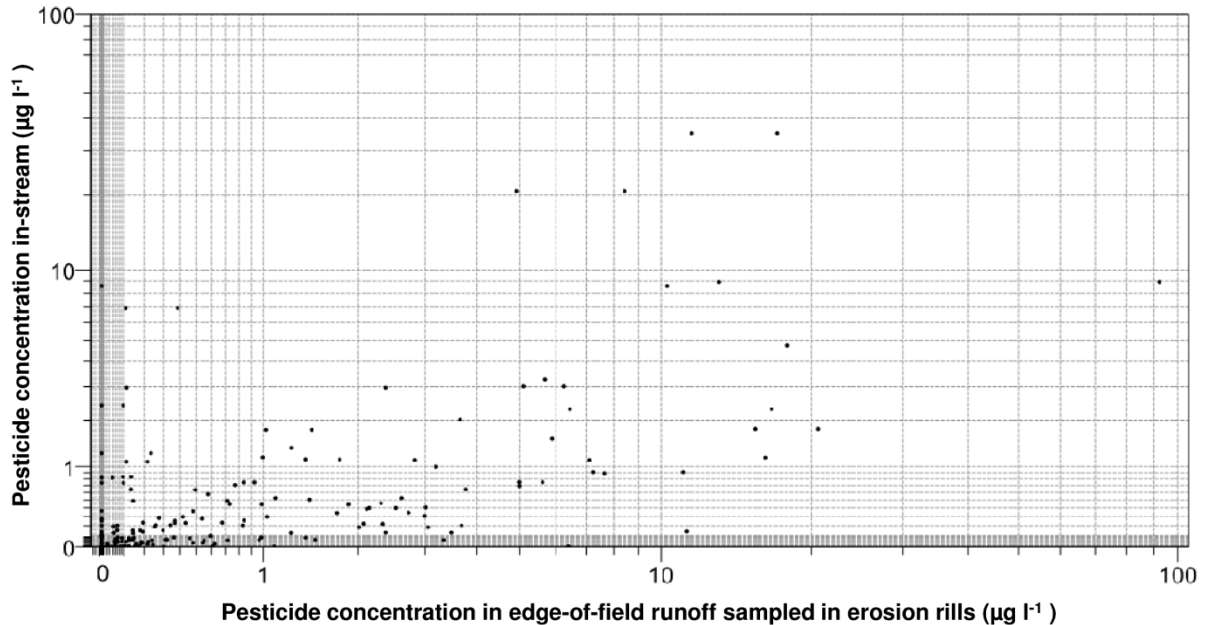


Fig. 7. Correlation between pesticide concentrations found in runoff as sampled in erosion rills and detected in streams. The individual substances measured in runoff water were plotted against the values measured in the associated in-stream samples (Spearman's  $R^2 = 0.56$ ,  $p < 0.01$ ,  $n = 314$ ).

### 3.7. Risk mitigation measures

The results clearly show the important role of pesticide edge-of-field runoff transported via a field path network and erosion rills as a route of entry in the studied area and its strong contribution to pesticide exposure in streams. The results provide evidence that although wide vegetated buffers are present in parts of the study area, their contribution to the protection of pesticide runoff entry is very low. Once the runoff reaches the field path, it is transported rapidly to the stream with no noticeable reduction in pesticide concentration. This phenomenon was also shown for diuron by Louchart et al. (2001) in a Mediterranean vineyard area: at the outlet of a drainage ditch system, the diuron concentration was even slightly higher than the concentration measured at the edge of the field, indicating that a reduction in the pesticide concentration did not occur. The situation in the present study is further complicated by the fact that pesticides are also directly deposited onto field paths during the pesticide application stage through overspraying when machines turn around or via spray drift. These deposited pesticides are remobilised following rainfall events, as pointed out by Altmayer

et al. (2003). To provide effective risk management, measures must address the identified and most important input pathway (concentrated runoff via erosion rills) and must be designed correspondingly.

A possible appropriate measure would be to establish grassed field paths instead of concrete paths, which could function in the manner described for grassed waterways (USDA, 2000; Lovell and Sullivan, 2006). An infiltration of runoff water associated with a reduction in pesticide load is then provided. Reduction efficiencies of 70–96% were reported for a 24.4-m grassed waterway (Asmussen et al., 1977; Rohde et al., 1980). Paved field paths are often favoured in the study area because a rapid transport of runoff water from the fields is desired. Grassed field pathways should at least be designed parallel to and adjacent to streams to provide a laminar sheet flow of runoff water in the vegetated buffer strips, which were often present. Another measure with a similar effect would be grassed machine tracks between vine rows, which are recommended from a soil and environmental conservation point of view by the official extension service in the study area.

In addition, previous filtration in vegetated wetlands or ditches before the edge-of-field runoff enters the stream is assumed to be a suitable measure. By reducing the flow velocity and increasing the sedimentation and adsorption to aquatic macrophytes, such systems can efficiently reduce pesticide entries (Stehle et al., 2011). For example, for vegetated wetlands, pesticide reduction efficiencies of 60–99% have been reported (Schulz, 2004), and effective pesticide mitigation of vegetated ditches has been shown by numerous authors (Bennett et al., 2005). The effectiveness of this type of risk mitigation measure in the study area will be investigated in the final part of this research project.

#### **4. Conclusions**

The results of the present study show that the identification of effective risk management measures (in the context of (EC) 1107/2009, WFD) requires a previous detailed analysis of the pesticide pollution pattern and the main entry pathways in the catchment. The effective management of the identified main pesticide entry pathways (e.g., field paths and erosion rills in this study area) might be relevant if “hot spot” management became a goal in the national action plans for the sustainable use of pesticides that are developed by the EU member states according to 2009/128/EC (European Commission, 2009a). Moreover, our results might be particularly supportive of the identification of appropriate risk mitigation measures during the pesticide regulation process, because further measures (as proposed in this study for the vineyard region) could potentially be implemented in the regulation process.



## Acknowledgements

This study is part of the research project “Risikominderungsmaßnahmen für Pflanzenschutzmitteleinträge in Gewässer”, which is funded by the Federal Office of Consumer Protection and Food Safety (BVL), and additionally financially supported by the Federal Ministry of Environment, Forestry and Consumer Protection Rheinland-Pfalz (MUFV-RLP). We would like to thank Bernd Altmayer and Michael Twertek for their support in pesticide analysis and their helpful advice on the pesticide application data. We would also like to thank Claudia Janoske and Kathrin Maaßen for their help with field and laboratory work, Ralf B. Schäfer for statistical support and the members of the project advisory committee. Furthermore we thank the two anonymous reviewers for the helpful comments on earlier drafts of the manuscript.

## Appendix A.

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.agee.2011.10.010.

## References

- Altmayer, B., 2002. Einträge von Pflanzenschutzmitteln in Gewässer durch den Weinbau. Wirksam reduzieren. *Das Deutsche Weinmagazin* 7, 23–27.
- Altmayer, B., Twertek, M., 2005. Vermeidung von Pflanzenschutzmitteleinträgen in Oberflächengewässer aus dem Verursacherbereich Weinbau. Erarbeitung eines Maßnahmenkatalogs. Dienstleistungszentrum ländlicher Raum Rheinpfalz, Abschlussbericht. Available from: [http://fdw.campus-geisenheim-service.de/fileadmin/fdw/2009Nov/abgeschlossene Projekte/Arbeitskreis4/11 Abschlussbericht Altmayer-Twertek PSM-Eintraege Massnahmen.pdf\(2011\)](http://fdw.campus-geisenheim-service.de/fileadmin/fdw/2009Nov/abgeschlossene_Projekte/Arbeitskreis4/11_Abschlussbericht_Altmayer-Twertek_PSM-Eintraege_Massnahmen.pdf(2011)).
- Altmayer, B., Twertek, M., Paetzold, M., Laronche, J.S., 2003. Einträge von Pflanzenschutzmitteln in Gewässer. Situation im Weinbau und Gegenmaßnahmen. *Gesunde Pflanzen* 6, 161–168.
- Asmussen, L.E., White Jr., A.W., Hauser, E.W., Sheridan, J.M., 1977. Reduction of 2,4-D load in surface runoff down a grassed waterway. *J. Environ. Qual.* 6, 159–162.
- Bennett, E.R., Moore, M.T., Cooper, C.M., Smith, S., Shields, F.D., Drouillard, K.G., Schulz, R., 2005. Vegetated agricultural drainage ditches for the mitigation of pyrethroid-associated runoff. *Environ. Toxicol. Chem.* 24, 2121–2127.
- Berenzen, N., Kumke, T., Schulz, H., Schulz, R., 2005. Macroinvertebrate community structure in agricultural streams: impact of runoff-related pesticide contamination. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 60, 37–46.
- Bermudez-Couso, A., Arias-Estevez, M., Novoa-Munoz, J.C., Lopez-Periago, E., Soto-Gonzalez, B., Simal-Gandara, J., 2007. Seasonal distributions of fungicides in soils and sediments of a small river basin partially devoted to vineyards. *Water Res.* 41, 4515–4525.
- Blanco-Canqui, H., Gantzer, C.J., Anderson, S.H., 2006. Performance of grass barriers and filter strips under interrill and concentrated flow. *J. Environ. Qual.* 35, 1969–1974.

- Brock, T., Alix, A., Brown, C., Capri, E., Gottesbüren, B., Heimbach, F., Lythgo, C., Schulz, R., Streloke, M. (Eds.), 2009. Linking Aquatic Exposure and Effects in the Registration Procedure of Plant Protection Products. SETAC Press & CRS Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, New York, p. 136.
- BVL – Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, 2009. PSMZulassungsbericht (Registration Report). Tebuconazole SE 043. Available from: [http://www.bvl.bund.de/DE/04\\_Pflanzenschutzmittel/00\\_doks\\_downloads/03\\_zulassungsberichte/005689-00-00,templateId=raw,property=publicationFile.pdf/005689-00-00.pdf](http://www.bvl.bund.de/DE/04_Pflanzenschutzmittel/00_doks_downloads/03_zulassungsberichte/005689-00-00,templateId=raw,property=publicationFile.pdf/005689-00-00.pdf)(2011).
- Chevan, A., Sutherland, M., 1991. Hierarchical partitioning. *Am. Stat.* 45, 90–96.
- DEFRA, 2002. Local Environment Risk Assessment for Pesticides - Broadcast Air-assisted Sprayers. Available from: [http://www.pesticides.gov.uk/uploadedfiles/Web Assets/PSD/LERAP Orchard\(1\).pdf](http://www.pesticides.gov.uk/uploadedfiles/Web Assets/PSD/LERAP Orchard(1).pdf)(2011).
- De Schamphelaere, K.A.C., Janssen, C.R., 2004. Effects of dissolved organic carbon concentration and source, pH, and water hardness on chronic toxicity of copper to *Daphnia magna*. *Environ. Toxicol. Chem.* 23, 1115–1122.
- Dosskey, M.G., 2001. Toward quantifying water pollution abatement in response to installing buffers on crop land. *Environ. Manage.* 28, 577–598.
- Duester, L., Hartmann, L.M., Luemers, L., Hirner, A.V., 2007. Particle size distribution of organometal(loid) compounds in freshwater sediments. *Appl. Organomet. Chem.* 21, 441–446.
- Duester, L., Rakcheev, D., Bayer, J.V., Abraham, P.M., Dabrunz, A., Schulz, R., Schaumann, G.E., 2011. A robust, particle size independent, method for quantifying metal(loid oxide) nanoparticles and their agglomerates in complex environmental matrices by electrothermal vaporisation coupled to ICP-MS. *J. Anal. Atom. Spectrosc.* 26, 450–455.
- European Commission, 2000. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy.
- European Commission, 2009. Directive 2009/128/EC of the European Parliament and of the Council of 21 October 2009 establishing a framework for Community action to achieve the sustainable use of pesticides.
- European Commission, 2009. Regulation No. 1107/2009 of the European Parliament and of the Council of 21 October 2009 concerning the placing of plant protection products on the market and repealing Council Directives 79/117/EEC and 91/414/EEC.
- FOCUS, 2007. Landscape and mitigation factors in aquatic risk assessment. Volume 1. Extended summary and recommendations. Report of the FOCUS working group on landscape and mitigation factors in ecological risk assessment, EC Document Reference SANCO/10422/2005 v2.0. Available from: [http://eusoiils.jrc.ec.europa.eu/esdb\\_archive/eusoiils\\_docs/other/FOCUS Vol1.pdf](http://eusoiils.jrc.ec.europa.eu/esdb_archive/eusoiils_docs/other/FOCUS Vol1.pdf)(2011).
- Ganzelmeier, H., Rautmann, D., Spangenberg, R., Streloke, M., Herrmann, M., Wenzelburger, H.-J., Walter, H.-F., 1995. Studies of the spray drift of plant protection products. In: *Mitteilungen aus der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft*. Blackwell Scientific Publisher, Berlin.
- Gregoire, C., Payraudeau, S., Domange, N., 2010. Use and fate of 17 pesticides applied on a vineyard catchment. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 90, 406–420.
- Gutsche, V., Rossberg, D., 1997. SYNOPSIS 1.1: a model to assess and to compare the environmental risk potential of active ingredients in plant protection products. *Agric. Ecosyst. Environ.* 64, 181-188.
- Gutsche, V., Strassemer, J., 2007. SYNOPSIS—ein Modell zur Bewertung des Umwelt-Risikopotentials von chemischen Pflanzenschutzmitteln. *Nachrichtenbl. Deutsch. Pflanzenschutzd.* 59, 197–210.
- Hildebrandt, A., Guillaumon, M., Lacorte, S., Tauler, R., Barcelo, D., 2008. Impact of pesticides used in agriculture and vineyards to surface and groundwater quality (North Spain). *Water Res.* 42, 3315–3326.
- Kramer, K.J.M., Jak, R.G., van Hattum, B., Hooftman, R.N., Zwolsman, J.J.G., 2004. Copper toxicity in relation to surface water-dissolved organic matter: biological effects to *Daphnia magna*. *Environ. Toxicol. Chem.* 23, 2971–2980.

- Lacas, J.-G., Voltz, M., Gouy, V., Carluer, N., Gril, J.J., 2005. Using grassed strips to limit pesticide transfer to surface water: a review. *Agron. Sustain. Dev.* 25, 253–266.
- Liess, M., Schulz, R., Liess, M.H.D., Rother, B., Kreuzig, R., 1999. Determination of insecticide contamination in agricultural headwater streams. *Water Res.* 33, 239–247.
- Liess, M., Schulz, R., Neumann, M., 1996. A method for monitoring pesticides bound to suspended particles in small streams. *Chemosphere* 32, 1963–1969.
- Liess, M., von der Ohe, P.C., 2005. Analyzing effects of pesticides on invertebrate communities in streams. *Environ. Toxicol. Chem.* 24, 954–965.
- Louchart, X., Voltz, M., Andriex, P., Moussa, R., 2001. Herbicide transport to surface waters at field and watershed scales in a Mediterranean vineyard area. *J. Environ. Qual.* 30, 982–991.
- Lovell, S.T., Sullivan, W.C., 2006. Environmental benefits of conservation buffers in the United States: evidence, promise, and open questions. *Agric. Ecosyst. Environ.* 112, 249–260.
- Maltby, L., Brock, T.C.M., Van den Brink, P.J., 2009. Fungicide risk assessment for aquatic ecosystems: importance of interspecific variation, toxic mode of action, and exposure regime. *Environ. Sci. Technol.* 43, 7556–7563.
- Muscutt, A.D., Harris, G.L., Bailey, S.W., Davies, D.B., 1993. Buffer zones to improve water quality: a review of their potential use in UK agriculture. *Agric. Ecosyst. Environ.* 45, 59–77.
- Ohliger, R., Schulz, R., 2010. Water body and riparian buffer strip characteristics in a vineyard area to support aquatic pesticide exposure assessment. *Sci. Total Environ.* 48, 5405–5413.
- Otto, S., Vianello, M., Infantino, A., Zanin, G., Di Guardo, A., 2008. Effect of a fullgrown vegetative filter strip on herbicide runoff: maintaining of filter capacity over time. *Chemosphere* 71, 74–82.
- Pätzold, S., Klein, C., Brummer, G., 2007. Run-off transport of herbicides during natural and simulated rainfall and its reduction by vegetated filter strips. *Soil Use Manage.* 23, 294–305.
- PPDB, 2009. The Pesticide Properties Database (PPDB) developed by the Agriculture & Environment Research Unit (AERU). University of Hertfordshire, funded by UK national sources and the EU-funded FOOTPRINT project (FP6-SSP-022704). Available from: [http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/\(2011\)](http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/(2011)).
- Rabiet, M., Margoum, C., Gouy, V., Carluer, N., Coquery, M., 2010. Assessing pesticide concentrations and fluxes in the stream of a small vineyard catchment - effect of sampling frequency. *Environ. Pollut.* 158, 737–748.
- Rautmann, D., Strelake, M., Winkler, R., 2001. New basic drift values in the authorization procedure for plant protection products. In: *Workshop on Risk Assessment and Risk Mitigation Measures (WORMM)*, vol. 13, *Mitteil. Biol. Bundes. Land. Forstwirtschaft*, 27-29 September 1999, pp. 3–141.
- 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, 1–35.
- Rohde, W.A., Asmussen, L.E., Hauser, E.W., Wauchope, R.D., Allison, H.D., 1980. Trifluralin movement in runoff from a small agricultural watershed. *J. Environ. Qual.* 9, 37–42.
- Roman, Y.E., De Schampelaere, K.A.C., Nguyen, L.T.H., Janssen, C.R., 2007. Chronic toxicity of copper to five benthic invertebrates in laboratory-formulated sediment: sensitivity comparison and preliminary risk assessment. *Sci. Total Environ.* 387, 128–140.
- Rossberg, D., 2004. NEPTUN 2003 - Erhebung der tatsächlichen Pflanzenschutzmittel-Anwendung im Weinbau. *Berichte aus der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft* 124. Available from: [http://nap.jki.bund.de/dokumente/upload/f8c94 NEPTUN 2003 Wein.pdf](http://nap.jki.bund.de/dokumente/upload/f8c94%20NEPTUN%202003%20Wein.pdf)(2011).
- Rossberg, D., 2007. NEPTUN oder Wie oft wird gespritzt? *Gesunde Pflanzen* 59, 55–65. Rossberg, D., 2009. NEPTUN 2009 - Weinbau. *Berichte aus dem Julius Kühn-Institut* 151. Available from: [http://nap.jki.bund.de/dokumente/upload/ 37f8a 151 NEPTUN Weinbau 2009.pdf](http://nap.jki.bund.de/dokumente/upload/37f8a%20151%20NEPTUN%20Weinbau%202009.pdf)(2011).
- Schäfer, R.B., Caquet, T., Siimes, K., Mueller, R., Lagadic, L., Liess, M., 2007. Effects of pesticides on community structure and ecosystem functions in agricultural streams of three biogeographical regions in Europe. *J. Environ. Qual.* 382, 272–285.

- Schäfer, R.B., Pettigrove, V., Rose, G., Allinson, G., Wightwick, A., von der Ohe, P.C., Shimeta, J., Kuhne, R., Kefford, B., 2011. Effects of pesticides monitored with three sampling methods in 24 sites on macroinvertebrates and microorganisms. *Environ. Sci. Technol.* 45, 1665–1672.
- Schulz, R., 2001. Rainfall-induced sediment and pesticide input from orchards into the Lourens River, Western Cape, South Africa: importance of a single event. *Water Res.* 35, 1869–1876.
- Schulz, R., 2004. Field studies on exposure, effects, and risk mitigation of aquatic nonpoint-source insecticide pollution: a review. *J. Environ. Qual.* 33, 419–448.
- Schulz, R., Hausschild, M., Ebeling, M., Nanko-Drees, J., Wogram, J., Liess, M., 1998. A qualitative field method for monitoring pesticides in the edge-of-field runoff. *Chemosphere* 36, 3071–3082.
- Schulz, R., Liess, M., 1999. A field study of the effects of agriculturally derived insecticide input on stream macroinvertebrate dynamics. *Aquat. Toxicol.* 46, 155–176.
- Schulz, R., Peall, S.K.C., Dabrowski, J.M., Reinecke, A.J., 2001. Current-use insecticides, phosphates and suspended solids in the Lourens River, Western Cape, during the first rainfall event of the wet season. *Water SA* 27, 65–70.
- Statistisches Landesamt RLP, 2011. Statistische Berichte. Bestockte Rebfläche 2010. Available from: [http://www.statistik.rlp.de/fileadmin/dokumente/berichte/C1073\\_201000\\_1j\\_AnGeb.pdf](http://www.statistik.rlp.de/fileadmin/dokumente/berichte/C1073_201000_1j_AnGeb.pdf)(2011).
- Stehle, S., Elsaesser, D., Gregoire, C., Imfeld, G., Niehaus, E., Passeport, E., Payraudeau, S., Schäfer, R.B., Tournebize, J., Schulz, R., 2011. Pesticide risk mitigation by vegetated treatment systems: a meta-analysis. *J. Environ. Qual.* 40, 1068–1080.
- Strassemeyer, J., Gutsche, V., 2010. The approach of the German pesticide risk indicator SYNOPSIS in frame of the National Action Plan for sustainable use of pesticides. OECD Workshop on Agri-Environmental Indicators, Leysin, Switzerland, 23-26 March 2010. Available from: <http://www.oecd.org/dataoecd/32/16/44806454.pdf>(2011).
- Streloke, M., Fischer, R., Kula, C., Pucelik-Gunther, R., Smith, B., 2007. Die Festlegung von Risikominderungsmaßnahmen zum Schutz des Naturhaushaltes als typische Managementaufgabe im Zulassungsverfahren für Pflanzenschutzmittel. *J. Verbrauchersch. Lebensmittel.* 2, 78–82.
- Strumpf, T., Steindl, A., Strassemeyer, J., Riepert, F., 2011. Erhebung von Kupfergesamtgehalten in ökologisch und konventionell bewirtschafteten Böden. Teil 1. Gesamtgehalte in Weinbergböden deutscher Qualitätsanbaugebiete. *J. Kulturpfl.* 63, 131–143.
- Suess, A., Bischoff, G., Mueller, A.C.W., Buhr, L., 2006. Chemisch-biologisches Monitoring zu Pflanzenschutzmittelbelastungen und Lebensgemeinschaften in Gräben des Alten Landes. *Nachrichtenbl. Deutsch. Pflanzenschutzd.* 58, 28–42.
- Syversen, N., Bechmann, M., 2004. Vegetative buffer zones as pesticide filters for simulated surface runoff. *Ecol. Eng.* 22, 175–184.
- Umweltbundesamt, 2011. Exposit 3.0 (beta-Version vom 08.03.2011). Available from: [http://www.bvl.bund.de/DE/04\\_Pflanzenschutzmittel/03\\_Antragsteller/04\\_Zulassungsverfahren/07\\_Naturhaushalt/psm\\_naturhaush\\_node.html](http://www.bvl.bund.de/DE/04_Pflanzenschutzmittel/03_Antragsteller/04_Zulassungsverfahren/07_Naturhaushalt/psm_naturhaush_node.html)(2011).
- USDA, 2000. Conservation Buffers to Reduce Pesticide Losses. Available from: <http://www.in.nrcs.usda.gov/technical/agronomy/newconbuf.pdf>(2009).
- Van Vliet, P.J.M., 2001. Risk mitigation measures to protect aquatic life: Dutch approach. *Mitteil. Biol. Bundes. Land. Forstwirtschaft* 383, 38–42.
- Vianello, M., Vischetti, C., Scarponi, L., Zanin, G., 2005. Herbicide losses in runoff events from a field with a low slope: role of a vegetative filter strip. *Chemosphere* 61, 717–725.
- Wachs, B., 1998. A qualitative classification for the evaluation of the heavy metal contamination in river ecosystems. *Verh. Internat. Verein. Limnol.* 26, 1289–1294.
- Zhang, X.Y., Liu, X.M., Zhang, M.H., Dahlgren, R.A., Eitzel, M., 2010. A review of vegetated buffers and a meta-analysis of their mitigation efficacy in reducing nonpoint source pollution. *J. Environ. Qual.* 39, 76–84.

Zubrod, J.P., Bundschuh, M., Feckler, A., Englert, D., Schulz, R., 2011. Ecotoxicological impact of the fungicide tebuconazole on an aquatic decomposer-detrivore system. *Environ. Toxicol. Chem.*, doi:10.1002/etc.679.

Supplementary Data

Appendix A. Average and maximum concentrations of the pesticide active ingredients detected in-stream water and sediment phase and edge-of-field runoff in both monitoring periods.

Active ingredient	Monitoring 2009												Monitoring 2010											
	In-stream water phase (n = 26)						In-stream sediment phase (n = 25)						In-stream water phase (n = 31)						Edge-of-field runoff (n = 18)					
	Number of detections	Average concentration (µg l <sup>-1</sup> )	Maximum concentration (µg l <sup>-1</sup> )	Number of detections	Average concentration (µg kg <sup>-1</sup> dw)	Maximum concentration (µg kg <sup>-1</sup> dw)	Number of detections	Average concentration (µg l <sup>-1</sup> )	Maximum concentration (µg l <sup>-1</sup> )	Number of detections	Average concentration (µg l <sup>-1</sup> )	Maximum concentration (µg l <sup>-1</sup> )	Number of detections	Average concentration (µg l <sup>-1</sup> )	Maximum concentration (µg l <sup>-1</sup> )	Number of detections	Average concentration (µg l <sup>-1</sup> )	Maximum concentration (µg l <sup>-1</sup> )						
																			Rainfall event 1 (n = 10)		Rainfall event 2&3 (n = 21)			
Azoxystrobin (F)	14	0.15	0.49	12	7.4	21	7.4	1.8	27	0.79	1.8	0.15	14	0.80	3.0	14	0.15	0.46						
Boscalid (F)	25	0.56	1.8	23	58	330	58	24	31	7.4	24	1.2	16	4.2	17	16	4.2	3.3						
Cyazofamid (F)	3	0.17	0.17	8	12	42	12	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	8	1.2	3.5						
Cyprodinil (F)	0	-	-	9	3.7	7.9	3.7	2.4	15	0.37	2.4	0.15	8	1.2	17	8	1.2	92						
Dimethomorph (F)	20	0.60	2.5	18	12	59	12	35	29	10	35	1.2	17	12	92	17	12	3.1						
Fenoxadone (F)	0	-	-	0	-	-	-	0.45	3	0.19	0.45	-	3	0.29	0.46	3	0.29	0.46						
Fenarimol (F)	0	-	-	2	0.94	1.2	0.94	0	0	-	0	-	1	0.059	0.059	1	0.059	0.059						
Fenhexamid (F)	5	0.066	0.11	4	5.2	15	5.2	8.6	12	1.5	8.6	0.27	8	3.3	10	8	3.3	10						
Fludioxonil (F)	11	0.63	2.1	19	16	120	16	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	13	0.65	3.3						
Folpet (F)	26	1.1	2.3	22	57	270	57	1.2	20	0.41	1.2	0.16	13	0.65	3.3	13	0.65	3.3						
Iprovalicarb (F)	19	0.17	0.94	2	2.0	3.4	2.0	6.2	27	1.6	6.2	0.25	14	2.4	11	14	2.4	11						
Kresoxym-methyl (F)	1	0.070	0.070	0	-	-	-	3.0	18	0.68	3.0	0.12	9	3.2	11	9	3.2	11						
Metaxylm (F)	7	0.11	0.18	4	1.8	2.6	1.8	2.6	24	0.22	2.6	0.37	13	2.8	24	24	2.8	24						
Metrafenone (F)	21	0.27	0.89	24	25	100	25	0.045	30	0.032	0.045	0.050	14	0.22	0.57	14	0.22	0.57						
Myclobutanil (F)	22	0.30	1.3	22	11	31	11	4.7	31	1.8	4.7	0.74	18	2.7	7.1	18	2.7	7.1						
Penconazole (F)	0	-	-	7	4.6	14	4.6	0.085	26	0.053	0.085	0.12	14	0.59	3.0	14	0.59	3.0						
Pyraclostrobin (F)	0	-	-	0	-	-	-	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	14	0.59	3.0						
Pyrimethanil (F)	12	0.15	0.38	10	10	64	10	4.4	30	0.86	4.4	0.38	15	0.52	5.9	15	0.52	5.9						
Quinoxifen (F)	3	0.070	0.091	25	23	170	23	0.097	5	0.077	0.097	0.076	1	0.13	0.13	1	0.13	0.13						
Sproxamine (F)	0	-	-	2	3.4	5.3	3.4	0.27	12	0.16	0.27	0.16	5	0.20	0.34	5	0.20	0.34						
Tebuconazole (F)	9	0.099	0.24	25	26	120	26	-	0	-	-	-	1	0.51	0.51	1	0.51	0.51						
Triadimenol (F)	0	-	-	8	6.8	19	6.8	-	0	-	-	-	0	-	-	0	-	-						
Trifloxystrobin (F)	0	-	-	0	-	-	-	4.1	30	1.1	4.1	0.41	16	0.43	3.8	16	0.43	3.8						
Carfentrazone-ethyl (H)	1	0.18	0.18	1	1.4	1.4	1.4	-	0	-	-	-	0	-	-	0	-	-						
Indoxacarb (I)	1	0.050	0.050	13	24	110	24	-	2	-	-	0.17	3	0.14	0.22	3	0.14	0.22						
Spirodiclofen (I)	0	-	-	0	-	-	-	-	1	-	-	0.17	4	0.14	0.17	4	0.14	0.17						
Tebuflufenpyrad (I)	0	-	-	3	3.3	7.1	3.3	-	2	-	-	0.081	0	-	-	0	-	-						

Concentrations are given rounded to two significant digits (F = Fungicides; H = Herbicides; I = Insecticides; n = number of samples; n.m. = not measured).

Corrigendum to „Entry and toxicity of organic pesticides and copper in vineyard streams: Erosion rills jeopardise the efficiency of riparian buffer strips“ [Agric. Ecosyst. Environ. 146 (2012) 81-92]

Renja Bereswill<sup>a</sup>, Burkhard Golla<sup>b</sup>, Martin Streloke<sup>c</sup>, Ralf Schulz<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institute for Environmental Sciences, University Koblenz-Landau, Im Fort 7, D-76829 Landau, Germany

<sup>b</sup> Julius Kühn-Institute (JKI), Federal Research Centre for Cultivated Plants, Institute for Strategies and Technology Assessment, Stahnsdorfer Damm 81, D-14532 Kleinmachnow, Germany

<sup>c</sup> Federal Office of Consumer Protection and Food Safety (BVL), Messeweg 11/12, 38104 Braunschweig, Germany

Agriculture, Ecosystems and Environment  
Volume 172, Issue 1, June 2013, Pages 49-50

(1) On page 86 in Fig. 2 the description of the sampling sites 6 and 9 in the x-axis was shown in the wrong order. Please find the corrected figure below.

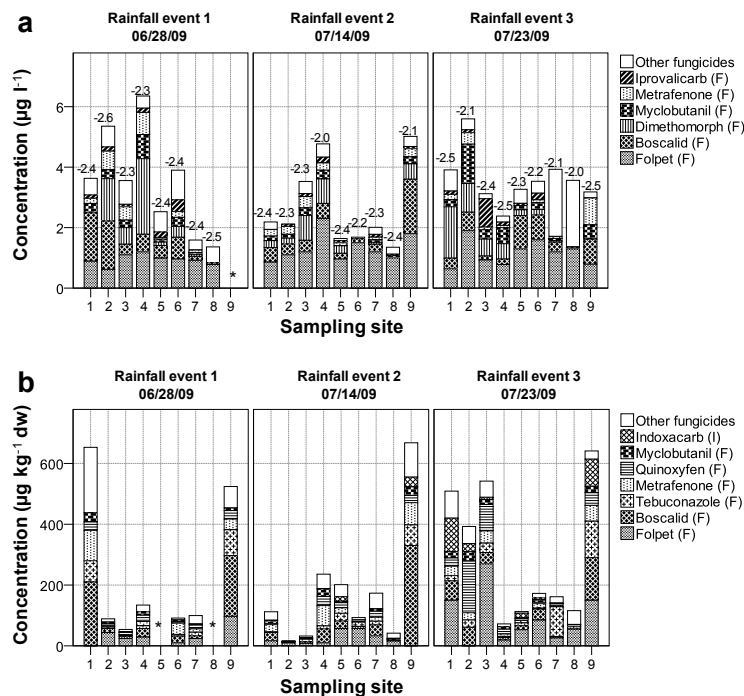
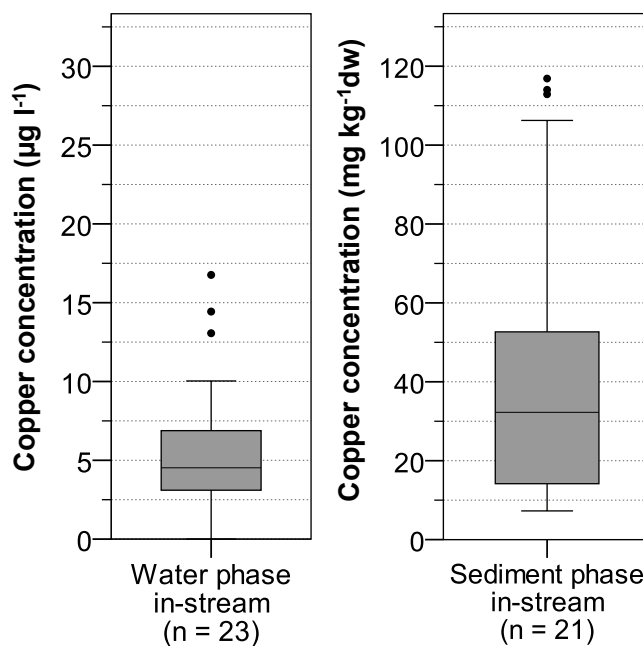


Fig. 2. Pesticide concentrations in the water phase (a) and sediment phase (b) at the sampling sites following three heavy rainfall events in 2009. Only the most frequently detected pesticides in the water phase (a) and sediment phase (b) are shown in detail. The values given above the bars indicate maximum toxic units (TU<sub>max</sub>) per water samples (\*: no data available; F: fungicide; I: insecticide).

(2) On page 88 in the first sentence of section 3.4, the range and median value of total dissolved copper were incorrect. The sentence should read as follows:

The in-stream water sampled following heavy rainfall events contained 0-16.7  $\mu\text{g l}^{-1}$  total dissolved copper, with a median value of 4.5  $\mu\text{g l}^{-1}$  (Fig. 4).

(3) On page 88 in Fig. 4 the unit of the copper concentration measured in-stream sediment phase is incorrect and should read as  $\text{mg kg}^{-1}$  dw. Please find below the corrected figure.



**Fig. 4.** Copper (Cu) concentration determined in the water and sediment phases following the rainfall events in 2009 and 2010. The black horizontal line marks the median, the box represents the 25th to 75th percentiles, the bars mark the range without outliers and the outliers are marked by black points.



## 9.2 Current-use pesticides in stream water and suspended particles following runoff: exposure, effects, and mitigation requirements

Renja Bereswill<sup>a</sup>, Martin Streloke<sup>b</sup>, Ralf Schulz<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Institute for Environmental Sciences, University Koblenz-Landau, Landau, Germany*

<sup>b</sup>*Federal Office of Consumer Protection and Food Safety, Braunschweig, Germany*

Environmental Toxicology and Chemistry

Volume 32, Issue 6, June 2013, Pages 1254-1263

---

### Abstract

The European Union's directive for sustainable use of pesticides requires implementing risk mitigation measures at streams threatened by pesticide entries. The need for mitigation measures was investigated at 10 stream sites within an intensively used arable region in central Germany by characterizing pesticide exposure following edge-of-field runoff and effects on the aquatic macroinvertebrates. Moreover, the influence of riparian buffer strip width (as a mitigation measure) at the sampling sites was considered. Generally, invertebrate fauna was dominated by pesticide-tolerant species, suggesting a high pesticide exposure at almost all sites. This result is also reflected by the elevated levels of suspended particle contamination in terms of toxic units ( $\log\text{TU}_{\text{Max}} > -2$ ), corresponding to one-hundredth of the median lethal concentration ( $\text{LC}_{50}$ ) to *Daphnia magna*. At two sites that received high aqueous-phase entries of the pyrethroid lambda-cyhalothrin ( $\log\text{TU}_{\text{Max}} > -0.6$ ), the abundance and number of sensitive species in terms of the species at risk index decreased during the pesticide application period. In contrast, no acute significant negative effects on macroinvertebrates were observed at sites characterised by low water-phase toxicity ( $\log\text{TU}_{\text{Max}} < -3.5$ ). An influence of riparian buffer strip width on pesticide exposure was not observed, supposedly because of the presence of erosion rills and ephemeral ditches. In conclusion, results show that mitigation measures (such as the improvement of currently present riparian buffer strips) are needed in the study area.

Keywords: pyrethroid insecticides; edge-of-field runoff; surface water; macroinvertebrates; sediment

## INTRODUCTION

The EU Directive for Sustainable Use of Pesticides requires EU-member states to develop national action plans [1]. One aim is to reduce pesticide entries into non-target ecosystems such as surface waters [1]. To achieve this objective, the German national action plan requires the identification of regions where surface water bodies have a high risk for pesticide exposure (hot spots) [2]. In these areas, appropriate risk mitigation measures must be implemented to avoid unacceptable effects on the aquatic ecosystems [3].

Pesticides applied on agricultural land might reach neighboring aquatic ecosystems via diffuse entry pathways such as runoff, spray drift, and drainage. For small- and medium-sized streams, runoff has been shown to be one of the major pesticide input pathways [4]. In fact, numerous authors have found ecotoxicologically relevant pesticide concentrations in stream ecosystems following runoff events [5–7]. To reduce runoff-related pesticide entries in streams, vegetated buffer strips are often recommended [8–10]. Although reported reduction efficiencies of vegetated buffer strips vary greatly between 0% and 100% (depending on study design and investigated pesticide), in most cases a 60% reduction efficiency has been reported [8,11]. However, there are hints that efficiencies of vegetated riparian buffer strips are often considerably reduced as a consequence of low vegetation densities on the ground or the occurrence of concentrated flow via erosion rills [8,12,13].

The present monitoring study investigated 7 streams at 10 sampling sites in an intensively cultivated arable region in central Germany regarding their pesticide exposure following edge-of-field runoff and the resulting effects on the macro- invertebrate community. Although some studies are available in the literature [14–17], they were carried out 12 to 16 yr ago. The present study focused on newer, currently used pesticides.

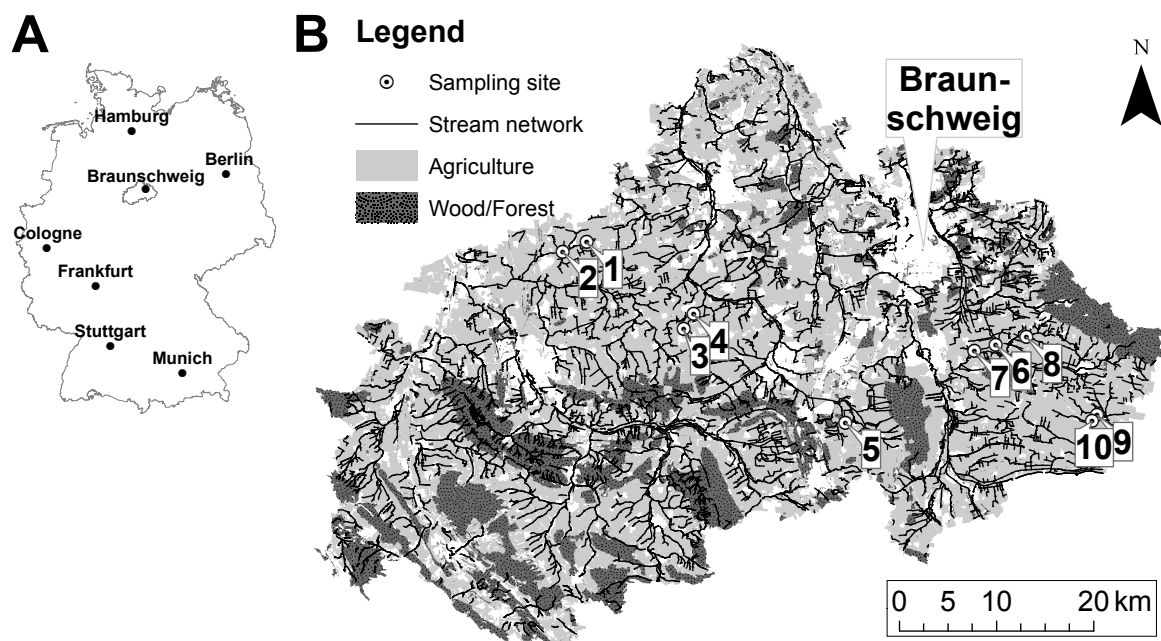
The main objectives of the present study were to characterize pesticide exposure in stream water and suspended particles under current conventional agricultural farming practices following rainfall-related, edge-of-field runoff events and to detect pesticide effects on the macroinvertebrate community. Based on these results, we aimed to identify if risk mitigation measures were necessary at the sampling sites in the study region. A further objective was to evaluate the effectiveness of vegetated riparian buffers (which were not explicitly created to reduce pesticide entries) in the field.

## MATERIALS AND METHODS

### *Study area and sampling sites*

A total of 7 streams were investigated at 10 sampling sites within an arable region around the city of Braunschweig in central Germany (Figure 1). The slope in the study region varied predominantly between 1% and 3%. A geographic information system analysis based on data from the Official Topo-

graphic-Cartographic Information System showed that all sampling sites had a high percentage of acreage devoted to agriculture within their catchments (66%–97%). Table 1 summarizes the water body and sampling site characteristics. Water body width, depth, and flow velocity were measured during normal water flow at the beginning of the study period. Landscape characteristics (such as riparian buffer strip width, riparian vegetation type, the occurrence of erosion rills, ephemeral drainage ditches, and drainage pipe outlets) were surveyed in the field at the sampling sites and its upstream region (from the sampling site to its spring or the next upstream sampling site). For the survey of buffer width and vegetation type, riparian buffer strips were divided into segments, which were homogenous concerning these characteristics [18]. Within these segments, vegetation type and riparian buffer width (defined as the distance between edge-of-field and the upper edge of the embankment) were determined. Riparian buffer width is given in Table 1 for the area directly surrounding (up to 500 m upstream) the sampling site. In addition, predominant riparian buffer widths were calculated as these values, which were exceeded by 90% of riparian buffers in the upstream region of a surveyed site. This measure takes into account that pesticide entries might also originate from narrow buffer strips further upstream in the catchment; however, the strong influence of exceptionally low buffer strip widths, which, if present, only occurred at few meters stream length, is avoided. The presence of erosion rills, ephemeral drainage ditches, and drainage pipe outlets were identified and counted in the field. The occurrence of rather undisturbed wooded upstream regions of at least 50 m width and 100 m length at both banks, which may promote macroinvertebrate recovery [7,15] were identified using geographic information system maps.



**Figure 1.** Location of the studied agricultural area around Braunschweig in Central Germany (A) and the detailed sampling sites at the investigated streams (B).

Table 1. Landscape, catchment, and water body characteristics of the studied sampling sites

Sampling site	Characteristics of the sampling site and its upstream region							Catchment characteristics				Water body characteristics		
	Riparian buffer strip width (m) Left bank; right bank <sup>a</sup>	Predominant riparian buffer strip width (m) <sup>b,c</sup>	Erosion rills (number) <sup>c</sup>	Ephemeral drainage ditches (number) <sup>c</sup>	Drainage pipe outlet (number) <sup>c</sup>	Undisturbed wooded upstream region	Catchment area (km <sup>2</sup> ) <sup>d</sup>	Agriculture (%)	Surface water width (m)	Water depth (m)	Flow velocity (m s <sup>-1</sup> )			
1 <sup>e</sup>	Low vegetation with single trees 6.2; 12.6	5	2	3	14	No	1.0 <sup>f</sup>	80	0.7	0.04	0.01			
2	Low vegetation 1.6; 0.6	0.5	10	4	2	No	9.3 <sup>f</sup>	89	0.8	0.14	0.04			
3	Shrubbery 11; 8	8	4	1	0	No	2.6	92	0.5	0.08	0.05			
4	Low vegetation with single trees 1; 2.4	1	9	9	4	No	14.1	87	1.2	0.1	0.06			
5	Low vegetation 1.2; 1.2	0.5	16	7	2	No	14.6	66	1	0.2	0.12			
6	Shrubbery 14; 22.6	7.5	0	5	0	Yes (800 m upstream)	9.7	95	2.2	0.13	0.14			
7	Low vegetation with single trees 9; 2.5	1.5	8	3	2	Yes (2600 m upstream)	11.2	96	2.2	0.3	0.1			
8	Low vegetation 6.5; 1	0.5	16	14	7	No	7.9	71	1.3	0.12	0.08			
9	Low vegetation 1.3; 1.4	0.5	21	6	4	No	4.5	96	0.8	0.14	0.03			
10	Low vegetation 1.5; 1.8	1	13	13	6	No	9.6	97	0.7	0.2	0.15			

<sup>a</sup> Determined in the direct surroundings of the sampling site up to 500 m upstream.

<sup>b</sup> Predominant riparian buffer strip width were calculated as these values, which were exceeded by 90% of riparian buffers in the upstream region of a surveyed site.

<sup>c</sup> Determined within the region from the sampling site to its spring or from the sampling site to the next sampling site upstream.

<sup>d</sup> Determined based on digital elevation model.

<sup>e</sup> Dried out during the study period.

<sup>f</sup> Determination of the catchment area based on the digital elevation model was not possible due to low slopes. Therefore the catchment area was roughly estimated with the help of a topographic map.

The physico-chemical water properties of the stream water at the sampling sites were determined during normal flow (Table 2). Temperature, oxygen saturation, pH, and conductivity were measured directly in the stream on four occasions in 2009 (14 May, 29 May, 7 June, 14 June) using a handheld meter, Multi 340i (WTW). Ammonium, nitrite, nitrate, and phosphate were characterized twice, at the beginning (14 May) and end (13 June) of the study period. Ammonium, nitrite, and phosphate levels were determined for unfiltered water samples using Visocolor HE water test kits (Macherey-Nagel); for nitrate measurements, a Visocolor ECO water test kit (Macherey-Nagel) was used.

Table 2. Mean  $\pm$  standard deviation of water quality parameters ( $n = 4$ ) and nutrient levels ( $n = 2$ ) at the sampling sites during the study period.

Sampling site	Temperature (°C)	Conductivity ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	pH	Dissolved oxygen ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Ammonium $\text{NH}_4\text{-N}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Nitrite $\text{NO}_2\text{-N}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Nitrate $\text{NO}_3\text{-N}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Phosphate $\text{PO}_4\text{-P}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )
1 <sup>a</sup>	11.6 $\pm$ 0.6	481 $\pm$ 367	7.8 $\pm$ 0.2	6.2 $\pm$ 2.1	0 $\pm$ 0	0.08 $\pm$ 0.02	1.6 $\pm$ 1	0.30 $\pm$ 0
2	14.1 $\pm$ 2.1	476 $\pm$ 196	8.0 $\pm$ 0.2	8.6 $\pm$ 2.0	0 $\pm$ 0	0.04 $\pm$ 0.04	1.3 $\pm$ 0.6	0.56 $\pm$ 0.07
3	11.9 $\pm$ 0.8	927 $\pm$ 73	8.3 $\pm$ 0	9.2 $\pm$ 1.3	0 $\pm$ 0.01	0.01 $\pm$ 0	1.3 $\pm$ 0.6	0.30 $\pm$ 0
4	13.7 $\pm$ 1.4	913 $\pm$ 250	8.3 $\pm$ 0.1	9.9 $\pm$ 1.6	0 $\pm$ 0.01	0.03 $\pm$ 0.01	1.6 $\pm$ 1	0.20 $\pm$ 0
5	16.8 $\pm$ 2.7	1132 $\pm$ 213	8.4 $\pm$ 0.2	13.9 $\pm$ 1.4	0 $\pm$ 0	0.03 $\pm$ 0	2.5 $\pm$ 1.2	0.25 $\pm$ 0.36
6	13.4 $\pm$ 1.8	817 $\pm$ 5	7.7 $\pm$ 0.1	9.6 $\pm$ 1.4	0 $\pm$ 0	0.01 $\pm$ 0.01	5.1 $\pm$ 0.8	0.35 $\pm$ 0.21
7	15.3 $\pm$ 1.1	842 $\pm$ 38	8.1 $\pm$ 0.2	9.5 $\pm$ 1.2	0 $\pm$ 0.01	0.03 $\pm$ 0.01	4 $\pm$ 2.4	0.18 $\pm$ 0.11
8	15.7 $\pm$ 2.4	841 $\pm$ 35	8.3 $\pm$ 0.1	10.2 $\pm$ 0.4	0 $\pm$ 0.01	0.02 $\pm$ 0	4 $\pm$ 2.4	0.10 $\pm$ 0.07
9	15.3 $\pm$ 1.5	1402 $\pm$ 38	8.2 $\pm$ 0.1	8.2 $\pm$ 0.5	0 $\pm$ 0.01	0.02 $\pm$ 0.01	2.8 $\pm$ 0.8	0.18 $\pm$ 0.04
10	15.0 $\pm$ 1.7	1688 $\pm$ 72	8.3 $\pm$ 0.1	8.3 $\pm$ 0.5	0 $\pm$ 0	0.09 $\pm$ 0.09	5.1 $\pm$ 0.8	0.23 $\pm$ 0.11

The most frequently cultivated crops in the study region are winter wheat (61%), sugar beets (22%), and winter barley (10%). In terms of applied active ingredients, fungicides and herbicides are the most common pesticides used on winter wheat and winter barley crops, whereas herbicides are applied most frequently to sugar beets [19]. Although insecticides account for only 4% to 10% of all pesticides applied to these crops [19], their application is particularly important for aquatic ecosystems because of their inherent high toxicity toward aquatic macroinvertebrates [20]. The analysis of the pesticide application recommendations issued by the official agricultural extension service in the study region (i.e., the Chamber of Agriculture Lower Saxony) in 2008 indicated that the main insecticide application period extends from mid-May to the end of June and that fungicides and herbicides are applied during this period. Accordingly, the present study was carried out from 10 May to 14 June 2009.

#### *Pesticide monitoring*

*Pesticide application and active ingredients chosen for analysis.* The most important pesticides recommended by the official agricultural extension service (Supplemental Data, Table S1) for application in the study area were identified. From these 33 identified active ingredients, a total of 4 insecticides, 5 fungicides, and 4 herbicides were chosen for pesticide monitoring and analysis

(Table 3). The selection represents a compromise between the most frequently recommended active ingredients (Supplemental Data, Table S1), their relevance in terms of toxicity to aquatic macroinvertebrates, as well as analytical and economic considerations. It is important to note that pesticide application recommendations only suggest that a pesticide can be applied around certain dates. Whether a pesticide was actually applied to crops depended mainly on the respective pest pressure.

Table 3. Properties and application recommendations (released by the official agricultural extension service) of the 13 active ingredients chosen for the pesticide analysis<sup>a</sup>.

Active Ingredient	Soil sorption coefficient <sup>b</sup> (K <sub>OC</sub> /K <sub>FOC</sub> )	EC50 <i>Daphnia</i> <sup>b</sup> (µg L <sup>-1</sup> )	Maximal recommended application rate (kg a.i. ha <sup>-1</sup> )	Date of the application recommendations				
				7 May 2009 to 14 May 2009	14 May 2009 to 20 May 2009	20 May 2009 to 28 May 2009	28 May 2009 to 11 June 2009	11 June 2009 to 25 June 2009
<b>Fungicides</b>								
Epoxiconazole	1073	8690	0.075	w	w	w	w	w
Fenpropimorph	4382	2240	0.15	w	w	ww		
Prothioconazole	2556	1300	0.125	www	www	w	ww	ww
Spiroxamine	14567	6100	0.18	www	www		w	w
Tebuconazole	769	2790	0.175		www	ww	www	www
<b>Herbicides</b>								
Ethofumesate	187	14000	0.189		ssss	ssss		
Phenmedipham	888	410	0.031		ssss	ssss		
Metamitron	78	5700	0.7		s	s		
Tribenuron-methyl	35	894000	0.017		www			
<b>Insecticides</b>								
Alpha-cypermethrin	57889	0.3	0.013	w		w	w	w
Esfenvalerate	5300	0.3 <sup>c</sup>	0.013	ww		w		w
Lambda-cyhalothrin	157450	0.36	0.008	w		w	w	ss
Pirimicarb	388	17	0.15					wws

<sup>a</sup> Each letter represents the recommendation of a pesticide formulation product containing the respective active ingredient in winter wheat (w) or sugar beets (s). Several letters in a field indicate that an active ingredient is contained in several recommended pesticide formulation products and therefore the probability of an application might be higher. (Example: w = active ingredient is contained in a pesticide formulation product recommended for application in winter wheat; ww = active ingredient is contained in two pesticide formulation products recommended for application in winter wheat; wws = active ingredient is contained in two pesticide formulation products recommended for application in winter wheat and in one pesticide formulation product recommended in sugar beets; etc.).

<sup>b</sup> Pesticide Properties Database (PPDB) developed by the Agriculture and Environment Research Unit (AERU) [<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/>].

<sup>c</sup> Schäfer et al. [23].

a.i. = active ingredient

*Sampling methods and trace analysis.* Pesticide residues were determined in stream water and suspended particles following intense rainfall events using event-triggered sampling systems and methods described by Bereswill et al. [12] and Schulz et al. [21]. Stream water sampling was performed using 1 L brown glass bottles, which were installed at the sampling sites with their opening above the normal water level. The bottles passively filled with stream water when the water level rose, and rainfall was prevented from entering the bottles with specially prepared lids. Suspended particles samplers (750 mL aluminium char) were fixed at the stream bottom and continuously collected particles through a hole in the lid of the sample jar. The jar was emptied at a weekly interval, and samples were stored  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  until subsequent sample treatment.

The occurrence of rainfall events in the study area, which may have triggered a sampling, was estimated first with an online precipitation radar (<http://www.wetteronline.de/radar/dloldnief.htm>). Thereafter, rainfall data provided by weather stations of the German weather service confirmed that three intense events occurred during the study period, with rainfall amounts of more than 10 mm per day, which is assumed to be a threshold value for the occurrence of pesticide edge-of-field runoff [22]. Because sampling sites were distributed within a larger region (Figure 1), rainfall was limited to specific sampling sites or varied by amount. A total of 15 stream water samples and 20 samples of suspended particles were taken following the three rainfall events and analyzed for pesticide residues.

Water-phase samples were analyzed using solid-phase extraction (C18 Chromabond, 0.45 mm filter) within 12 h after sampling as described by Bereswill et al. [12]. Suspended particles were extracted using the organic solvent methanol and then underwent solid-phase extraction after dilution with ultrapure water [12]. Solid phase extraction cartridges were air dried for 10 min and stored at  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Pesticide analysis was performed by ProChem. The pesticides were eluted from the C18 cartridges with 6 mL acetone. Active ingredients alpha-cypermethrin, esfenvalerate, lambda-cyhalothrin, pirimicarb, ethofumesate, epoxiconazole, fenpropimorph, spiroxamine, and tebuconazole were analyzed using gas chromatography–mass spectrometry (Agilent 6890 fitted with an Agilent 6890A mass-spectrometry detector, Agilent Technologies; injector temperature:  $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Measurements were performed using an installed DB-XLB capillary column (25 m length, 0.25 mm i.d, 0.5  $\mu\text{m}$  film thickness; Agilent Technologies). A volume of 1  $\mu\text{g}$  was injected splitless using helium as the carrier gas and the following temperature program:  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  (start),  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $30\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ),  $330\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ),  $330\text{ }^{\circ}\text{C}$  (8 min). Active ingredients metamitron, phenmedipham, tribenuron-methyl, and prothioconazole were analyzed using high-performance liquid chromatography (Agilent 1100, Agilent diode array detector G131B, Agilent Technologies). Measurements were conducted with a Reprisil-Pur C18-AQ column (Trentec, 5  $\mu\text{m}$  particle size, column temperature  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), with an acetonitrile/phosphate buffer gradient as eluent and a wavelength of 310/240/210 nm. A total of 20  $\mu\text{L}$  was injected. Quantification limits were  $0.06\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$  for the water-phase samples and 1 to 24  $\mu\text{g kg}^{-1}$  dry wt (depending on the extracted amount of sediment) for the suspended particle samples. However, the

limit of quantification for tebuconazole was 4 times higher (i.e., between 2 and 96  $\mu\text{g kg}^{-1}$  dry wt) in the suspended particle samples.

#### *Characterization of the macroinvertebrate community*

Macroinvertebrate species abundance was determined on two occasions during the study period, 13 to 14 May and 12 to 13 June. At each sampling site, 4 samples of the macroinvertebrate community were taken using a Surber sampler (mesh size = 1 mm; area = 0.125 m<sup>2</sup>). Organisms in the Surber sampler were counted, preserved in 70% ethanol and, if possible, determined to the species level.

The first insecticide applications for 2009 were recommended for the week of 7 to 14 May (Table 3; Supplemental Data, Table S1). Insecticide runoff during this period was excluded on the basis of rainfall data (provided by meteorological weather stations of the German weather service). Therefore, the first sampling was assumed to represent the macroinvertebrate community before insecticide runoff occurred. Prior insecticide entry via spray drift or herbicide and fungicide entries before study was initiated, however, cannot be excluded.

#### *Data analysis*

To evaluate toxicity of in-stream pesticide residues, the toxic unit (TU) concept was used, which compares the detected concentration of an active ingredient with the respective toxicity of this substance. We calculated for each water-phase and suspended particle sample the maximum toxic unit (TU<sub>Max</sub>) according to Schäfer et al. [7]

$$\log TU_{Max} = \max_{i=1}^n \log(C_i / Tox_i) \quad (1)$$

where TU<sub>Max</sub> is the maximum toxic unit of  $n$  active ingredients in each sample;  $C_i$  is the concentration of active ingredient  $i$ ; and  $Tox_i$  is the toxicity value of active ingredient  $i$ . Because the study was designed to detect effects on the macroinvertebrate community, the toxicity value of *Daphnia*, median effective concentration (EC50), was used for calculations in the water-phase samples (Table 3). Estimating the toxicity of pesticides bound to suspended particles was complicated by the fact that toxicity values derived by tests with spiked sediments are not available for most active ingredients. Therefore, we first estimated the bioavailable pore water concentration of the active ingredients ( $C_p$ ) in  $\mu\text{g L}^{-1}$  for the suspended particles [23]

$$C_p = C_s / (f_{OC} \cdot K_{OC} + 1) \quad (2)$$

where  $C_s$  is the concentration of active ingredient  $i$  in the suspended particle sample ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ),  $f_{OC}$  is the fraction of organic carbon in the sediment and  $K_{OC}$  is the soil sorption coefficient of the active ingredient (Table 3). Schulz et al. [24] determined that arable soil in the study region had a  $f_{OC}$  of 0.015. The  $f_{OC}$  in suspended particles in runoff water is presumably higher, by a factor of approximately 2 to 4 [25]. Therefore, for the suspended particle samples, we assumed a  $f_{OC}$  of 0.06.



The estimated pore water concentrations were then used for the calculation of  $\log TU_{\text{Max}}$  for the suspended particle samples (Equation 1), where  $C_i$  is the pore water concentration of the active ingredient  $i$  and  $Tox_i$  is the water-phase EC50 of *Daphnia*. Effects in the field are expected when the concentration of an active ingredient is higher than the toxicity value divided by a safety factor. In acute aquatic risk assessment, a safety factor of 100 is common [26]; accordingly, effects might occur at a  $\log TU_{\text{Max}}$  of  $-2$  and above.

Data on the macroinvertebrate community were analyzed using the species at risk (SPEAR) concept [27]. The  $SPEAR_{\text{pesticides}}$  were calculated with the SPEAR web calculator (<http://www.systemecology.eu/SPEAR/calculator/?en>). This index was developed specifically to indicate pesticide pollution in streams by means of the abundance of sensitive aquatic macroinvertebrates. Macroinvertebrate species are classified as SPEAR and species not at risk (SPENotAR) according to their biological traits [15]. Among 5 different biotic indices, Liess et al. [27] found  $SPEAR_{\text{pesticides}}$  to be the biotic index best explained by pesticide exposure expressed as TU (76% of explained variance). In addition to  $SPEAR_{\text{pesticides}}$ , we calculated the number of different species at risk ( $SPEAR_{\text{number}}$ ) and the percentages of Ephemeroptera, Plecoptera, and Trichoptera abundance (EPT%).

The software package IBM SPSS Statistics 19 was used for statistical analysis. Normal distributions of variables were analyzed with the Kolmogorov-Smirnov test. If normally distributed, mean sample values were compared using the t test. Otherwise, a nonparametric Mann–Whitney U test was performed. Correlation was performed using Spearman's rho, because the tested variables were not normally distributed. The significance level ( $\alpha$ ) of 0.05 was used in all tests. Unless otherwise stated, all changes of the macroinvertebrate community referred to here are statistically significant changes.

## RESULTS AND DISCUSSION

### *In-stream pesticide exposure*

In total, there were 41 detections of 9 active ingredients in the water-phase samples and 80 detections in the suspended particle samples. On average, each water sample contained a mix of  $3 \pm 2$  quantifiable different active ingredients (Figures 2A and B). Most frequently detected in the water phase was the herbicide ethofumesate (87% of samples), as well as the fungicides epoxiconazole (67%) and tebuconazole (40%). Insecticides were detected in 4 water-phase samples (27%), with lambda-cyhalothrin found most frequently. Alpha-cypermethrin and pirimicarb were also detected (Figure 2A). Further information regarding the number of detections and the mean and maximum concentrations of all investigated active ingredients can be found in the Supplemental Data, Table S2. Figure 3A shows the  $\log TU_{\text{Max}}$  observed in the water phase at the sampling sites. At 7 sites (70%), the  $\log TU_{\text{Max}}$  was lower than  $-3.5$ . Accordingly, no effects were expected to occur as a direct result of

water-phase exposure at these 7 sites. However, at sites 1, 3, and 4, which were characterized by high insecticide entries (Figure 3A),  $\log TU_{Max}$  values ranged from  $-0.6$  to  $0.2$ . Consequently, distinct effects on macroinvertebrates are very likely at these sites. Observed toxicity in stream water was attributed predominantly to lambda-cyhalothrin, which accounted for 90.5% of the total toxicity observed, whereas alpha-cypermethrin, esfenvalerate, and ethofumesate accounted for 9.0%, 0.3% and 0.1%, respectively.

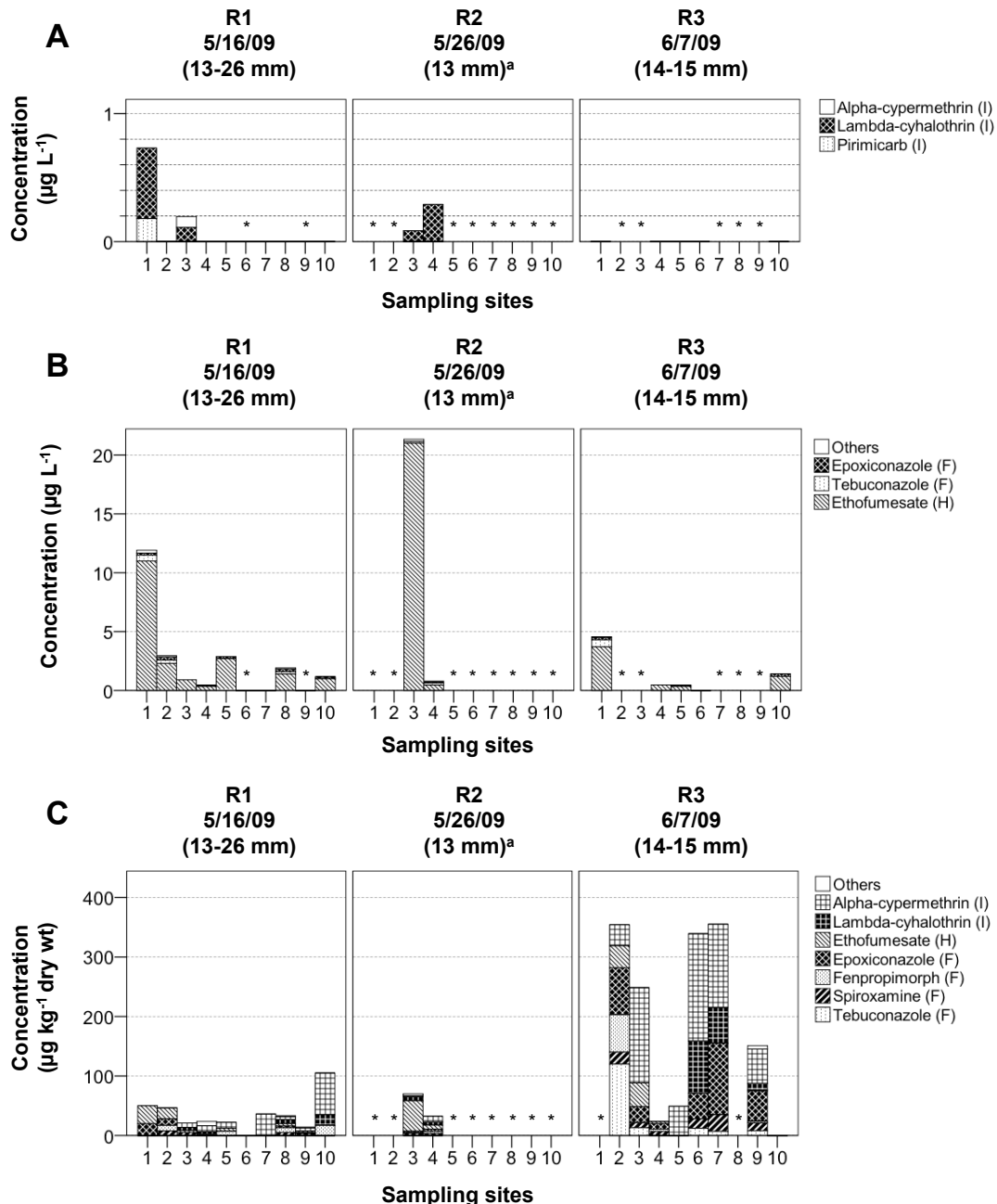


Figure 2. Total pesticide concentration in the water (A: insecticides; B: other pesticides) and in suspended particles (C) at the sampling sites following 3 heavy rainfall events in 2009. Only the most frequently detected active ingredients in the water and sediment phases are shown in detail. Rainfall data were provided by meteorological weather stations of the German weather service.

\* = No sample for analysis available

<sup>a</sup> During R2, rainfall occurred locally only at sampling sites 3 and 4  
R = rainfall event; I = insecticide; F = fungicide; H = herbicide.

Suspended particle samples (Figure 2C) contained, on average, a mix of  $4 \pm 2$  different active ingredients. The most frequently detected insecticides were alpha-cypermethrin (75%) and lambda-cyhalothrin (45%). However, the fungicides epoxiconazole (60%), spiroxamine (60%), fenpropimorph (50%), and tebuconazole (25%), as well as the herbicide ethofumesate (52%) were found in at least 25% of the suspended particle samples. Further information is given in the Supplementary Data, Table S2. At 80% of the sampling sites, these concentrations resulted in high  $\log TU_{Max}$  values, reaching levels above  $-2$  (Figure 3B). The  $\log TU_{Max}$  was attributed mainly to alpha-cypermethrin residues (Figure 3B). However, lambda-cyhalothrin and pirimicarb concentrations each exceeded the effect threshold in 2 suspended particle samples (lambda-cyhalothrin at sites 6 and 7; pirimicarb at sites 4 and 9).

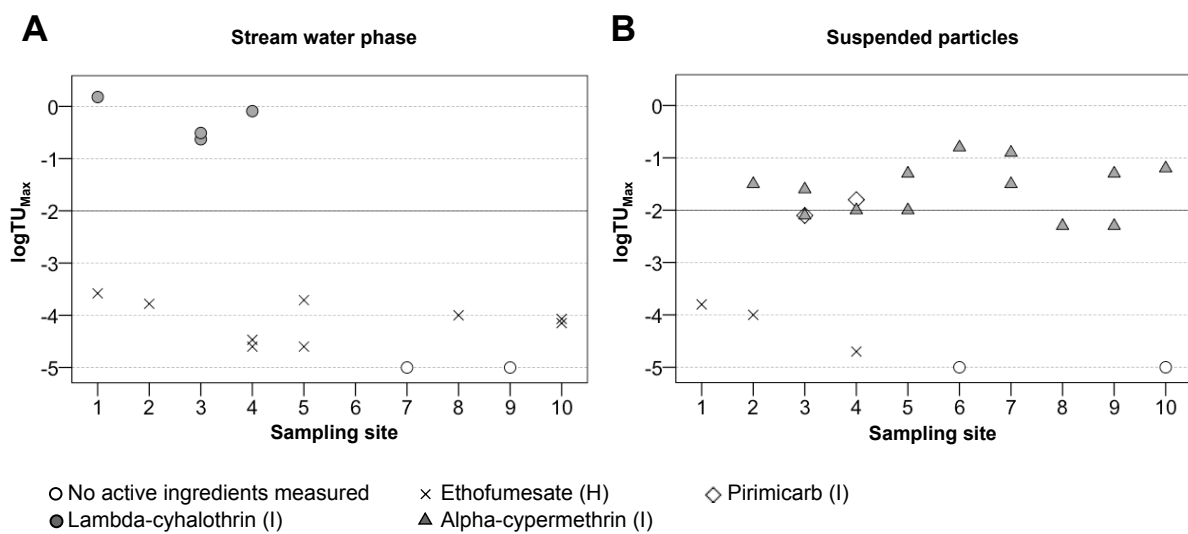


Figure 3. Maximum toxic units ( $TUMax$ ) measured during the study period at sampling sites in the water (A;  $n = 15$ ) and suspended particles (B;  $n = 20$ ) samples. Above the horizontal line at  $\log TU_{Max} -2$  effects in the field are expected. The different symbols indicate the active ingredients that contributed to the  $TUMax$ . I = insecticide; H = herbicide.

Vegetated buffer strips are known to reduce runoff-related pesticide entries in aquatic ecosystems [8,11]; therefore, we assumed that in-stream pesticide concentrations would decrease as the width of the buffer strip at the sampling sites increased. However, our data did not confirm this relationship. A negative correlation between total pesticide concentrations per sample and the predominant riparian buffer strip width (Table 1) was not found for the water phase ( $r^2 = 0.08$ ;  $p = 0.32$ ;  $n = 15$ ; Figure 4A) or for the suspended particle phase ( $r^2 = 0.01$ ;  $p = 0.71$ ;  $n = 20$ ; Figure 4B). The same finding was achieved when using the buffer strip width determined in the direct surrounding (up to 500 m upstream) of the sampling site (minimum width of left or right bank was used; Table 1). In fact, at sites with wide buffer strips (predominantly wider than 5–8 m), pesticides were detected in water (e.g., sites 1 and 3) or in suspended particles (site 6) at similar or even at higher concentrations than at sites with narrow buffer strips (Figures 2 and 4). Despite wide buffers, sites 1 and 3 received high concentrations, which might cause toxicity to the aquatic communities. This finding may be attributed

to the presence of erosion rills at these sites (Table 1), which prevented laminar sheet flow of surface runoff through the vegetated buffer strip and consequently jeopardized its pesticide reduction efficiency [12]. Consequently, wide buffers alone cannot guarantee effective protection against edge-of-field runoff-related pesticide entries following rainfall events. The presence of ephemeral ditches, which led surface runoff from the agricultural fields to the streams or drainages following intense rainfall (Table 1), may have additionally contributed to observed pesticide entries despite wide riparian buffer strips.

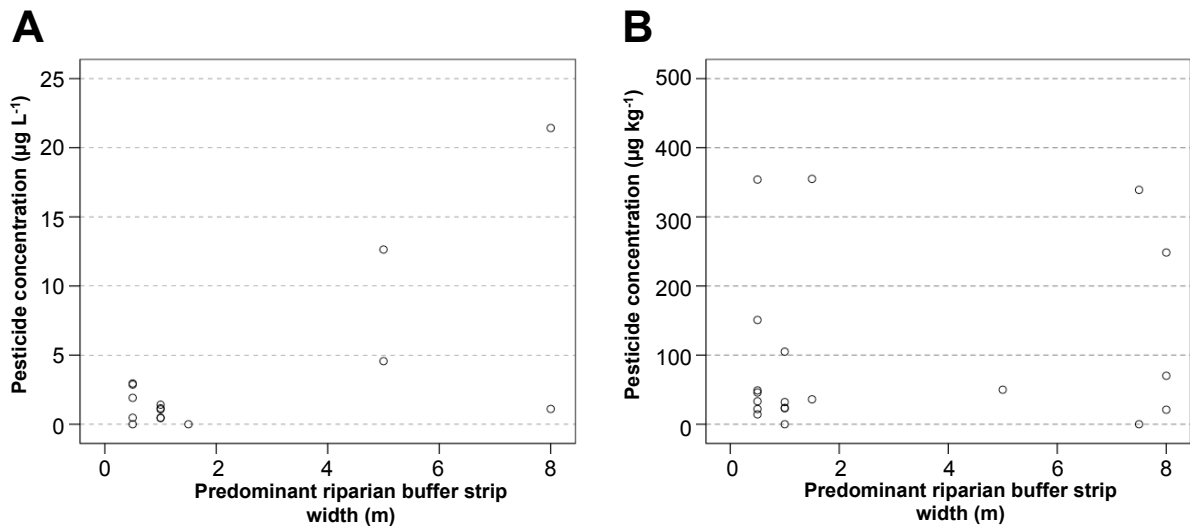


Figure 4. Total pesticide concentrations detected in the stream water (A;  $n = 15$ ) and suspended particle (B;  $n = 20$ ) samples at the 10 sampling sites as a function of predominant riparian buffer strip width. (Predominant riparian buffer strip widths were calculated as those values that were exceeded by 90% of riparian buffers in the upstream region of a surveyed site).

#### Macroinvertebrate community structure

Calculated biotic indices are presented in Figure 5 for sampling sites 2 to 10. Sampling site 1 dried out during the study period, and macroinvertebrate sampling was not possible in June. In May, no species at risk were present at this site. However, this result is not included in Figure 5, because sampling site 1 appeared to dry out regularly, which might have (in addition to pesticide runoff) considerable influence on the macroinvertebrate community.

On average, the macroinvertebrate community at all sites except sites 6 and 7 was characterized by species insensitive toward pesticides, with  $SPEAR_{pesticides}$  in the range of 3 to 22 and a  $SPEAR_{number}$  value of approximately 1 to 3 (Figure 5). Accordingly, water quality at these sites was classified as poor or bad with respect to pesticide pollution. Only 4 sites (4, 6, 7, and 8) had a moderate  $SPEAR$  water quality class at the beginning of the study period (mid-May) prior to insecticide runoff entries. Sampling sites 6 and 7 reached a moderate water quality class in June. Unpolluted stream sections (with  $\log TU < -3$ ) should attain a good  $SPEAR$  water quality class, and  $SPEAR_{pesticides}$  values should accordingly be above 33 [15]. Hence, the generally low  $SPEAR_{pesticides}$  and  $SPEAR_{number}$  values

observed in the present study suggest that all sites were highly exposed to pesticides, including those where low pesticide concentrations were detected in the water phase (Figure 3A). However, high pesticide contamination values in the suspended particles, which exceeded the threshold value of  $-2$  at 80% of the investigated sites (Figure 3B), indicates that the sites were exposed to high pesticide runoff entries.

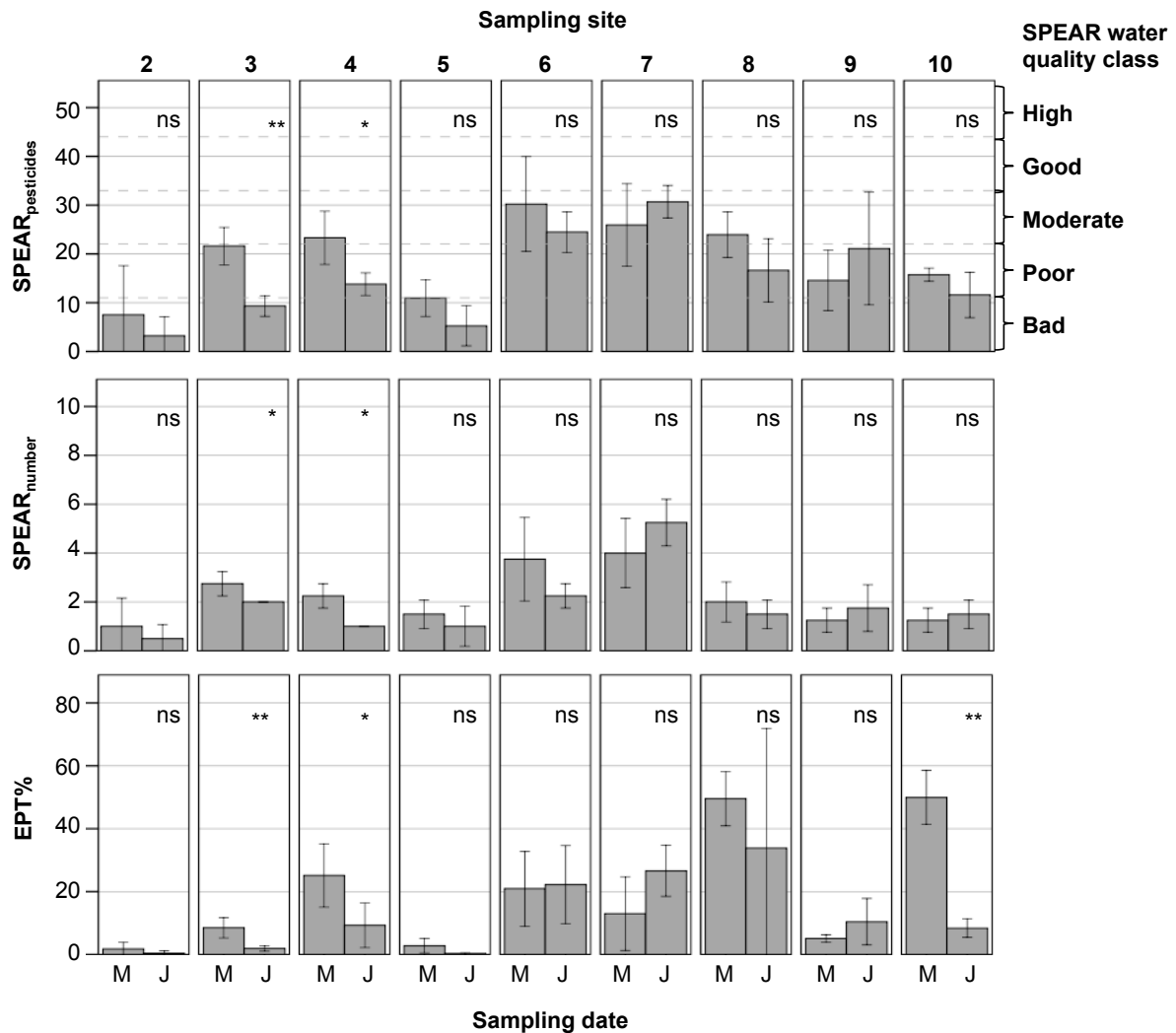


Figure 5. Changes in the macroinvertebrate community structure at the sampling sites during the study period:  $SPEAR_{pesticides}$ ,  $SPEAR_{number}$  and percentages of Ephemeroptera, Plecoptera, and Trichoptera abundance (EPT%; mean  $\pm$  SD) obtained in May (before insecticide runoff occurred; 13–14 May) and in June (after insecticide runoff occurred; 12–13 June). Sampling site 1 is not shown because the stream dried up during the study period. \* significant  $p < 0.05$ ; \*\* highly significant  $p < 0.01$ . M = May; J = June; ns = non-significant

Pesticides associated with suspended particles generally have great potential to affect and thus change aquatic macroinvertebrate communities because sediments typically integrate pesticide pollution over a long period [28] and residues can persist in stream sediments for weeks or months. In the present study, the most frequently observed active ingredient, alpha-cypermethrin, contributed most to the suspended particle toxicity; however, lambda-cyhalothrin also contributed to a minor extent. Effects on macroinvertebrates by particle-associated pyrethroids at concentrations similar to those determined

in the present study were shown by Ensminger et al. [29], who reported 100% toxicity to *Hyalella azteca* in tests of stream sediments containing bifenthrin concentrations of 8 to 69  $\mu\text{g kg}^{-1}$  dry wt (logTU between 0.17 and 1.2) and lambda-cyhalothrin concentrations of 3.6 to 9  $\mu\text{g kg}^{-1}$  dry wt (logTU between -0.2 and 0.26). In addition, Weston et al. [30] showed reduced survival of *H. azteca* caused by bifenthrin and lambda-cyhalothrin residues in stream sediments (logTU > -0.3). These studies highlight the potential toxicity and high relevance of pyrethroids, even when bound to suspended particles, on stream communities. Whether suspended particle-associated pesticides should be regarded as an indication of transiently elevated contamination in the water phase or directly affected macroinvertebrates (as shown, for example, by Lauridsen et al. [31] for lambda-cyhalothrin bound to leaf particles), could not be determined.

In the present study, acute changes in the macroinvertebrate community structure during the study period could not be explained by pesticides adsorbed to suspended particles. A possible explanation might be that when contaminated suspended particles are deposited on stream sediment, they mix with less contaminated or uncontaminated particles, lowering pesticide concentrations in the sediment. Nevertheless, high pesticide concentration and toxicity determined in the suspended particles in the present study indicate that the sites are exposed to high levels of pesticides, as also suggested by the generally low abundance of sensitive species. The low SPEAR<sub>pesticides</sub> and SPEAR<sub>number</sub> values obtained in May before insecticide runoff occurred might be explained by pesticide entries that occurred in the past (i.e., in previous application seasons). A similar conclusion was reached by Rasmussen et al. [32] regarding Danish streams and by Liess and von der Ohe [15] regarding German streams in the same study area. Recurrent exposure events are common in streams within intensively used agricultural regions. This might finally result in a poor macroinvertebrate community (as documented in the present study) consisting of species that are tolerant to pesticide pollution, which Blanck [33] described as pollution-induced community tolerance. Moreover, pesticide entries that possibly occurred before the first macroinvertebrate sampling was conducted (e.g., insecticide spray drift entries, herbicide runoff entries) might have also contributed to the low abundance of sensitive species.

In addition to pesticide pollution, agricultural streams are often degraded in general with respect to habitat quality and nutrients, which can also lead to poorer macroinvertebrate communities and contribute to the low abundance of sensitive species. However, direct toxicity of the detected nutrient levels (Table 2) on the macroinvertebrates is unlikely [34–36]. Although the concentrations might be up to 4 times higher during runoff events than during normal flow conditions, Schulz and Liess [16] found in the same study region that even at these concentrations, there were no effects on aquatic macroinvertebrates. However, the phosphate target value of 0.1  $\text{mg L}^{-1}$  recommended by the EU Water Framework Directive was exceeded at almost all sites in the present study, which might consequently foster eutrophication processes in the investigated streams and therefore indirectly affect

aquatic macroinvertebrates. Thus, phosphate might be a further contributor to longterm macroinvertebrate community changes (i.e., in addition to pesticide pollution) as shown elsewhere [5,28].

To assess the influence of biologically degradable organic pollution, the saprobic index is used in Germany. This index relies on the sensitivity of macroinvertebrates to oxygen deficiencies and organic enrichment [37] and provides reliable information for pollution monitoring [38]. However, the calculation of this index was not reliable for our dataset, because the sum of observed abundance classes was predominantly smaller than the required minimum of 20 [39]. Nevertheless, if calculated, the saprobic index indicated good water quality in 89% of our sampling exercises. Therefore, a high degree of pollution with nutrients (such as ammonium, nitrite, nitrate, and phosphate) is not likely. Besides, the fact that the  $SPEAR_{pesticides}$  index is more strongly related to pesticide exposure than to other environmental parameters [27] suggests that the poor condition of macroinvertebrate communities observed in the present study was induced substantially by pesticide contamination.

It should be noted that although sampling sites 6 and 7 had high pesticide concentrations associated with suspended particles, they showed the highest abundance of sensitive species over the entire study period, with site 7 almost attaining a good SPEAR water quality rating in June. A possible explanation for this finding is the presence of small wooded areas in the upstream region of sampling sites 6 and 7 (Table 1), which may serve as a source for recolonization and thus compensate for the negative effects of pesticide entries [7,15]. Furthermore, the larger stream size (width = 2.2 m) of sites 6 and 7 might have possibly influenced SPEAR indices by providing more diverse in-stream structures and thus more in-stream refuges for macroinvertebrates to hide from pesticide exposure.

#### *Acute effects on the macroinvertebrate community*

At sampling sites 3 and 4, which were characterized by high pesticide exposure in the water phase ( $\log TU_{Max}$  -0.6 and -0.1), a decrease of  $SPEAR_{pesticides}$  (by one SPEAR water quality class) and  $SPEAR_{number}$  was observed during the study period (Figure 5). In contrast, at sampling sites characterized by low in-stream water concentrations ( $\log TU_{Max} < -4$ ), indices increased slightly or were stable (e.g., sites 6, 7, and 9), indicating that a SPEAR decrease is not necessarily induced by seasonal changes. In addition, sampling sites 2, 5, and 8 showed a (not significant) trend of decreasing  $SPEAR_{pesticides}$ . This might be a result of  $\log TU_{Max}$  values between -4 and -3 in the water phase at these sites (Figure 3A). Such decreases in the abundance of sensitive species at less polluted sites (i.e., with  $\log TU$  between -3.5 and -2) were also observed by other authors [7,15].

In addition, EPT% was reduced at sites 3 and 4 following pesticide concentrations in the water phase (Figure 5). This result was also reflected in the decrease of *Limnephilus lunatus* abundance at these sites from May to June. *Limnephilus lunatus* abundance decreased at sites 3 and 4 (not significant at site 3), while an increasing or stable abundance was observed at sampling sites characterized by low

in-stream pesticide exposure (Figure 6). The sensitivity of this species to pesticides was previously demonstrated by Schulz and Liess [40], who also observed a reduction in *L. lunatus* density in a stream from May to June following entries of fenvalerate ( $0.85\text{--}6.2 \mu\text{g L}^{-1}$ ) and parathion-ethyl ( $0.08\text{--}0.6 \mu\text{g L}^{-1}$ ). At sampling site 3 in our study, the decrease in *L. lunatus* was in fact not significant because of a high standard deviation at the first sampling date in May, although the tendency for the reduction can be clearly observed (Figure 6). At sites characterized by low pesticide concentrations in the water phase, the abundance of *L. lunatus* and the EPT% increased or were constant. The only exception was sampling site 10, where the decrease in EPT% was assumed to result primarily from normal seasonal variation in the species *Hydropsyche angustipennis*, which also showed the tendency to decrease in number at all other sites from May to June (data not shown). Furthermore, Liess and von der Ohe [15] defined *H. angustipennis* as not at risk from pesticides.

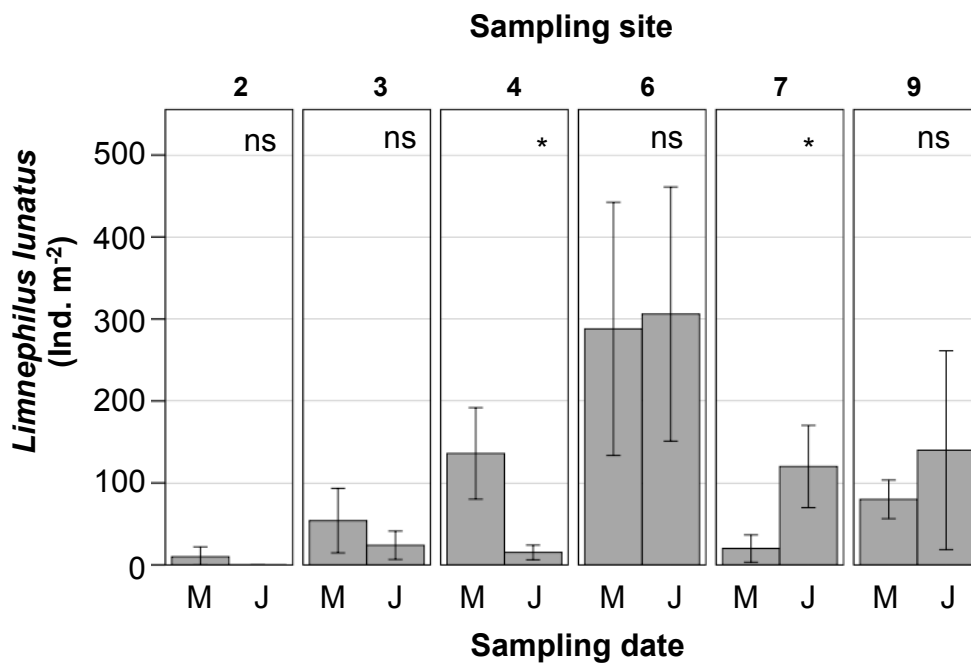


Figure 6. *Limnephilus lunatus* abundance (mean  $\pm$  SD) during the study period at the sampling sites. Sites 1, 5, 8, and 10 are not shown because site 1 dried out during the study period, and *L. lunatus* was not present at sites 5, 8, and 10.

\* Significant  $p < 0.05$ ; ns = nonsignificant.

Apart from site 1 (where effects on macroinvertebrates could not be assessed because the stream dried out), sampling sites 3 and 4 were the only locations where insecticides were detected in stream water (Figure 2). The main insecticide was lambda-cyhalothrin, with concentrations of  $0.09$  to  $0.29 \mu\text{g L}^{-1}$ , well above the toxic effect threshold (Figure 3A). Water-phase insecticide concentrations are known to affect stream communities acutely. For example, Schulz and Liess [16] reported that 8 of 11 core macroinvertebrate species vanished following parathion-ethyl exposure ( $6 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $\log\text{TU} = 0.4$ ) and the remaining 3 species were reduced in abundance. Aquatic insects in particular are harmed by insecticide exposure, as shown by Purcell and Giberson [41], who found a 90% decline in insect abundance, mainly Chironomidae, Baetidae and Elmidae, following azinphos-methyl entries of  $0.4$  to



0.8  $\mu\text{g L}^{-1}$  (logTU between  $-0.4$  and  $-0.1$ ) in a Canadian stream. In contrast, the abundance of non-insect species was not influenced. When the acute toxicity data for lambda-cyhalothrin are considered (Table 3), similar effects are expected following the stream water concentrations in the present study. However, to our knowledge, no other field study has shown the effects of aqueous-phase lambda-cyhalothrin resulting from conventional agricultural practice on stream communities. A stream mesocosm study conducted by Heckmann and Friberg [42] showed structural community changes at lambda-cyhalothrin concentrations of  $5 \mu\text{g L}^{-1}$ ; however, the authors assumed that changes would be observed at even lower concentrations when the recovery potential was lower than that in their test systems. In contrast, the present study found acute effects on macroinvertebrates at lambda-cyhalothrin concentrations that were 1.5 to 50 times lower, suggesting that effects might occur at lower thresholds in real-life stream ecosystems than in the artificial stream mesocosms such as those investigated by Heckmann and Friberg [42]. Possible explanations include a more sensitive macroinvertebrate composition in the field than in the mesocosm, the lack of recovery potential, as well as the occurrence of other stressors such as nutrients, pesticides bound on suspended particles, or other pesticides in the water phase that were not measured in the present study (Supplemental Data, Table S1). Additional research studies characterizing the exposure, effects, and processes in the field, particularly of highly toxic active ingredients such as pyrethroids, are needed to explore this issue.

The lambda-cyhalothrin exposure in-stream occurred in the present study at only 3 sampling sites (1, 3, and 4), which were locally aggregated in a region west of Braunschweig (Figure 1). In this region, the official agricultural extension service reported high pressure from animal cereal pests in wheat and recommended the application of lambda-cyhalothrin among other pesticides. This finding suggests that the occurrence of critical pesticide pollution in-stream depends significantly on specific conditions such as pest pressure and intense rainfall events following a pesticide application. Because these factors vary by year, pesticide contaminations might occur at other sampling sites characterized by riparian buffer strips and stream morphology similar to those at sites 1, 3, and 4. Overall, the results of our study show that a single contamination event can lead to effects on the aquatic community. These effects might be particularly distinct if appropriate recovery regions, which were shown to be important for recolonization processes [15,42], are lacking. Recurrence of pesticide exposure events at stream sections ultimately results in macroinvertebrate communities that are tolerant toward this stressor.

## CONCLUSIONS

In conclusion, the present study provides evidence that in the investigated study area, stream ecosystems are threatened by runoff-related pesticide entries, specifically by pyrethroids. Particularly high aqueous-phase lambda-cyhalothrin concentrations might have affected the macroinvertebrate

community structure. Results clearly show that risk mitigation measures are needed in the study area to reduce pesticide runoff entries and promote an increase in species diversity. In this context, improving currently present mitigation measures with respect to their pesticide reduction efficiency (e.g., by avoiding erosion rills at buffer strips) is also important, because the present study showed that buffer strips, as currently present in the study area, were not very effective. Moreover, the high number of ephemeral drainage ditches highlights the fact that mitigation measures should not only focus on streams but also on ephemeral water bodies, which are currently not considered relevant within the German pesticide regulation. For reducing pesticide entries via erosion rills or ephemeral drainage ditches, measures such as constructed wetlands or vegetated ditches should also be taken into account. Furthermore, creating recovery regions within the agricultural landscape, which were shown to compensate pesticide effects in streams, might be an additional management measure.

#### **SUPPLEMENTAL DATA Tables S1–S2 (100 KB PDF).**

*Acknowledgment*—This study is part of the research project “Risikominderungsmaßnahmen für Pflanzenschutzmitteleinträge in Gewässer,” which is funded by the Federal Office of Consumer Protection and Food Safety. We would like to thank U. Göttlicher for his support and helpful advice on the pesticide application data, B. Golla for supporting the selection of the sampling sites, and H.-J. Weigel, J. Bender, and C. Trenkler for their hospitality and for providing us a workplace in their laboratory. Furthermore, many thanks to C. Janoske and K. Maaßen for help with field and laboratory work, as well as to S. Stehle, B. Smith, and the anonymous reviewers for helpful comments on earlier drafts of the manuscript.

#### **REFERENCES**

1. European Commission. 2009. Directive 2009/128/EC of the European Parliament and of the Council of 21 October 2009 establishing a Framework for Community Action to Achieve the Sustainable Use of Pesticides. Official Journal of the European Union (L309) 52:71–86.
2. Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV). 2008. Nationaler Aktionsplan zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln. Risikominderung im Pflanzenschutz. Weniger Risiko - mehr Vertrauen. Vol 2012. BMELV, Bonn. Available from: [http://www.nap-pflanzenschutz.de/fileadmin/SITE\\_MASTER/content/Dokumente/STartseite/NAP\\_2009.pdf](http://www.nap-pflanzenschutz.de/fileadmin/SITE_MASTER/content/Dokumente/STartseite/NAP_2009.pdf) (05/2012).
3. Schulz R, Stehle S, Elsaesser D, Matezki S, Müller A, Neumann M, Ohliger R, Wogram J, Zenker K. 2009. Geodata-based probabilistic risk assessment and management of pesticides in Germany: A conceptual framework. *Integrated Environ Assess Manag* 5:69–97.
4. Schulz R. 2001. Comparison of spraydrift- and runoff-related input of azinphos-methyl and endosulfan from fruit orchards into the Lourens River, South Africa. *Chemosphere* 45:543–551.

5. Bollmohr S, Schulz R. 2009. Seasonal changes of macroinvertebrate communities in a western cape river, South Africa, receiving nonpoint-source insecticide pollution. *Environ Toxicol Chem* 28:809–817.
6. Konstantinou IK, Hela DG, Albanis TA. 2006. The status of pesticide pollution in surface waters (rivers and lakes) of Greece. I. Review on occurrence and levels. *Environ Pollut* 141:555–570.
7. Schäfer RB, Caquet T, Siimes K, Mueller R, Lagadic L, Liess M. 2007. Effects of pesticides on community structure and ecosystem functions in agricultural streams of three biogeographical regions in Europe. *Sci Total Environ* 382:272–285.
8. Reichenberger S, Bach M, Skitschak A, Frede HG. 2007. Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground- and surface water and their effectiveness: A review. *Sci Total Environ* 384:1–35.
9. Otto S, Cardinali A, Marotta E, Paradisi C, Zanin G. 2012. Effect of vegetative filter strips on herbicide runoff under various types of rainfall. *Chemosphere* 88:113–119.
10. Forum for co-ordination of pesticide fate models and their use. 2007. Landscape and mitigation factors in aquatic risk assessment. 1. Extended summary and recommendations. Report of the FOCUS working group on landscape and mitigation factors in ecological risk assessment, EC Document Reference SANCO/10422/2005 v2.0. Available from: <http://focus.jrc.ec.europa.eu/lm/> (05/2012).
11. Zhang XY, Liu XM, Zhang MH, Dahlgren RA, Eitzel M. 2010. A review of vegetated buffers and a meta-analysis of their mitigation efficacy in reducing nonpoint source pollution. *J Environ Qual* 39:76–84.
12. Bereswill R, Burkhard G, Streloke M, Schulz R. 2012. Entry and toxicity of organic pesticides and copper in vineyard streams: Erosion rills jeopardise the efficiency of riparian buffer strips. *Agr Ecosyst Environ* 146:81–92.
13. Ohliger R, Schulz R. 2010. Water body and riparian buffer strip characteristics in a vineyard area to support aquatic pesticide exposure assessment. *Sci Total Environ* 48:5405–5413.
14. Berenzen N, Lentzen-Godding A, Probst M, Schulz H, Schulz R, Liess M. 2005. A comparison of predicted and measured levels of runoff-related pesticide concentrations in small lowland streams on a landscape level. *Chemosphere* 58:683–691.
15. Liess M, Von der Ohe PC. 2005. Analyzing effects of pesticides on invertebrate communities in streams. *Environ Toxicol Chem* 24:954–965.
16. Schulz R, Liess M. 1999. A field study of the effects of agriculturally derived insecticide input on stream macroinvertebrate dynamics. *Aquat Toxicol* 46:155–176.
17. Liess M, Schulz R. 1999. Linking insecticide contamination and population response in an agricultural stream. *Environ Toxicol Chem* 18:1948–1955.
18. Bach M, Fabis J, Frede HG, Herzog I. 1994. Kartierung der potentiellen Filterfunktion von Uferstreifen. 2. Teil: Kartierung des Flußeinzugsgebietes im Mittelgebirgsraum. *Zeitschrift für Kulturtechnik und Landentwicklung* 35:155–164.
19. Roßberg D. 2007. NEPTUN oder Wie oft wird gespritzt?. *Gesunde Pflanzen* 59:55–65.
20. Van Wijngaarden RPA, Brock TCM, Van den Brink PJ. 2005. Threshold levels for effects of insecticides in freshwater ecosystems: A review. *Ecotoxicology* 14:355–380.
21. Schulz R, Peall SKC, Dabrowski JM, Reinecke AJ. 2001. Current-use insecticides, phosphates, and suspended solids in the Lourens River, Western Cape, during the first rainfall event of the wet season. *Water SA* 27:65–70.
22. Liess M, Schulz R, Liess MHD, Rother B, Kreuzig R. 1999. Determination of insecticide contamination in agricultural headwater streams. *Water Res* 33:239–247.
23. Schäfer RB, Pettigrove V, Rose G, Allinson G, Wightwick A, von der Ohe PC, Shimeta J, Kühne R, Kefford BJ. 2011. Effects of pesticides monitored with three sampling methods in 24 sites on macroinvertebrates and microorganisms. *Environ Sci Technol* 45:1665–1672.
24. Schulz R, Hausschild M, Ebeling M, Nanko-Drees J, Wogram J, Liess M. 1998. A qualitative field method for monitoring pesticides in the edge-of-field runoff. *Chemosphere* 36:3071–3082.
25. Wu Q, Riise G, Lundekvam H, Mulder J, Haugen LE. 2004. Influences of suspended particles on the runoff of pesticides from an agricultural field at Askim, SE-Norway. *Environ Geochem Health* 26:295–302.
26. Brock T, Alix A, Brown C, Capri E, Gottesbüren B, Heimbach F, Lythgo C, Schulz R, Streloke M. 2009. Linking aquatic exposure and effects: Risk assessment of pesticides. SETAC Press & CRS Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, New York. pp 25–35.27.
27. Liess M, Schafer RB, Schriever CA. 2008. The footprint of pesticide stress in communities-Species traits reveal community effects of toxicants. *Sci Total Environ* 406:484–490.

28. Friberg N, Lindstrom M, Kronvang B, Larsen SE. 2003. Macroinvertebrate/sediment relationships along a pesticide gradient in Danish streams. *Hydrobiologia* 494:103–110.
29. Ensminger M, Bergin R, Spurlock F, Goh KS. 2011. Pesticide concentrations in water and sediment and associated invertebrate toxicity in Del Puerto and Orestimba Creeks, California, 2007–2008. *Environmental Monit Assess* 175:573–587.
30. Weston DP, Ding Y, Zhang M, Lydy MJ. 2013. Identifying the cause of sediment toxicity in agricultural sediments: The role of pyrethroids and nine seldom-measured hydrophobic pesticides. *Chemosphere* 90:958–964.
31. Lauridsen RB, Kronvang B, Friberg N. 2006. Occurrence of sediment-bound pyrethroids in Danish streams and their impact on ecosystem function. *Water Air Soil Poll* 6:423–432.
32. Rasmussen JJ, Wiberg-Larsen P, Baatrup-Pedersen A, Friberg N, Kronvang B. 2012. Stream habitat structure influences macroinvertebrate response to pesticides. *Environ Pollut* 164:142–149.
33. Blanck H. 2002. A critical review of procedures and approaches used for assessing pollution-induced community tolerance (PICT) in biotic communities. *Hum Ecol Risk Assess* 8:1003–1034.
34. Berenzen N, Kumke T, Schulz H, Schulz R. 2005. Macroinvertebrate community structure in agricultural streams: Impact of runoff-related pesticide contamination. *Ecotox Environ Safe* 60:37–46.
35. Jergentz S, Pessacq P, Mugni H, Bonetto C, Schulz R. 2004. Linking in situ bioassays and population dynamics of macroinvertebrates to assess agricultural contamination in streams of the Argentine pampa. *Ecotox Environ Safe* 59:133–141.
36. Soucek DJ, Dickinson A. 2012. Acute toxicity of nitrate and nitrite to sensitive freshwater insects, mollusks, and a crustacean. *Arch Environ Contam Toxicol* 62:233–242.
37. Allan JD, Castillo MM. 2007. *Stream Ecology: Structure and Function of Running Waters*. Springer, Dordrecht, Netherlands.
38. Schletterer M, Fureder L, Kuzovlev VV, Beketov MA. 2010. Testing the coherence of several macroinvertebrate indices and environmental factors in a large lowland river system (Volga River, Russia). *Ecol Indic* 10:1083–1092.
39. ASTERICS. Einschließlich PERLODES (Deutsches Bewertungssystem auf Grundlage des Makrozoobenthos). Software-Handbuch für die deutsche Version. Available from: [www.fliessgewaesserbewertung.de/downloads/ASTERICS\\_Softwarehandbuch\\_VERSION3.3.pdf](http://www.fliessgewaesserbewertung.de/downloads/ASTERICS_Softwarehandbuch_VERSION3.3.pdf) (05/2012).
40. Schulz R, Liess M. 1999. Validity and ecological relevance of an active in situ bioassay using *Gammarus pulex* and *Limnephilus lunatus*. *Environ Toxicol Chem* 18:2243–2250.
41. Purcell LA, Giberson DJ. 2007. Effects of an azinphos-methyl runoff event on macroinvertebrates in the Wilmot River, Prince Edward Island, Canada. *Can Entomol* 139:523–533.
42. Heckmann LH, Friberg N. 2005. Macroinvertebrate community response to pulse exposure with the insecticide lambda-cyhalothrin using in-stream mesocosms. *Environ Toxicol Chem* 24:582–59.

**SUPPLEMENTAL DATA**

**Table S1:** Recommended active ingredients for an application in wheat or sugar beets (in case of a pest pressure) during the study period released by the official extension service. Each letter stands for the recommendation of a pesticide formulation product containing the respective active ingredient in winter wheat (w) or sugar beets (s). Several letters in a field indicate that an active ingredient is contained in several recommended pesticide formulation products and therefore the probability of an application might be higher. (Example: w = active ingredient is contained in a pesticide formulation product recommended for application in winter wheat; ww = active ingredient is contained in two pesticide formulation products recommended for application in winter wheat; wws = active ingredient is contained in two pesticide formulation products recommended for application in winter wheat and in one pesticide formulation product recommended in sugar beets; etc.). Grey coloured active ingredients were chosen for pesticide monitoring and analysis.

Active ingredient	Date of the application recommendations				
	5/7/09-5/14/09	5/14/09-5/20/09	5/20/09-5/28/09	5/28/09-6/11/09	6/11/09-6/25/09
<b>Fungicides</b>					
Boscalid	w	w			
Chlorothalonil	w	w	w		
Difenoconazole				w	w
Dimoxystrobin				w	w
Epoxiconazole	w	w	w	w	w
Fenpropidin		w			
Fenpropimorph	w	w	ww		
Fluoxastrobin	w	w	w		
Metconazole				w	w
Picoxystrobin			w		
Propaquizafop				w	
Propiconazole		w		w	w
Prothioconazole	www	www	w	ww	ww
Spiroxamine	www	www		w	w
Tebuconazole		www	ww	www	www
Triadimenol		w	w	w	w
<b>Herbicides</b>					
Clopyralid		ws			
Dimethenamid-P		s			
Ethofumesate		ssss	ssss		
Fluroxypyr		www			
MCPA	w	www			
Metamitron		s			
Phenmedipham		ssss	ssss		
Propaquizafop				s	
Tribenuron-Methyl		www			
Triflusalforon		s		s	s
<b>Insecticides</b>					
Alpha-cypermethrin	w		w	w	w
Beta-cyfluthrin					s
Bifenthrin					w
Deltamethrin				w	
Esfenvalerate	ww		w		w
Lambda-cyhalothrin	w		w	w	ss
Pirimicarb					wws

**Table S2.** Average and maximum concentrations of the pesticide active ingredients detected in-stream water and suspended particles. Concentrations are given rounded to two significant digits (F = Fungicides; H = Herbicides; I = Insecticides; n = number of samples; SD = Standard Deviation).

Active ingredient	In-stream water phase (n = 15)			In-stream suspended particles (n = 20)		
	Number of detections	Average concentration $\pm$ SD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Maximum concentration ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Number of detections	Average concentration $\pm$ SD ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ dw)	Maximum concentration ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ dw)
Epoxiconazole (F)	10	0.17 $\pm$ 0.06	0.25	12	31 $\pm$ 37	120
Fenpropimorph (F)	2	0.083 $\pm$ 0.024	0.1	10	12 $\pm$ 19	63
Prothioconazole (F)	0	-	-	0	-	-
Spiroxamine (F)	3	0.15 $\pm$ 0.08	0.24	12	10 $\pm$ 8	28
Tebuconazole (F)	6	0.31 $\pm$ 0.19	0.6	5	32 $\pm$ 49	120
Ethofumesate (H)	13	3.6 $\pm$ 6.0	21	12	17 $\pm$ 18	51
Metamitron (H)	1	0.19	0.19	0	-	-
Phenmedipham (H)	0	-	-	0	-	-
Tribenuron-methyl (H)	0	-	-	0	-	-
Alpha-cypermethrin (I)	1	0.086	0.086	15	52 $\pm$ 60	180
Esfenvalerate (I)	0	-	-	0	-	-
Lambda-cyhalothrin (I)	4	0.26 $\pm$ 0.21	0.55	9	23 $\pm$ 30	88
Pirimicarb (I)	1	0.18	0.18	5	3.9 $\pm$ 2.5	7.3

### 9.3 Risk mitigation measures for diffuse pesticide entry into aquatic ecosystems: proposal of a guide to identify appropriate measures on a catchment scale

Renja Bereswill<sup>a</sup>, Martin Streløke<sup>b</sup>, Ralf Schulz<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Institute for Environmental Sciences, University Koblenz-Landau, Im Fort 7, 76829 Landau, Germany*

<sup>b</sup> *Federal Office of Consumer Protection and Food Safety (BVL), Messeweg 11/12, 38104 Braunschweig, Germany*

Integrated Environmental Assessment and Management  
submitted

---

#### ABSTRACT

Measures to mitigate the risk of pesticide entry into aquatic ecosystems are becoming increasingly more important in the management of hot spots of pesticide transfer; such management, for example, is required by the European Union's directive for the sustainable use of pesticides (2009/128/EC). Measures beyond those currently stipulated for pesticide product authorization may be needed. A concise compilation of the appropriate measures for users (which are primarily farmers but also, e.g., regulators and farm extension services) and a guide for practically identifying these measures at the catchment scale is currently not available. Therefore, a proposal was developed for a guide focusing on the most important diffuse entry pathways (spray drift and runoff). Based on a survey of exposure-relevant landscape parameters (i.e., the riparian buffer strip width, riparian vegetation type, density of ground vegetation cover, coverage of the water body with aquatic macrophytes, field slope, and existence of concentrated flow paths), a set of risk mitigation measures focusing on the specific situation of pollution of a water body catchment can be identified. The user can then choose risk mitigation measures to implement, assisted by evaluations of their efficiency in reducing pesticide entry, feasibility and expected acceptability to farmers. Currently, 12 landscape-related measures and six application-related measures are included. The present guide presents a step toward the practical implementation of risk mitigation measures for reducing pesticide entry in aquatic ecosystems.

**Keywords:** risk management measure; surface water; stream; pesticide exposure; riparian buffer strips; landscape monitoring

## INTRODUCTION

The migration of pesticides from agricultural land into surface waters is a major threat to aquatic ecosystems and their communities (Schulz and Liess 1999; Liess and Von der Ohe 2005; Schäfer et al. 2007; Bereswill et al. 2013). The European Union's (EU) directive for the sustainable use of pesticides released in 2009 (2009/128/EC; European Commission 2009a) requires higher standards for the protection of these ecosystems than those put forth in earlier national legislation. Member states are required to develop national action plans containing pesticide risk reduction objectives and specific risk mitigation measures. In addition to the legally binding risk mitigation measures currently stipulated during pesticide product authorization, further approaches may be needed to manage hot spots of pesticide transfer (regions with a high risk for pesticide entry in surface waters).

Aquatic pesticide risk mitigation measures can be defined as all measures that lead to a decreased risk in pesticide contamination in aquatic ecosystems. These measures can be classified according to different criteria (Figure 1); in particular, measures can be related to the application process (application-related measures) or can require a change in the landscape structure (landscape-related measures). Measures can aim to either directly reduce the pesticide exposure in surface water or mitigate the resulting effects. Measures that reduce pesticide exposure can be further classified into measures that reduce the pesticide output (emission) from the agricultural land and measures that aim to reduce the entry (immission) into aquatic ecosystems when an output has already occurred.

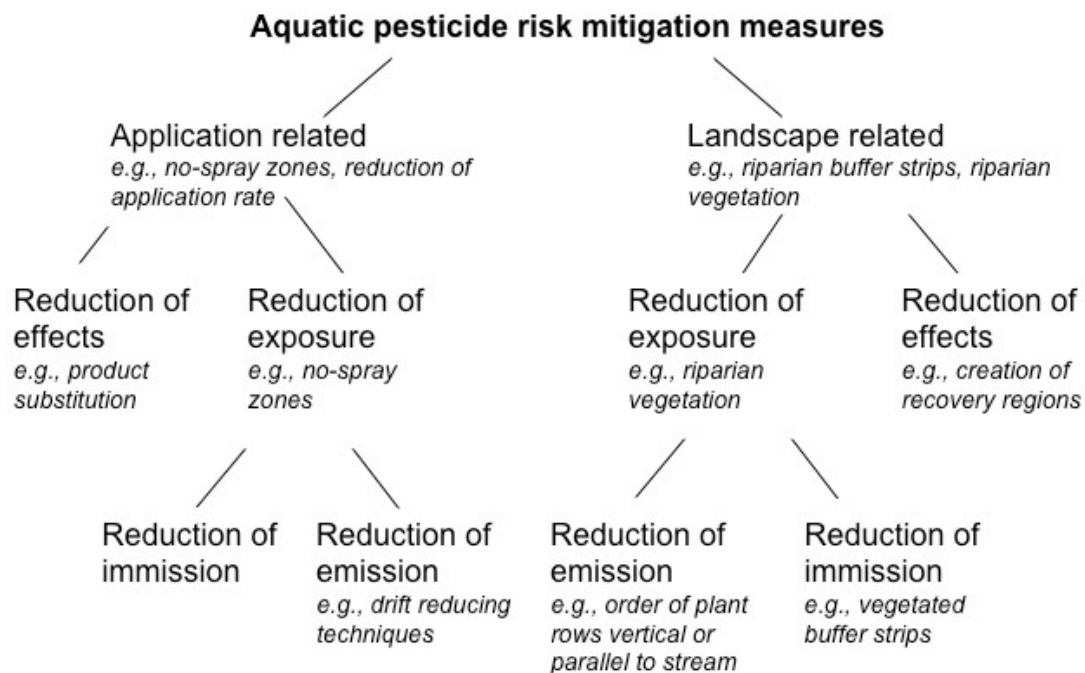


Figure 1: Classification of pesticide risk mitigation measures.



Currently, in most EU-member states (e.g., Germany, Netherlands, the United Kingdom), the risk mitigation measures in place focus on the pesticide application process and the reduction of pesticide emissions and include concepts such as no-spray zones, specific spray techniques, and restrictions in the application window (to avoid application during periods when the risk is higher) (FOCUS 2007a). However, landscape-related measures can be more easily controlled by authorities than application-related measures (Schulz et al. 2009), and can have additional positive effects on ecosystems such as the creation of habitats for pollinators and birds or the connection of biotopes (Lovell and Sullivan 2006). For instance, Stahlschmidt et al. (2012) recently showed that retention ponds in agricultural landscapes (which may also contribute to pesticide load reduction) benefit bat species by providing foraging habitats. Therefore, in addition to protecting aquatic ecosystems, such measures improve the health of terrestrial ecosystems and enhance biodiversity, a new goal of new regulations (EC) 1107/2009 (European Commission 2009b). Moreover, the implementation of landscape-related measures contributes to the greening proposal of the EU Commission, which aims to convert specific farms-eligible lands into ecological focus areas (Hart and Little, 2012).

Several working groups have discussed the topic of pesticide risk mitigation and provided an overview of effective measures (FOCUS 2007a; FOCUS 2007b; Reichenberger et al. 2007; Schulz et al. 2009). However, a concise compilation of measures for users and a guide to identifying effective measures in practice at the catchment scale are lacking. Therefore, a user guide was developed for identifying risk mitigation measures to reduce pesticide entry into aquatic ecosystems via the important diffuse entry pathways (spray drift and runoff) at high-risk sites. The main aims of the guide were as follows:

- (1) to provide a method to estimate the main routes of pesticide entry from conventional agricultural plots into aquatic ecosystems on a catchment scale based on a landscape survey,
- (2) to propose appropriate risk mitigation measures for the specific situation of exposure of a surface water body catchment,
- (3) to present an overview of the effectiveness, feasibility and acceptability of risk mitigation measures for users.

The primary users of the guide might be farmers, but the guide also aims to aid regulators, farm extension services and any persons involved in the risk management of aquatic contamination with agricultural pesticides.

## **GUIDE DEVELOPMENT AND DESIGN**

The guide was developed from 2008 to 2011 as part of a research project focused on pesticide exposure, the effects of exposure, and possible risk mitigation measures for aquatic ecosystems within regions with field crops and vineyards (Bereswill et al. 2012; Bereswill et al. 2013). In both regions, the exposure of pesticide to surface water bodies following runoff was monitored. These results were analyzed with regard to the characteristics of exposure-relevant landscape parameters (i.e., the

characteristics of the water body and its surrounding), which were surveyed within the water body catchments. The survey included landscape parameters that were identified based on previous studies (Ohliger and Schulz 2010) and literature information as relevant to exposure as a result of runoff and spray drift (Table 1). The results revealed that certain characteristics of landscape parameters (such as a high number of erosion rills and a high percentage of narrow buffer strips within the catchment) favor pesticide entry into water bodies (Ohliger and Schulz 2010; Bereswill et al. 2012; Bereswill et al. 2013). Based on these findings and the surveyed literature, threshold values for landscape parameter characteristics were derived, and a key for identifying risk mitigation measures for spray drift and runoff was developed.

*Table 1: Identified exposure-relevant landscape parameters included in the landscape survey.*

Landscape parameter	Relevant for exposure via	References
Riparian buffer strip width	Spray drift Runoff	Ganzelmeier et al. 1995; Rautmann et al. 2001; Schulz et al. 2009; Probst et al. 2005;
Riparian vegetation type	Spray drift	Schulz et al. 2009; Ucar and Hall 2001;
Vegetation ground cover in the vegetated buffer strip	Runoff	Ohliger and Schulz 2010; Vianello et al. 2005;
Coverage of the water surface with emergent aquatic macrophytes	Spray drift	Dabrowski et al. 2005; Ohliger and Schulz 2010; Schulz et al. 2009;
Slope of the fields	Runoff	BVL 2012; Probst et al. 2005 <sup>a</sup> ;
Existence of concentrated flow paths (i.e., paved field paths, erosion rills, ephemeral drainage ditches)	Runoff	Altmayer et al. 2003; Bach et al. 1994; Ohliger and Schulz 2010;

<sup>a</sup> Included as influencing parameter in the OECD-REXTOX model for estimating pesticide runoff (presented in the study of Probst et al. 2005).

It should be noted that the guide is not a tool for identifying pesticide-polluted surface water bodies on a national or regional scale. Large-scale geodata-based models such as those used by Schriever et al. (2007) or Bach et al. (2001) are more appropriate for this purpose. The present guide focuses exclusively on water bodies that were already recognized as contaminated (e.g., as a result of a regional or national chemical or biological monitoring program or by modelling approaches). A specifically developed identification key allows users to estimate the exposure potential of spray drift and runoff by means of the survey of relevant landscape parameters. Based on the results of the identification, appropriate measures for specific situations are suggested, and users can select the most appropriate measures for implementation. Descriptions of the effectiveness, feasibility and acceptability of the measures facilitate the decision-making process.

The guide was specifically developed for use in Germany; however, in general, application might also be possible in other countries with comparable agricultural conditions. Currently, the guide focuses only on pesticide entry via spray drift or edge-of-field runoff. Pesticide entry via drainage was

not considered because it is difficult to derive information on the location and functionality of drainage systems. This difficulty was recognized during our project work in Germany (Bereswill et al. 2013), but might be similar also in other countries. However, only a few mitigation measures are appropriate for managing drainage entry, including the reductions in the application rate and the restriction of pesticide use to specific soil types (Reichenberger et al. 2007). Furthermore, pesticide entry via drainage is often of minor importance compared to spray drift and runoff in Germany (Bach et al. 2001). Therefore, drainage was not included within the proposed guide; however, it may be an important input pathway in intensively drained regions, particularly for pesticides characterized by low adsorption coefficients.

### **SURVEY OF EXPOSURE-RELEVANT LANDSCAPE PARAMETERS**

As a first step for the identification of appropriate mitigation measures, exposure-relevant landscape parameters, such as the riparian buffer strip width, riparian vegetation type, density of riparian ground vegetation cover, coverage of the water surface with aquatic macrophytes, field slope and existence of concentrated flow paths (i.e., field paths, erosion rills, ephemeral drainage ditches), must be characterized in the field. The method used herein was developed for a catchment-scale survey, particularly for catchments smaller than 15 km<sup>2</sup>, and water bodies with a length of approximately 3-5 km. The survey must be carried out for all water bodies within the catchment except those becoming dry over considerable periods of the year. German pesticide regulations also consider these water body types relevant (Ohliger and Schulz 2010) based on the assumption that a lasting community of aquatic organisms is established in this type of water body. Ephemeral drainage ditches falling dry over long periods are not protected but may contribute to the contamination of other surface waters; therefore, it is important to note their presence and describe their characteristics during the survey.

To facilitate the survey process, the buffer strips are divided on-site into homogeneous segments in terms of characteristics such as the buffer strip width, vegetation type and ground vegetation cover (Figure 2; Bereswill et al. 2013). Each segment should be marked on a map (with a scale of approximately 1:5000) and characterized with respect to the riparian buffer strip width, vegetation type and ground vegetation cover. The riparian buffer strip width, defined as the distance between the edge of the field and the upper edge of the embankment (a commonly used measurement in German pest management practice (BVL 2012)), is determined with a measuring tape. The vegetation type is classified as “low herbaceous riparian vegetation with or without single trees (without a close understory)” or “high riparian vegetation with a close understory including shrubberies or hedges”.

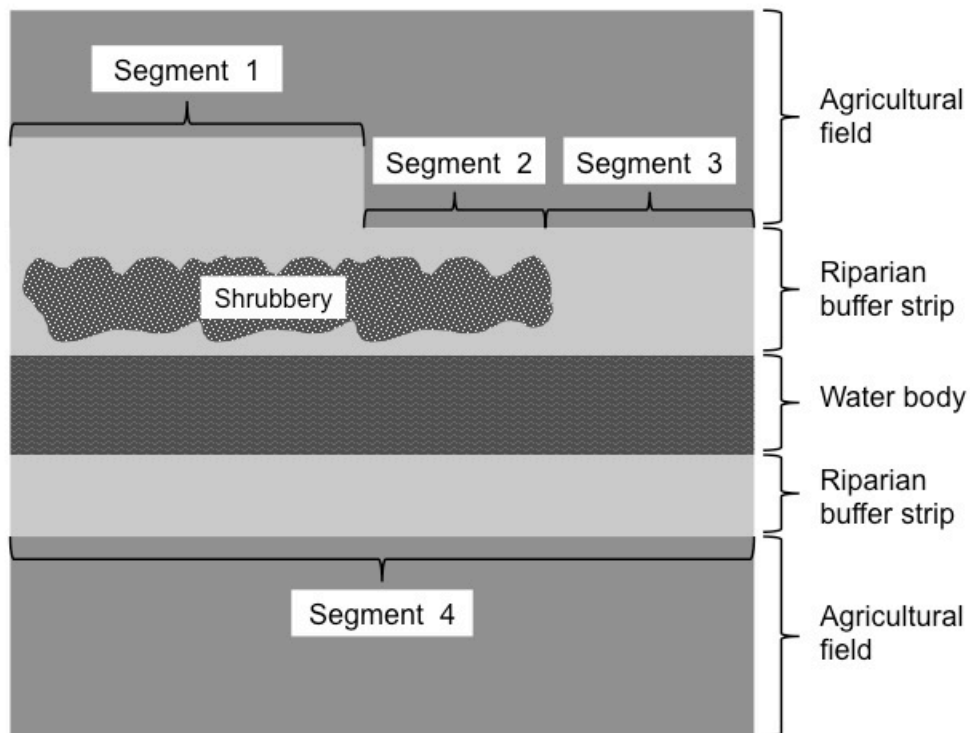


Figure 2: Example for dividing the riparian buffer strips in apparently homogenous segments for the landscape survey.

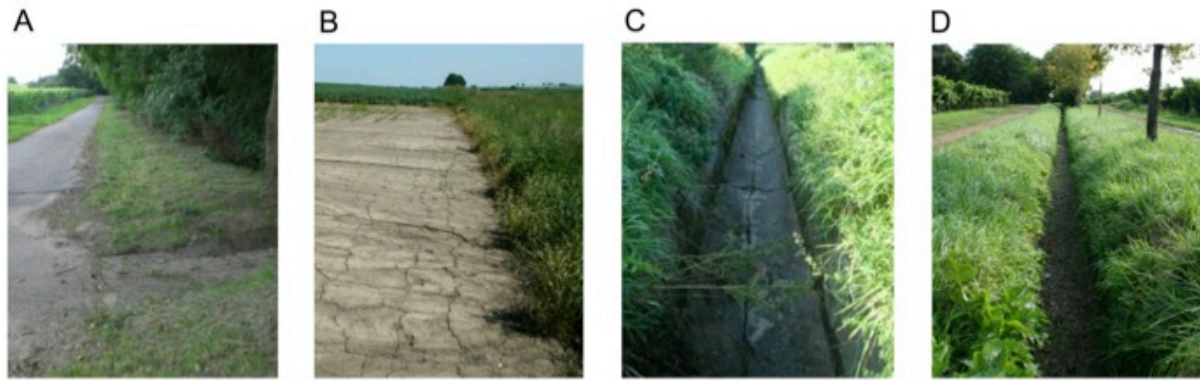
The density of ground vegetation cover is determined by estimating the percent of coverage with vegetation and litter directly above the soil surface at a height of 0-2 cm (Ohliger and Schulz, 2010).

To characterize the coverage of a water surface with aquatic macrophytes, the surveyed water body is divided into apparently homogenous segments. The segments are marked on the map, and the coverage (%) is estimated for each segment by looking at the water surface.

The field slopes within the water body catchment determine, amongst other parameters, the amount of pesticide runoff that can enter adjacent surface waters. In the German pesticide risk regulation process, slopes of 2% or more are considered high risk (BVL 2012). However, pesticide runoff can also occur with less steep slopes and result in ecotoxicologically relevant concentrations of pesticide (Schulz 2001; Vianello et al. 2005; Bereswill et al. 2013) if soils are saturated by water. An average field slope within the surveyed catchment can be estimated by determining the field slope (in %) every 50 m along the riparian buffer strip length using a clinometer.

Concentrated flow paths such as paved field paths associated with artificial erosion rills, erosion rills or non-vegetated ephemeral drainage ditches (Figure 3) can diminish the efficiency of riparian buffer strips (Bereswill et al. 2012); therefore, these flow paths are therefore also surveyed and mapped (a map with a scale of approximately 1:5000 is recommended) continuously along the water course.

We recommend that the survey of the territory be conducted during the main period of pesticide application, particularly because the ground vegetation cover and coverage of the water surface with emergent aquatic macrophytes vary greatly within a season.



*Figure 3: The occurrence of concentrated flow paths such as field paths with associated artificial erosion rills (A), erosion rills (B) and ephemeral drainage ditches (C: ephemeral drainage ditch made of concrete; D: Non-vegetated, periodically cleaned ephemeral drainage ditch).*

### IDENTIFICATION KEY

Using the characteristics of the surveyed landscape, the exposure potential of pesticide entry via spray drift and runoff can be estimated and appropriate mitigation measures (listed in Table 2) can be identified using the identification key shown in Tables 3 and 4. To accomplish this task, the user must start with the landscape parameter located in the first row of the key (e.g., the riparian buffer strip width in Table 3 or slope in Table 4). In general, there are two or more characteristics per parameter, and the user must select the most appropriate characteristic based on information from the surveyed landscape. According to his/her decision, the user proceeds with either the figure of the landscape parameter found in the right column (e.g., in Table 3, if the buffer strip width in the catchment is predominantly smaller than 5 m, the user continues with the landscape parameter “riparian buffer strip vegetation” of figure 2) or the estimated exposure potential for the appropriate entry pathway. If the exposure potential is estimated as moderate or major, appropriate mitigation measures are suggested. It should be noted that the classifications of exposure potential as minor, moderate and major are relative. These classifications show which entry pathway (spray drift, runoff) might predominantly contribute significantly to the pesticide pollution in a surveyed contaminated stream catchment and consequently where the most effort in risk mitigation should be undertaken. However, even if the exposure potential is estimated to be “minor” according the identification key, pesticide entry cannot be definitively excluded.

Using Table 2, the effectiveness, feasibility and acceptability of the proposed measures can be compared to determine which measure to implement. Highest management success in reducing pesticide entries in aquatic ecosystems can be achieved by combining several of the proposed measures. The guide was in a first instance designed to identify landscape-related mitigation measures. However, application-related measures were also included, as they are of great importance to reduce pesticide loss from the agricultural fields. If not used so far within the considered stream catchment, these measures can also be selected for implementation. An example illustrating the application of the

guide and selection of management measures for a typical situation in a field crop and a vineyard region can be found in the supplemental data.

*Table 2: Evaluation of risk mitigation measures to reduce pesticide entry via spray drift and runoff in surface waters according to their effectiveness, feasibility and acceptability.*

Risk mitigation measure		Effectiveness in reducing exposure via		Additional reduction of effects on the aquatic community	Feasibility	Acceptability
		Spray drift	Runoff			
Landscape- and immission related measures						
M1	Establishing or widening of vegetated riparian buffer strip	High	High <sup>a</sup>	-	Easy	High
M2	Management of riparian vegetation					
	- Planting hedges	High	-	-	Difficult	Low <sup>b</sup>
	- Increasing percentage of vegetated ground cover	-	Moderate to high	-	Easy	High
M3	Vegetated buffers located on concentrated flow paths and erosion rills	-	High	-	Easy	Moderate
M4	Avoidance of erosion rills discharging runoff into adjacent water bodies, e.g., by					
	- Increasing percentage of vegetated ground cover	-	High	-	Easy	High
	- Using retention systems	-	Moderate to high <sup>c</sup>	-	Difficult	Low <sup>b</sup>
M5	Vegetated retention ponds and ditches	-	Moderate to high <sup>c</sup>	-	Difficult	Low <sup>b</sup>
M6	Avoidance of field paths neighboring water bodies	-	High	-	Difficult	Moderate
M7	Grassed field paths	-	Moderate	-	Difficult	Moderate
M8	Grassing of ephemeral drainage ditches	-	Moderate	-	Difficult	Low to moderate
M9	Grassed waterways		Moderate		Easy	Low
M10	Switching the mowing date of low riparian vegetation	Moderate <sup>d</sup>	-	-	Easy	Moderate
M11	Emergent aquatic macrophytes	Moderate	-	Present	Easy	Low to moderate
M12	Management of water bodies (e.g., avoid removing macrophytes)	Moderate	-	Present	Easy	Low to moderate
Application- and emission related measures						
M13	Reduction of application rate	High	High	-	Easy	Low to moderate
M14	Shifting the application date dependent on weather forecast	-	Moderate to high <sup>c</sup>	-	Difficult	Moderate

Risk mitigation measure	Effectiveness in reducing exposure via		Additional reduction of effects on the aquatic community	Feasibility	Acceptability
	Spray drift	Runoff			
M15 Soil conservation measures	-	Moderate	-	Easy	High
M16 Grass vegetation between vine and fruit rows (cover crops)	-	Moderate	-	Easy	High
M17 No-spray zones	High	-	-	Easy	Low
M18 Spray drift reducing techniques	High	-	-	Easy	High

<sup>a</sup> Reduction efficiency is high provided the buffer strip meets the requirement of a high vegetation coverage and erosion rills are not present.

<sup>b</sup> If protection status is defined, acceptability is assumed to be medium.

<sup>c</sup> Efficiency is influenced by the adsorption coefficient and water dissipation time of the active ingredients.

<sup>d</sup> The mitigation measure is only relevant adjacent to field crops.

<sup>e</sup> Dependent on the persistence of the active ingredient.

Table 3: Key for identifying risk mitigation measures to reduce pesticide spray drift entry according to characteristics of landscape parameters.

Parameter	Spray drift exposure potential / number where to move on	Suggested measures
1 Riparian buffer strip width		
> 30% of buffers <sup>a</sup> with a widths of < 5 m in field crops and < 10 m <sup>b</sup> in permanent crops.	2	
≥ 70% of buffers <sup>a</sup> with widths of ≥ 5 m in field crops and ≥ 10 m <sup>b</sup> in permanent crops.	Minor	
2 Riparian vegetation present at the buffer strips with a width < 5 m in field crops and < 10 m in permanent crops		
Low riparian vegetation with or without single trees is present at > 30% of buffers <sup>a</sup> .	3	
High riparian vegetation (shrubberies, hedges) is present at ≥ 70% of buffers <sup>a</sup>	Minor	
3 Coverage of the water surface with emergent macrophytes		
> 30% of buffers with a width of < 5 m (in permanent crops < 10 m) neighboring water bodies with a coverage < 80% <sup>c</sup> .	Major	M1, M2, M10 <sup>d</sup> , M11, M12 M13, M17, M18
≥ 70% of buffers with a width of < 5 m (in permanent crops < 10 m) neighboring water bodies with a coverage ≥ 80% <sup>c</sup> .	Moderate	M1, M2, M10 <sup>d</sup> M13, M17, M18

<sup>a</sup> Left bank and right banks are considered.

<sup>b</sup> Because pesticide application for permanent crops can result in higher spray drift losses than application for field crops (Ganzelmeier et al. 1995; Rautmann et al. 2001), the percentage of riparian buffers with a width of less than 10 m for spray drift in permanent crops is relevant.

<sup>c</sup> The threshold of 80% was chosen according to Dabrowski et al. (2005), who found a 67% reduction of spray drift entry into water due to an 80% macrophyte coverage of the investigated water surface.

<sup>d</sup> Only in the case of field crops.

Table 4: Key for identifying risk mitigation measures to reduce pesticide runoff entry according to characteristics of landscape parameters.

Parameter	Runoff exposure potential / number which indicates where to move on	Suggested measures
1 Slope of the agricultural fields <sup>a</sup>		
<i>Average slope within the catchment &lt; 0.5%.</i>	Minor	
<i>Average slope within the catchment ≥ 0.5%.</i>	2	
2 Riparian buffer strip width		
<i>&gt; 30% of buffers<sup>b</sup> with widths of &lt; 5 m.</i>	3	
<i>≥ 70% of buffers<sup>b</sup> with widths of ≥ 5 m.</i>	4	
3 Concentrated flow paths (such as paved field paths associated with erosion rills, erosion rills, ephemeral drainage ditches)		
<i>...not present, and average slope within the catchment ≥ 0.5 and &lt; 2%.</i>	Moderate	M1, M5, M9 M13, M14, M15, M16
<i>...not present, and average slope within the catchment ≥ 2%.</i>	Major	M1, M5, M9 M13, M14, M15, M16
<i>...present.</i>	Major	M1, M3, M4, M5, M6, M7, M8, M9 M13, M14, M15, M16
4 Concentrated flow paths (such as paved field paths associated with erosion rills, erosion rills, ephemeral drainage ditches)		
<i>...not present at buffers with a width of ≥ 5 m.</i>	5	
<i>...present at buffers with a width of ≥ 5 m.</i>	Major	M3, M4, M5, M6, M7, M8, M9 M13, M14, M15, M16
5 Ground vegetation cover <sup>c</sup> of riparian buffer strips		
<i>≥ 70% of buffers with a ground vegetation cover of ≥ 40% and with a width of ≥ 5 m.</i>	Moderate	M2, M5, M9 M13, M14, M15, M16
<i>≥ 70% of buffers with a ground vegetation cover of ≥ 70% and with a width of ≥ 5 m.</i>	Minor	
<i>Other than described above.</i>	Major	M2, M5, M9 M13, M14, M15, M16

<sup>a</sup> Otto et al. (2012) showed that, on fields with very low slopes of less than 1%, runoff volumes are generally low. Therefore, 0.5% is set as a threshold, and minor risk is assumed below this value.

<sup>b</sup> Left and right banks are considered.

<sup>c</sup> Below a value of 70%, vegetated buffers cannot effectively reduce pesticide runoff (Ohliger and Schulz 2010). Consequently, a minor runoff exposure potential is assumed for a ground vegetation cover of ≥ 70%. A moderate runoff exposure potential is assumed for a ground vegetation cover of ≥ 40%.

## DESCRIPTION AND EVALUATION OF RISK MITIGATION MEASURES

Table 2 represents an overview of risk mitigation measures included in the present guide and an evaluation of their effectiveness in reducing pesticide entry via runoff and spray drift, their feasibility and their acceptability to farmers. The information regarding effectiveness is derived from current literature and roughly classified as “high”, “moderate” and “low/no” to provide an overview which measure are more or less efficient. Measures were classified as highly effective if, in the majority of



cases, a reduction of greater than 60% could be expected. Measures were classified as moderately effective if reduction between 20 and 60% were mainly reported in literature or in the case of a rare database or the presence of other limitations. Otherwise a low or no efficiency is assumed which is indicated by “-” in Table 2. Quantitative data on the feasibility and acceptability of mitigation measures are currently scarce in the literature; therefore, these two parameters were mainly estimated. The feasibility was classified according to the expected effort required for implementation as “easy” (comparatively low effort) or “difficult” (comparatively high effort). The acceptability to farmers was predicted based on possible adverse effects on agricultural practices that could result in yield losses, the possibility of compensation for these losses (e.g., under agri-environmental programs) and other concerns of farmers that were communicated to us during the development of the guide (detailed information regarding the classification is shown in the Supplemental Data, Table S1). The classifications of “low”, “moderate” and “high” acceptability should be understood as relative; that is, a “high acceptability” means higher acceptance compared to other measures.

A detailed description of mitigation measures included in Table 2 is presented in the following sections. For each mitigation measure the respective code (M1-M18) and the entry pathway which is aimed to be mitigated is given in brackets.

#### Landscape Related Mitigation Measures

##### *Establishing or Widening of Vegetated Riparian Buffer Strip (M1; Runoff/Spray Drift)*

This mitigation measure aims to reduce the risk for pesticide entry via runoff and spray drift arising from small distances between agricultural fields and neighboring water bodies (Table 3 and 4). The use of vegetated buffer strips to mitigate the risk of pesticide entry into aquatic ecosystems is recommended by several authors (FOCUS 2007b; Reichenberger et al. 2007; Schulz et al. 2009), and the effectiveness of this measure in reducing pesticide edge-of-field runoff has been reported repeatedly. A total of 24 original research articles can be found in the literature (references can be found in the Supplemental data), with 18 focusing exclusively on grassed buffer strips. Although the reported efficiencies in reducing the amount of pesticides transported in runoff varied greatly by study design (0-100%), most studies reported efficiencies greater than 60% (Reichenberger et al. 2007; Zhang et al. 2010).

The efficiency is generally greater for sediment-bound pesticides than for aqueous-phase pesticides, at least in the case of buffer widths greater than 8 m (Reichenberger et al. 2007). This observation is taken into account in the revised German runoff exposure model EXPOSIT. For weakly sorbed pesticides, the model assumes reduction efficiencies of 40%, 60% and 80% for densely vegetated buffer strips with widths of 5 m, 10 m and 20 m, respectively. For highly sorbed pesticides, efficiencies of 40%, 85% and 95%, respectively, are assumed (UBA 2011). These values were derived as the 90 percentiles of reduction efficiencies compiled from the literature by the FOCUS working group on landscape and mitigation factors (FOCUS 2007b). Based on these data, we recommend the

implementation of 10 m-wide densely vegetated riparian buffer strips in hot spot areas. Further widening of the buffer contributes comparatively less to the reduction efficiency, because the rate of increase declines as the buffer widens (Zhang et al. 2010). However, where the implementation of buffers with widths of 10 m might be difficult (e.g., in regions with highly fertile soils), at least 5 m-wide densely vegetated buffers should be established. Note, that the values mentioned above are only valid in the case of a dense vegetation ground cover (FOCUS 2007a) and if a laminar sheet flow of water through the buffer strip is provided (Bach et al. 1994).

In addition to reducing pesticide runoff entry, the widening of riparian buffer strips also prevents spray drift pesticide entry. Comprehensive studies reveal that with increasing distance, the amount of pesticide drift deposited into a water body decreases exponentially (Ganzelmeier et al. 1995; Rautmann et al. 2001). Five meters and 10 m-wide buffers adjacent to field crops provide 79% and 90% reduction in spray drift, respectively, compared to the exposure expected at a distance of 1 m (calculated based on basic drift values for one application by Rautmann et al. 2001). For application in permanent crops (fruit crops and vineyards), 5 m- and 10 m-wide buffers are expected to provide 32-55% and 60-85% reductions in spray drift compared to the exposure expected at a distance of 3 m (calculated based on basic drift values for one application by Rautmann et al. 2001). Based on these data, we recommend the implementation of 5 m-wide buffers in field crops and 10-m wide buffers in permanent crops (as fruit crops or vineyards) in hot spot areas. The presence of high riparian vegetation further promotes the ability of the buffer to efficiently reduce spray drift (see M2). In this case, a smaller buffer width (< 10 m) might be adequate.

In general, there are two different types of riparian buffer strips: temporary buffer strips, which are ploughed every year, and permanent buffers. The adherence of temporary buffer strips needs to be checked regularly, whereas controlling the existence of permanent strips requires less effort (e.g., remote sensing). In addition, permanent buffer strips can benefit ecosystems by providing new or connecting habitats (Lovell and Sullivan 2006). Temporary buffer strips have sparse ground vegetation cover in the early spring. Consequently, the runoff of herbicides, which are often applied at this time, can be problematic. Taking into account the fact that high riparian vegetation can only be established on permanent riparian buffer strips, permanent buffers are expected to be the most effective. However, the use of permanent buffers can lead to long-lasting losses in agricultural crop area, and the construction of these buffers requires more effort (i.e. feasibility is difficult) than that of temporary buffer strips. Nevertheless, if farmers are financially compensated for yield losses and provided that the implementation and maintenance of permanent buffers are supported by e.g., communes, the acceptability is assumed to be high for both types of buffer strips.

*Management of Riparian Vegetation (M2; Runoff/Spray Drift)*

Riparian buffer strip vegetation, i.e., the vegetation type (Table 3) and ground cover (Table 4), can be optimized with the aim to prevent pesticide entry via spray drift and runoff. For instance, planting high riparian vegetation (shrubs and trees) can efficiently reduce pesticide spray drift. Data from the literature support a pesticide drift reduction efficiency in the range of 75-95% (25<sup>th</sup> -75<sup>th</sup> percentile; median = 89%; n = 13) for high riparian vegetation (Davis et al. 1994; Walklate 2001; Richardson 2004; Wolf et al. 2004; Wenneker 2005; Lazzaro 2008; Vischetti 2008). Reduction values reported for high riparian vegetation adjacent to fields and permanent crops did not differ significantly according to the T-test (p = 0.89); therefore, these two groups were combined. Because reduction efficiencies are greatly influenced by vegetation height, Ucar and Hall (2001) recommend riparian vegetation 1.5-2 times higher than the crop height. Vegetation density is another important factor. Investigations of high riparian vegetation with sparse foliage adjacent to permanent crops showed that the reduction efficiency was on average 1.8 times lower (median = 50; n = 3) than in the full leaf stage (Richardson 2004; Wenneker 2005; Lazzaro 2008). However, because the current database is small, particularly for sparse vegetation, further research is needed.

The ability of riparian buffer strips to prevent pesticide runoff can be improved by increasing ground vegetation cover (e.g., by sowing grass). An effective reduction in pesticide runoff can only be achieved with a dense ground vegetation cover of more than 70% (Ohliger and Schulz 2010). Otherwise, reduction efficiencies will likely be considerably lower than those described for M1 (Krutz et al. 2005; Bereswill et al. 2012).

Sowing grass species to increase the ground vegetation cover of the riparian buffer strip is comparatively easy feasible. In contrast, planting high riparian vegetation requires greater effort, and implementation is consequently more difficult. Overall, appropriate buffer management can improve the efficiency in reducing pesticide entry into aquatic ecosystems, without requiring additional agricultural area. In this respect, these measures might be more acceptable than further widening the buffer strip. However, our experience suggests that farmers are concerned about the implementation of high riparian vegetation because this task may result in the shading of agricultural fields and the creation of new inherently protected habitats. Therefore, the level of acceptability of planting high riparian vegetation is most likely low. By contrast, increasing ground vegetation cover might be more readily accepted.

*Avoidance of Erosion Rills Discharging Runoff into Adjacent Water Bodies (M4; Runoff) and Vegetated Buffers Located on Concentrated Flow Path and Erosion Rills (M3; Runoff)*

A laminar sheet flow of surface edge-of-field runoff in adjacent riparian buffer strips is not always achieved in the field. Runoff is determined by topographic characteristics, and concentrated runoff can often reach neighboring water body via erosion rills (Schulz et al. 1998; Ohliger and Schulz 2010; Bereswill et al. 2012; Fig. 3 A and B;). Consequently, the ability of such riparian buffer strips to

mitigate pesticide runoff entry is considerably reduced (Dosskey et al. 2002; Bereswill et al. 2012). This entry via concentrated flow paths (Table 4) might be mitigated by M3 and M4.

Generally, erosion rills that discharge runoff directly into adjacent surface water bodies should be avoided, which can be achieved by increasing the ground vegetation cover on the buffer strip (M2), preventing the formation of rills during heavy rainfall. Another possibility is to discharge the pesticide runoff via the erosion rill into retention systems such as vegetated drainage ditches or retention ponds (M5). These systems can decrease pesticide loads before runoff enters an adjacent water body.

Another possibility is implementing a vegetated buffer zone located on preferential flow paths and erosion rills, as proposed in France (Lacas et al. 2005). Regions of erosion rill at edge-of-field or preferential flow paths are often areas with consistently higher soil moisture contents, which are prone to soil compaction and capping. With vegetated buffer zones prevent in these regions, soil compaction and capping can be prevented, and infiltration and sedimentation processes can take place. The ability of vegetated buffers on erosion rills to diminish pesticide runoff might be similar to the ability of vegetated riparian buffers (see M1).

Vegetated buffers on erosion rills are relatively easy to implement, but implementation can result in a loss in the agricultural crop area. Nevertheless, the level of acceptability of this measure was classified as moderate because the areas of preferential flow paths and erosion rills provide supposedly often lower yields (e.g., due to soil compaction) and are consequently of lesser interest to farmers.

#### *Vegetated Retention Ponds and Ditches (M5; Runoff)*

Vegetated retention ponds and ditches have great potential to reduce pesticide concentrations transported in runoff in general (Table 4). The reported reduction efficiencies varied greatly; however, for the most active ingredients efficiencies were greater than 70% (Schulz 2004; Stehle et al. 2011). The highest efficiencies are expected for active ingredients with high  $K_{OC}$  and low DT50 values (as is the case for many insecticides) (Stehle et al. 2011). In case of fungicides, lower reduction efficiencies might be provided as indicated by data derived within the EU life project ArtWet (presented in Stehle et al. 2011).

The reduction in pesticide levels achieved with these retention systems is attributed to a reduced flow velocity, increased sedimentation and the adsorption of pesticides by aquatic macrophytes. Moreover, dilution and degradation processes (hydrolysis, photolysis, microbial degradation) occur (Stehle et al. 2011). In particular, the density of aquatic macrophytes plays an important role in the reduction of pesticide levels (Moore et al. 2001; Moore et al. 2008). In addition, the hydraulic retention time of the systems, the adsorption coefficient ( $K_{OC}$ ) and the dissipation time of the respective active ingredients are important for the ability of these systems to reduce the amount of pesticides transported in runoff (Stehle et al. 2001). Vegetated retention ponds and ditches might also

reduce pesticide entry via drainage. However, because pesticides in drainage water are generally characterized by low  $K_{OC}$  values, the reduction efficiency might be lower than described above.

In addition to establishing new vegetated retention ponds or ditches (which requires high effort), the plant density or hydraulic retention time of existing retention systems can be optimized. This optimization process might be easier to implement and therefore have higher acceptability, as no additional space is required. However, vegetated retentions systems usually need less space per (sub)catchment than vegetated buffer strips. Therefore, the acceptability of altering existing systems or creating new systems was assumed to be moderate, provided that the protection status of newly created retention ponds and ditches is clearly defined. Otherwise, low acceptability is assumed.

*Avoidance of Field Paths Neighboring Water Bodies (M6; Runoff) and Grassed Field Paths (M7; Runoff)*

In vineyard-growing regions especially, drainage occurs via field path networks, which are often made of concrete (Altmayer et al. 2003; Bereswill et al. 2012; Supplemental data Figure S1, A). As in the case of non-vegetated ephemeral drainage ditches (M8), runoff is rapidly transported along these field paths with only minor reductions in the levels of pesticides, as was shown in a Mediterranean vineyard area by Louchart et al. (2001). Consequently, the ability of riparian buffer strips to mitigate pesticide runoff entry into aquatic ecosystems is limited. In these cases, effective reduction occurs only in the area directly adjacent to the field prior to runoff reaching the field path (Supplemental data Figure S1, A). In addition, pesticides that are deposited during the application process onto the field path (Supplemental data Figure S1, B) are remobilized by rainfall and transported into the water body (Altmayer et al. 2003). If field paths are grassed or completely avoided (at least those directly bordering surface water bodies), the occurrence of concentrated flow paths (Table 4) at buffers is prevented, and the effective filter width of the buffer increases. If field paths bordering surface water bodies are avoided and instead a dense vegetated buffer strip is established, efficiencies as described for M1 might be provided. Consequently the efficiency in reducing run-off pesticides is supposedly high. Grassed field paths might often coincide with highly compacted soil due to heavy machinery; therefore, their efficiency is assumed to be moderate.

In general, field paths provide farmers access to their fields. Therefore, the acceptability of reducing the field path density and avoiding field paths neighboring water bodies is most likely only moderate. Grassed field paths, however, require greater maintenance than concrete paths, which might affect their acceptability slightly. The feasibility of both measures might be difficult because removing concrete field paths requires a large amount of effort and is costly.

*Grassing of Ephemeral Drainage Ditches (M8; Runoff) and Creation of Grassed Waterways (M9; Runoff)*

Ephemeral drainage ditches typically rapidly discharge any surface runoff after rainfall from the agricultural fields into receiving water bodies. For this purpose, ephemeral drainage ditches are often made of concrete (Fig. 3 C) or vegetation and sediments are removed at regular intervals (Fig. 3 D). Consequently, these systems rapidly transport pesticide runoff as concentrated flows into water bodies without any noticeable reduction in pesticide levels (Gill et al. 2008). The risk arising from the entry via these concentrated flow paths is addressed by the grassing of ephemeral drainage ditches (Table 4). Grassed ephemeral drainage ditches provide a reduced runoff flow velocity and increased infiltration, sedimentation and adsorption for pesticides on the plant surface. Consequently, the amount of pesticides transported in the runoff water is reduced. Asmussen et al. (1977) and Rohde et al. (1980) found that a 24 m -ong grassed waterway reduced herbicide 2,4-D levels in runoff water by 69% ( $K_{OC} = 88.4$ ; PPDB 2009) and trifluralin levels ( $K_{OC} = 15800$ ; PPDB 2009) by 78-96%. As was found for vegetated riparian buffer strips (M1), reduction efficiencies are generally expected to be higher for highly sorbed ( $K_{OC} > 1000$ ) than for weakly sorbed pesticides ( $K_{OC} < 100$ ). Moreover, the ability of grassed ephemeral ditches to reduce the amounts of pesticides transported in runoff water is greatly influenced by the length of the ditch, the field path, and rainfall intensity. In the case of intense rainfall, the reduction efficiency might be minimal because of low sediment trapping and water infiltration; the reduction efficiency may be more substantial with less rainfall (USDA 2000).

The creation of grassed waterways within a sloped field might further contribute to the reduction of runoff entry in general (Table 4). Grassed waterways trap a certain amount of runoff, which slows transport along the waterway. Consequently, the amount and intensity of runoff that enters directly from the field into adjacent riparian buffer strips is reduced, increasing the efficiency of riparian buffers and preventing the occurrence of concentrated flow paths.

The grassing of ephemeral drainage ditches requires significant effort, particularly when concrete shells have to be removed. However, this measure has great potential for reducing pesticide entry into surface waters without requiring large additional areas otherwise used for crop growing. Nevertheless, it is important to ensure that vegetated ephemeral drainage ditches can actually transport water to fulfill their required agricultural function. Therefore, the acceptability of this measure might be low to moderate depending on the soil and rainfall characteristics of the agricultural region. Grassed waterways might be easily implemented (Reichenberger et al. 2007). However, implementation can lead to yield losses due to the loss of agricultural land; therefore, the level of acceptability might be low.

*Switching the Mowing Date of Low Riparian Vegetation (M10; Spray Drift)*

Low riparian vegetation has the potential to reduce pesticide spray drift by intercepting spray drift particles. Vegetation characteristics such as roughness (Koch et al. 2003) and height (Van de Zande et al. 2000) may influence the degree of interception. However, in Germany, low vegetation is often mowed in early summer (around June), before pesticide application season ended. Switching the mowing date to late summer or early autumn may prevent pesticide drift from entering surface water bodies.

Van de Zande et al. (2000) and Wolf et al. (2004) found drift reduction efficiencies of 50 to 80% for 0.5 to 1 m-high grass vegetation grown adjacent to field crops. Adjacent to permanent crops (i.e., apple trees), Van de Zande et al. (2001) found a reduction efficiency of 11% for a 1 m high artificial gaze net (density = 0.6). Because this database is small, further research in this field is required. Nevertheless, switching the mowing date of riparian vegetation adjacent to field crops may be an additional option for reducing pesticide drift entries. This measure is generally easy to implement; however, the acceptability is assumed to be moderate because farmers may prefer earlier mowing before grasses produce seeds to prevent the dispersal of weeds in neighboring fields.

*Emergent Aquatic Macrophytes (M11; Spray Drift) and Management of Water Bodies (M12; Spray Drift)*

Emergent aquatic macrophytes have the potential to reduce pesticide drift entry into aquatic ecosystems by shielding the water surface and intercepting spray droplets (Dabrowski et al. 2005). Dabrowski et al. (2005) found that coverages of 25%, 50% and 80% of the water surface with emergent plants reduced spray drift by 25%, 50% and 80%, respectively. In addition, reeds in a ditch reduced spray drift deposition by 56% (Van de Zande et al. 2001). Introducing aquatic macrophytes and appropriately managing of water bodies are measures aimed at increasing the coverage of water surface with emergent macrophytes to mitigate pesticide spray drift exposure (Table 3). However, intercepted pesticide droplets might also be washed into water bodies by subsequent rainfall. The actual amount of pesticides that finally reaches a water body depends mainly on the time between pesticide application and subsequent rainfall. As this period increases, more degradation processes can take place, and the expected pesticide reduction efficiency will increase. Additionally, the ability of aquatic macrophytes to enhance the degradation of pesticides in water bodies (Moore et al. 2008) can lead to a reduction in the deleterious effects of pesticides on aquatic macroinvertebrate communities.

These measures are relatively easy to implement. In particular, by partially leaving aquatic vegetation in a water body, not removing macrophytes or removing macrophytes less often (e.g., every 2<sup>nd</sup> or 3<sup>rd</sup> year instead of annually), a high macrophyte density might be established if the water body is not shadowed. Moreover, switching the mowing date of water body vegetation to late summer might contribute to a more dense covering of macrophytes on the water surface during the main pesticide application period. However, the acceptability of this measure is assumed to be low to moderate

because a high density of macrophytes might also lead to decreases in discharge, which is very important for rapid drainage in certain agricultural regions.

#### Application Related Mitigation Measures

##### *Reduction of Application Rate (M13; Runoff/Spray Drift)*

Reduction the amount of pesticides applied to agricultural fields generally reduces the pesticide transport via runoff and spray drift in aquatic ecosystems. The reduction efficiency is equivalent to the extent of the reduction of the application rate (FOCUS 2007a; Reichenberger et al. 2007). This measure can only be implemented within certain limits because the application rate has to be high enough to control the pest pressure. However, the chosen rate should not be higher than necessary (integrated pest management strategies). Farmers might be concerned about whether the chosen application rate is sufficient for pest control. Therefore, although a lower application rate might contribute to money savings (because a smaller amount of pesticides is needed), depending on the pest pressure, the acceptability of this measure was presumed to be low to moderate. The feasibility was classified as easy, because implementation does not require additional effort (provided that the chosen application rate is adequate for the pest pressure).

##### *Shifting the Application Date dependent on Rainfall Forecast (M14; Runoff)*

Because the time interval between pesticide application and subsequent rainfall is an important factor determining the amount of pesticide runoff (Schulz et al. 1998), shifting the application to an earlier or later date in accordance with rainfall forecasts could potentially mitigate pesticide runoff entry in aquatic ecosystems. The effectiveness is influenced by the dissipation time of pesticides and assumed to be higher for less persistent substances. With respect to implementing this measure, two aspects raise concern. Firstly, weather is not easy to forecast. In particular, in the summer when thunderstorm cells associated with intense rainfall occur at small-scales, it is difficult to forecast where rainfall might happen. Furthermore, a high pest pressure might not permit shifting of the application date. Therefore, the feasibility of this measure was classified as difficult. The acceptability of this measure is assumed to be moderate because minor yield losses might occur in accordance with pest pressure.

##### *Soil Conservation Measures (M15; Runoff) and Grass Vegetation between Vine and Fruit Rows (Cover Crops) (M16; Runoff)*

Soil conservation measures, such as conservation tillage (with reduced depth or intensity) and no-tillage systems are typically recommended to prevent soil erosion. Such measures also have the potential to reduce the loss of pesticide via runoff from agricultural fields (particularly of sediment-bound pesticides). By increasing the coverage of agricultural fields with organic residues, runoff slows, which can lead to lesser amounts of runoff due to higher infiltration, less soil erosion and,



consequently, a reduction of pesticide loss (Brunotte 2007). The use of conservation tillage and/or no-tillage systems was shown to reduce soil erosion by 74-86%, whereas herbicide output was reduced by approximately 36-74% (Rosner and Klik, 2005; Tebrügge and Düring, 1999). However, Tebrügge and Düring (1999) pointed out that in the case of a short time interval between application and subsequent intense rainfall, the downward movement of pesticides may increase. Furthermore, soil conservation measures stabilize soil aggregates; thus, soil compaction and capping are reduced (Tebrügge and Düring 1999), which is important for reducing the amount of runoff (by infiltration) and pesticide loss. If heavy subsoil compaction (e.g., plough pan) is present, mechanically loosening the followed by the planting of cover crops might be necessary (Brunotte 2007).

In general, the use of cover crops is typically recommended for soil conservation purposes and to mitigate soil erosion. As described for conservation and no-tillage systems, cover crops slow runoff resulting in higher infiltration for runoff water and less soil erosion (Hartwig and Ammon 2002). This measure might be particularly effective for reducing pesticide loss from agricultural fields if cover crops are maintained throughout the year, as is the case of grass vegetation between vine and fruit rows. In these cases, the increased vegetative ground cover of agricultural fields can result in higher amount of pesticides intercepted by plants during the application process. Consequently, the amount of pesticides transported in runoff is decreases (Probst et al. 2005). The reduction efficiency of perennial grass cover in permanent crops is assumed to be similar to the efficiency described for grassed waterways. Accordingly, the efficiency was classified as moderate.

Both measures (M15, M16) can be implemented with comparatively small effort; thus, the feasibility was classified as easy. The acceptability of soil conservation measures is likely to be high, because compensation for yield losses is possible with agri-environmental programs in Germany. In addition, the implementation of grass vegetation between vine and fruit rows might have a high acceptability, at least in regions with sufficient rainfall (Hartwig and Ammon 2002), where moisture competition is not a problem.

#### *No-Spray Zones (M17; Spray Drift) and Spray Drift Reducing Techniques (M18; Spray Drift)*

The efficiency of no-spray zones and the use of spray drift reducing techniques to reduce pesticide drift entry in aquatic ecosystems is well investigated (Ganzelmeier et al. 1995; Rautmann et al. 2001; Schmidt 2001; Reichenberger et al. 2007), and these measures are currently implemented in numerous EU-Member States (FOCUS 2007a). The spray drift reduction efficiencies correspond to the values described for the widening of riparian buffer strips (M1). With respect to spray drift reducing techniques, there is the possibility to modify and improve conventional sprayers (e.g. using drift reducing nozzles or air assistance) or use new developments (e.g. recycling sprayers) (Schmidt 2001). Spray drift can already be effectively mitigated by equipping conventional sprayers with drift reducing nozzles: reduction efficiencies up to more than 90% can be achieved (Koch et al. 2003; Schmidt 2001). Furthermore the use of new sprayer types such as recycling sprayers in permanent crops

provides effective drift reduction (> 90%) (Schmidt 1999). In Germany, drift reducing techniques are organized into 50%, 75% and 90% drift reduction classes and listed on the official list of loss reducing equipment (JKI 2013).

No-spray zones can be implemented without great effort and are therefore easy to implement; however, their acceptability is assumed to be low by Schulz et al. (2009), which might lead to problems in compliance with these regulations. In contrast, drift reducing techniques might have a high acceptability by farmers (because crop yield losses are not expected), and the measure seems to be easy to implement provided that appropriate spraying techniques are available for farmers.

## **OUTLOOK**

The developed guide represents a first proposal for ways of identifying appropriate mitigation measures to reduce pesticide entry into aquatic ecosystems on a catchment scale based on a landscape survey. In this respect the guide greatly contributes to fulfil the requirements by European regulatory frameworks. The guide was primarily presented to and discussed with representatives of the agricultural practice. However, an evaluation and further development of the guide after practical testing by users (e.g., farmers), preferably in different agricultural regions, are recommended. Moreover, the success of measures in reducing pesticide entry should be monitored after implementation within a managed stream catchment. This would allow to validate the hypotheses regarding effectiveness, feasibility and acceptability, presented in this guide based on current available data and experiences within the research project. New research findings, particularly those related to current gaps in data, should be continuously included in the guide. Moreover, the implementation of several of the proposed landscape-related mitigation measures, such as planting high riparian vegetation or the creation of vegetated retention ponds, have raised concerns among farmers that new inherently protected ecosystems might be created. This issue is important and must be addressed to successfully implement these measures. For this reason, clear regulations and definitions of the protection goals are required.

The guide presented in this article currently focuses exclusively on pesticides and aquatic ecosystems. With this respect the harmonization of these measures with the protection of terrestrial ecosystems and ecological asset “biodiversity” is pending and remains a further challenge.

## **ACKNOWLEDGMENTS**

This study is part of the research project “Risikominderungsmaßnahmen für Pflanzenschutzmitteleinträge in Gewässer”, which is funded by the Federal Office of Consumer Protection and Food Safety (BVL). We thank the advisory board “Naturhaushalt” of the BVL and the project advisory councils for supporting this project and providing expert advice on specific issues. Furthermore, we

thank Balthasar Smith, Carsten Brühl, Melanie Hahn and Juliane Schmitz and the anonymous reviewers for their helpful comments on earlier drafts of the guide and the manuscript.

## REFERENCES

- Altmayer B, Twertek M, Paetzold M, Laronche JS. 2003. Einträge von Pflanzenschutzmitteln in Gewässer - Situation im Weinbau und Gegenmaßnahmen. *Gesunde Pflanzen* 6: 161-168.
- Asmussen LE, White Jr. AW, Hauser EW, Sheridan JM. 1977. Reduction of 2,4-D load in surface runoff down a grassed waterway. *J Environ Qual* 6: 159-162.
- Bach M, Fabis J, Frede HG, Herzog I. 1994. Kartierung der potentiellen Filterfunktion von Uferstreifen. 1. Teil: Methodik und Kartierung. *Z f Kulturtechnik und Landentwicklung* 35: 148-154.
- Bach M, Huber A, Frede HG. 2001. Modeling pesticide losses from diffuse sources in Germany. *Water Sci Technol* 44: 189-196.
- Bereswill R, Burkhard G, Streloke M, Schulz R. 2012. Entry and toxicity of organic pesticides and copper in vineyard streams: Erosion rills jeopardise the efficiency of riparian buffer strips. *Agric Ecosyst Environ* 146: 81-92.
- Bereswill R, Streloke M, Schulz R. 2013. Current-use pesticides in stream water and suspended particles following runoff: exposure, effects, and mitigation requirements. *Environ Toxicol Chem* 32: 1254–1263.
- Brunotte J. 2007. Konservierende Bodenbearbeitung als Beitrag zur Minderung von Bodenschadverdichtungen, Bodenerosion, Run off und Mykotoxinbildung im Getreide. *Landbauforschung Völknerode, FAL Agricultural Research Sonderheft* 305.
- [BVL] Federal Office of Consumer Protection and Food Safety. 2012. Folienserie „Pflanzenschutz und Naturhaushalt – Was man darüber wissen sollte“. [cited 2013 February 8]. Available from: [http://www.folienserie.agroscience.de/ \(02/2013\)](http://www.folienserie.agroscience.de/ (02/2013)).
- Dabrowski JM, Bollen A, Bennet ER, Schulz R. 2005. Pesticide interception by emergent aquatic macrophytes: Potential to mitigate spray-drift input in agricultural streams. *Agric Ecosyst Environ* 111: 340-348.
- Davis BNK, Brown MJ, Frost AJ, Yates TJ, Plant RA. 1994. Effects of hedges on spray deposition and on the biological impact of pesticide spray drift. *Ecotox Environ Safe* 27: 281-293.
- Dosskey MG, Helmers MJ, Eisenhauer DE, Franti TG, Hoagland KD. 2002. Assessment of concentrated flow through riparian buffers. *J Soil Water Conserv* 57: 336-342.
- European Commission. 2009a. Regulation No. 1107/2009 of the European Parliament and of the Council of 21 October 2009 concerning the placing of plant protection products on the market and repealing Council Directives 79/117/EEC and 91/414/EEC.
- European Commission. 2009b. Directive 2009/128/EC of the European Parliament and of the Council of 21 October 2009 establishing a framework for Community action to achieve the sustainable use of pesticides.
- [FOCUS] Forum for co-ordination of pesticide fate models and their use. 2007a. Landscape and mitigation factors in aquatic risk assessment. Volume 1. Extended summary and recommendations. Report of the FOCUS working group on landscape and mitigation factors in ecological risk assessment, EC Document Reference SANCO/10422/2005 v2.0.
- [FOCUS] Forum for co-ordination of pesticide fate models and their use 2007b. Landscape and mitigation factors in aquatic risk assessment. Volume 2. Detailed technical reviews. Report of the FOCUS working group on landscape and mitigation factors in ecological risk assessment, EC Document Reference SANCO/10422/2005 v2.0.
- Ganzelmeier H, Rautmann D, Spangenberg R, Streloke M, Herrmann M, Wenzelburger H-J, Walter H-F. 1995. Studies of the spray drift of plant protection products. Berlin, Mitteilungen aus der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Blackwell Scientific Publisher.

- Gill SL, Spurlock FC, Goh KS, Ganapathy C. 2008. Vegetated ditches as a management practice in irrigated alfalfa. *Environ Monit Assess* 144: 261–267.
- Hart K, Little J. 2012. Environmental approach of the CAP legislative proposal. *International Agricultural Policy* 1: 19-30.
- Hartwig NL, Ammon HU. 2002. Cover crops and living mulches. *Weed Sci* 50:688-699.
- [JKI] Julius Kühn Institut. 2013. Offizielles Verzeichnis verlustmindernder Geräte 05 Juli 2013. [Internet]. [cited 2013 september 10]. Available from: [http://www.jki.bund.de/no\\_cache/de/startseite/institute/anwendungstechnik/geraetelisten/verlustmindernde-pflanzenschutzgeraete.html](http://www.jki.bund.de/no_cache/de/startseite/institute/anwendungstechnik/geraetelisten/verlustmindernde-pflanzenschutzgeraete.html)
- Koch H, Weisser P, Landfried M. 2003. Effect of drift potential on drift exposure in terrestrial habitats. *Nachrbl Dtsch Pflanzenschutzd* 55: 181-188.
- Krutz LJ, Senseman MC, Zablotowicz RM, Matocha A. 2005. Reducing herbicide runoff from agricultural fields with vegetative filter strips: a review. *Weed Sci* 53: 353-367.
- Lacas J-G, Voltz M, Gouy V, Carluer N, Gril JJ. 2005. Using grassed strips to limit pesticide transfer to surface water: a review. *Agron Sustain Dev* 25: 253-266.
- Lazzaro L, Otto S, Zanin G. 2008. Role of hedgerows in intercepting spray drift: Evaluation and modelling of the effects. *Agric Ecosyst Environ* 123: 317-327.
- Liess M, Von der Ohe PC. 2005. Analyzing effects of pesticides on invertebrate communities in streams. *Environ Toxicol Chem* 24: 954-965.
- Louchart X, Voltz M, Andriex P, Moussa R. 2001. Herbicide transport to surface waters at field and watershed scales in a mediterranean vineyard area. *J Environ Qual* 30: 982-991.
- Lovell ST, Sullivan WC. 2006. Environmental benefits of conservation buffers in the United States: Evidence, promise, and open questions. *Agric Ecosyst Environ* 112: 249-260.
- Moore MT, Bennett ER, Cooper CM, Smith S, Shields FD, Milam CD, Farris JL 2001. Transport and fate of atrazine and lambda-cyhalothrin in an agricultural drainage ditch in the Mississippi Delta, USA. *Agric Ecosyst Environ* 87: 309-314.
- Moore MT, Denton DL, Cooper CM, Wrysinski J, Miller JL, Reece K, Crane D, Robins P. 2008. Mitigation assessment of vegetated drainage ditches for collecting irrigation runoff in California. *J Environ Qual* 37: 486-493.
- Ohliger R, Schulz R. 2010. Water body and riparian buffer strip characteristics in a vineyard area to support aquatic pesticide exposure assessment. *Sci Total Environ* 48: 5405-5413.
- Osterburg, B, Runge, T (2007). Maßnahmen zur Reduzierung von Stickstoffeinträgen in Gewässer - eine wasserschutzorientierte Landwirtschaft zur Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie. *Landbauforschung Völkenrode, FAL Agricultural Research Sonderheft* 307. [cited 2013 April 2]. Available from: [http://literatur.vti.bund.de/digbib\\_extern/bitv/zi042939.pdf](http://literatur.vti.bund.de/digbib_extern/bitv/zi042939.pdf).
- Otto S, Cardinali A, Marotta E, Paradisi C, Zanin G 2012. Effect of vegetative filter strips on herbicide runoff under various types of rainfall. *Chemosphere* 88: 113-119.
- PPDB, 2009. The Pesticide Properties Database (PPDB) developed by the Agriculture & Environment Research Unit (AERU). University of Hertfordshire, funded by UK national sources and the EU-funded FOOTPRINT project (FP6-SSP-022704) [Internet]. [cited 2013 April 2] Available from: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/>.
- Probst M, Berenzen N, Lentzen-Godding A, Schulz R (2005). Scenario-based simulation of runoff-related pesticide entries into small streams on a landscape level. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 62: 145-159.
- Rautmann D, Strelake M, Winkler R. 2001. New basic drift values in the authorization procedure for plant protection products. Workshop on risk assessment and risk mitigation measures (WORMM), 27.-29. September 1999. *Mitteilungen aus der biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft* 383: 133-141.
- Reichenberger S, Bach M, Skitschak A, Frede HG. 2007. Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground- and surface water and their effectiveness; A review. *Sci Total Environ* 384: 1-35.

- Richardson GM, Walklate PJ, Baker DE. 2004. Spray drift from apple orchards with deciduous windbreaks. *Aspects Appl Biol* 66: 201-208.
- Rohde WA, Asmussen LE, Hauser EW, Wauchope RD, Allison HD. 1980. Trifluralin movement in runoff from a small agricultural watershed. *J Environ Qual* 9: 37-42.
- Rosner J, Klik A. 2005. Konservierende Bodenbearbeitungssysteme. Boden-, Nährstoff- und Pestizidabträge in trockenen und mäßig feuchten Lagen Österreichs. *Gesunde Pflanzen* 57: 179-186.
- Schäfer RB, Caquet T, Siimes K, Mueller R, Lagadic L, Liess M. 2007. Effects of pesticides on community structure and ecosystem functions in agricultural streams of three biogeographical regions in Europe. *Sci Total Environ* 382: 272-285.
- Schmidt K. 2001. Current state of the development of drift reducing technique in Germany. *Mitteilungen aus der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft* 383: 122-129.
- Schriever CA, Ball MH, Holmes C, Maund S, Liess M. 2007. Agricultural intensity and landscape structure: Influences on the macroinvertebrate assemblages of small streams in northern Germany. *Environ Toxicol Chem* 26: 346-357.
- Schulz R. 2001. Comparison of spraydrift- and runoff-related input of azinphos-methyl and endosulfan from fruit orchards into the Lourens River, South Africa. *Chemosphere* 45: 543-551.
- Schulz R. 2004. Field studies on exposure, effects, and risk mitigation of aquatic nonpoint-source insecticide pollution: a review. *J Environ Qual* 33: 419-448.
- Schulz R, Hausschild M, Ebeling M, Nanko-Drees J, Wogram J, Liess M. 1998. A qualitative field method for monitoring pesticides in the edge-of-field runoff. *Chemosphere* 36: 3071-3082.
- Schulz R, Liess M. 1999. A field study of the effects of agriculturally derived insecticide input on stream macroinvertebrate dynamics. *Aquat Toxicol* 46: 155-176.
- Schulz R, Stehle S, Elsaesser D, Matezki S, Müller A, Neumann M, Ohliger R, Wogram J, Zenker K. 2009. Geodata-based probabilistic risk assessment and management of pesticides in Germany: A conceptual framework. *Integrated Environ Assess Manag* 5: 69-79.
- Stahlschmidt P, Paetzold A, Ressler L, Schulz R, Bruehl CA. 2012. Constructed wetlands support bats in agricultural landscapes. *Basic Appl Ecol*, 13: 196-203.
- Stehle S, Elsaesser D, Gregoire C, Imfeld G, Niehaus E, Passeport E, Payraudeau S, Schäfer RB, Tournebize J, Schulz R. 2011. Pesticide Risk Mitigation by Vegetated Treatment Systems: A Meta-Analysis. *J Environ Qual* 40: 1068-1080.
- Tebrügge F, Düring RA. 1999. Reducing tillage intensity – a review of results from a long-term study in Germany. *Soil Tillage Res* 53: 15-28.
- [UBA] Umweltbundesamt. 2011. EXPOSIT 3.0 (beta-Version vom 08.02.2011) [Internet]. [cited 2013 February 9] Available from: [http://www.bvl.bund.de/DE/04\\_Pflanzenschutzmittel/03\\_Antragsteller/04\\_Zulassungsverfahren/07\\_Naturhaushalt/psm\\_naturhaush\\_node.html](http://www.bvl.bund.de/DE/04_Pflanzenschutzmittel/03_Antragsteller/04_Zulassungsverfahren/07_Naturhaushalt/psm_naturhaush_node.html).
- Ucar T, Hall FR. 2001. Windbreaks as a pesticide drift mitigation strategy: A review. *Pest Manag Sci* 57: 663-675.
- USDA. 2000. Conservation Buffers to Reduce Pesticide Losses [Internet]. [cited 2013 April 2]. Available from: <http://www.in.nrcs.usda.gov/technical/agronomy/newconbuf.pdf>.
- Van de Zande JC, Heijne B, Wenneker M. 2001. Driftreductie bij bespuitingen in de fruitteelt (stand van zaken december 2001). IMAG Report 2001-19.
- Van de Zande JC, Michielsen JMGP, Stallinga H, de Jong A. 2000. The effect of windbreak height and air assistance on exposure of surface water via spray drift. *The BCPC Conference - Pests & Diseases*.
- Vianello M, Vischetti C, Scarponi L, Zanin G. 2005. Herbicide losses in runoff events from a field with a low slope: Role of a vegetative filter strip. *Chemosphere* 61: 717-725.
- Vischetti C, Cardinali A, Monaci E, Nicelli M, Ferrari F, Trevisan M, Capri E. 2008. Measures to reduce pesticide spray drift in a small aquatic ecosystem in vineyard estate. *Sci Total Environ* 389: 497-502.

Walklate PJ. 2001. Drift reduction by vegetation. *Mitteilungen aus der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft* 383: 108-114.

Wenneker M, Heijne B, Van de Zande JC. 2005. Effect of natural windbreaks on drift reduction in orchard spraying. *Comm Applied Biol Sci* 70: 961-970.

Wolf TM, Caldwell BC, Pederson JL, Cessna AJ. 2004. Interaction of riparian vegetation and nozzle type for drift deposit reduction. *Aspect Appl Biol* 71: 183-190.

Zhang XY, Liu XM, Zhang MH, Dahlgren RA, Eitzel M. 2010. A Review of Vegetated Buffers and a Meta-analysis of Their Mitigation Efficacy in Reducing Nonpoint Source Pollution. *J Environ Qual* 39: 76-84.

Risk mitigation measures for diffuse pesticide entry into aquatic ecosystems: proposal of a guide to  
identify appropriate measures on a catchment scale

Renja Bereswill\*†, Martin Streloke ‡, Ralf Schulz†

† Institute for Environmental Sciences, University Koblenz-Landau, Landau, Germany

‡ Federal Office of Consumer Protection and Food Safety, Braunschweig, Germany

---

#### SUPPLEMENTAL DATA

(Table S1, List of references, Figure S1, Examples)

**Table S1: Adverse effects of risk mitigation measures on the agricultural practice and expected acceptability by farmers.**

Risk mitigation measure	Adverse effects resulting in yield losses			Other concerns	Compensation of yield losses (e.g. under agri-environment programs)	Acceptability
	Loss of agricultural crop area	Adverse effects on crop growing				
<b>M1</b> Establishing or widening of vegetated riparian buffer strip	Yes	No		-	Possible	High
<b>M2</b> Management of riparian vegetation						
- Planting hedges	No	Minor effects (by shading)		Concerns about protection status	-	Low <sup>a</sup>
- Increasing percentage of vegetated ground cover	No	No		-	-	High
<b>M3</b> Vegetated buffers located on concentrated flow paths and erosion rills	Yes, but supposedly lower yield land	No		Rectangular shape of fields is modified, complicating agricultural practice with machines.	-	Moderate
<b>M4</b> Avoidance of erosion rills discharging runoff into adjacent water bodies						
- Increasing percentage of vegetated ground cover	No	No		-	-	High
- Using retention systems	Yes, but less than M1	No		Concerns about protection status	-	Low <sup>a</sup>
<b>M5</b> Vegetated retention ponds and ditches	Yes, but less than M1	No		Concerns about protection status	-	Low <sup>a</sup>
<b>M6</b> Avoidance of field paths neighboring water bodies	No	No		Impairment of field accessibility	-	Moderate
<b>M7</b> Grassed field paths	No	No		Higher maintenance effort than concrete field paths and less robust.	-	Moderate



**Table S1 Continuation: Adverse effects of risk mitigation measures on the agricultural practice and expected acceptance by farmers.**

Risk mitigation measure	Adverse effects resulting in yield losses			Other concerns	Compensation of yield losses (e.g. under agri-environment programs)	Acceptability
	Loss of agricultural land	Adverse effects on crop growing	Loss of agricultural land			
<b>M8</b> Grassing of ephemeral drainage ditches	No	Minor to major effects due to slowed runoff discharge (depends on situation)	No	-	-	Low to moderate
<b>M9</b> Grassed waterways	Yes	No	Yes	-	-	Low
<b>M10</b> Switching the mowing date of low riparian vegetation	No	Minor effects (by increasing weed dispersal)	No	-	-	Moderate
<b>M11</b> Emergent aquatic macrophytes	No	Minor to major effects due to slowed runoff discharge (depends on situation)	No	-	-	Low to moderate
<b>M12</b> Management of water bodies (e.g. avoid removing of macrophytes)	No	Minor to major effects due to slowed runoff discharge (depends on situation)	No	-	-	Low to moderate
<b>M13</b> Reduction of application rate	No	Depends on pest pressure	No	-	-	Low to moderate
<b>M14</b> Switching the application date dependent on rainfall forecast	No	Depends on pest pressure	No	-	-	Moderate

**Table S1 Continuation: Adverse effects of risk mitigation measures on the agricultural practice and expected acceptance by farmers.**

Risk mitigation measure	Adverse effects resulting in yield losses			Other concerns	Compensation of yield losses (e.g. under agri-environment programs)	Acceptability
	Loss of agricultural land	Adverse effects on crop growing	Depends on rainfall conditions in the respective region			
<b>M15</b> Soil conservation measures	No	Depends on rainfall conditions in the respective region	-	-	Possible	High
<b>M16</b> Grass vegetation between vine and fruit rows (cover crops)	No	No (at least in regions with sufficient rainfall)	-	-	-	High
<b>M17</b> No-spray zones	No	Yes	-	-	-	Low
<b>M18</b> Spray drift reducing techniques	No	No	-	-	-	High

<sup>a</sup> If protection status is defined, acceptance is assumed to be moderate.

**General classification scheme:**

Major effects resulting in yield losses: Low acceptability

Minor effects resulting in yield losses & other points of concern: Low acceptability

Minor effects resulting in yield losses: Moderate acceptability

No effects resulting in yield losses, but other points of concern: Moderate acceptability

No effects resulting in yield losses & no other points of concern: High acceptability

Effects resulting in yield losses, but compensation possibilities: High acceptability

**List of references:**

**Original research articles focusing on vegetated buffer strips and their effectiveness in reducing pesticide edge-of-field runoff**

Arora K, Mickelson SK, Baker JL. 2003. Effectiveness of vegetated buffer strips in reducing pesticide transport in simulated runoff. *T ASAE* 46: 635-644.

Arora K, Mickelson SK, Baker JL, Tierney DP, Peters CJ. 1996. Herbicide retention by vegetative buffer strips from runoff under natural rainfall. *T ASAE* 39: 2155-2162.

Boyd PM, Baker JL, Mickelson SK, Ahmed SI. 2003. Pesticide transport with surface runoff and subsurface drainage through a vegetative filter strip. *T ASAE* 46: 675-684.

Cole JT, Baird JH, Basta NT, Hunke RL, Storm DE, Johnson GV, Payton ME, Smolen MD, Martin DL, Cole JC. 1997. Influence of buffers on pesticide and nutrient runoff from bermudagrass turf. *J Environ Qual* 26: 1589-1598.

Dunn AM, Julien G, Ernst WR, Cook A, Doe KG, Jackman PM. 2011. Evaluation of buffer zone effectiveness in mitigating the risks associated with agricultural runoff in Prince Edward Island. *Sci Total Environ* 409: 868-882.

Frede H-G, Fabis J, Bach M. 1994. Nährstoff- und Sedimentretention in Uferstreifen des Mittelgebirgsraumes. *Z f Kulturtechnik und Landentwicklung* 35: 165-173.

Klöppel H, Kördel W, Stein B. 1997. Herbicide transport by surface runoff and herbicide retention in a filter strip - rainfall and runoff simulation studies. *Chemosphere* 35: 129-141.

Krutz LJ, Senseman MC, Dozier MC, Hoffmann DW, Tierney DP. 2003. Infiltration and Adsorption of Dissolved Atrazine and Atrazine Metabolites in Buffalograss Filter Strips. *J Environ Qual* 32: 2319-2324.

Lacas J-G, Carluer N, Voltz M. 2012. Efficiency of a grass buffer strip for limiting diuron losses from an uphill vineyard towards surface and subsurface waters. *Pedosphere* 22: 580-592.

Lowrance R, Vellidis G, Wauchope RD, Gay P, Bosch DD. 1997. Herbicide transport in a managed riparian forest buffer system. *T ASAE* 40: 1047-1057.

Mersie W, Seybold C, McNamee C, Lawson M. 2003. Abating endosulfan from runoff using vegetative filter strips: the importance of plant species and flow rate. *Agric Ecosyst Environ* 97: 215-223.

Mersie W, Seybold CA, McNamee C, Huang J. 1999. Effectiveness of switchgrass filter strips in removing dissolved atrazine and metolachlor from runoff. *J Environ Qual* 28: 816-821.

Otto S, Cardinali A, Marotta E, Paradisi C, Zanin G. 2012. Effect of vegetative filter strips on herbicide runoff under various types of rainfall. *Chemosphere* 88: 113-119.

- Otto S, Vianello M, Infantino A, Zanin G, Di Guardo A. 2008. Effect of a full-grown vegetative filter strip on herbicide runoff: Maintaining of filter capacity over time. *Chemosphere* 71: 74-82.
- Patty L, Benoît R, Gril JJ. 1997. The use of grassed buffer strips to remove pesticides, nitrate and soluble phosphorus compounds from runoff water. *Pest Sci* 49: 243-251.
- Pätzold S, Klein C, Brummer G. 2007. Run-off transport of herbicides during natural and simulated rainfall and its reduction by vegetated filter strips. *Soil Use Manage* 23: 294-305.
- Popov VH, Cornish PS, Sun H. 2006. Vegetated biofilters: The relative importance of infiltration and adsorption in reducing loads of water-soluble herbicides in agricultural runoff. *Agric Ecosyst Environ* 114: 351-359.
- Rankins A, Shaw DR, Douglas J. 2005. Response of perennial grasses potentially used as filter strips to selected postemergence herbicides. *Weed Technol* 19: 73-77.
- Schmitt TJ, Dosskey MG, Hoagland KD. 1999. Filter strip performance and processes for different vegetation, widths, and contaminants. *J Environ Qual* 28: 1479-1489.
- Spatz R, Walker F, Hurle K. 1997. Effect of grass buffer strips on pesticide runoff under simulated rainfall. *Meded Fac Landbouwkd Toegep Biolo Wet Univ Gent* 62: 799-806.
- Syversen N, Bechmann M. 2004. Vegetative buffer zones as pesticide filters for simulated surface runoff. *Ecol Eng* 22: 175-184.
- Tingle CH, Shaw DR, Boyette M, Murphy GP. 1998. Metolachlor and metribuzin losses in runoff as affected by width of vegetative filter strips. *Weed Sci* 46: 475-479.
- Vellidis G, Lowrance R, Gay P, Wauchope RD. 2002. Herbicide transport in a restored riparian forest buffer system. *T ASAE* 45: 89-97.
- Vianello M, Vischetti C, Scarponi L, Zanin G. 2005. Herbicide losses in runoff events from a field with a low slope: Role of a vegetative filter strip. *Chemosphere* 61: 717-725.
- Webster EP, Shaw DR. 1996. Impact of vegetative filter strips on herbicide loss in runoff from soybean (*Glycine max*). *Weed Sci* 44: 662-671.

**Figure S1: In the presence of a field path, an effective reduction of pesticide runoff occurs only within the first meter of the buffer strip before the runoff reaches the field path (A). In addition pesticides that are deposited during the application process onto the field path are remobilized by rainfall events and may be transported into the adjacent water body (B).**

A



B



**Examples:**

The following examples illustrate the application of the guide and the selection of appropriate management measures for a typical situation in a field crop and a permanent crop (vineyard growing) region.

Example 1: Field crop region

Field situation:

A stream within intensively used agriculture was identified as being pesticide polluted based on a regional modeling approach. Appropriate risk mitigation measures shall be implemented to mitigate pesticide entry and to protect the aquatic community. The field survey carried out in the stream catchment resulted in the following characteristics:

- Slope of fields within the stream catchment: approximately 1%.
- More than 70% of buffers were smaller than 5 m.
- Low riparian vegetation predominantly present at riparian buffers, high riparian vegetation is present at approximately 10% of buffer strips.
- Coverage of the water body with emergent aquatic macrophytes varied predominantly between 20-60%.
- Erosion rills present.
- Ephemeral drainage ditch present.

Figure 1 visualizes the situation in the field:

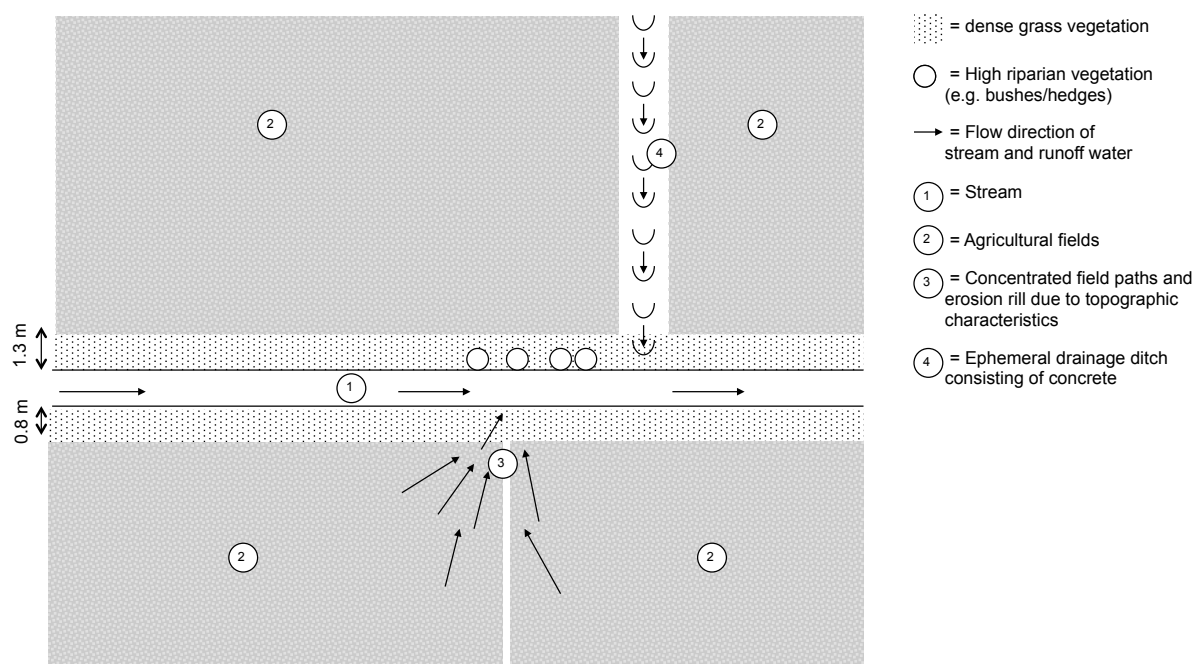


Figure 1: Situation in the field within the catchment of a contaminated stream adjacent to field crops (not to scale).

Identification key and proposed risk mitigation measures:

According to the identification key presented in Table 3 in the article, spray drift exposure potential is major in the surveyed stream catchment, because

- (i) > 30% of buffers have a width < 5 m, and
- (ii) low riparian vegetation with or without single trees is present at > 30% of buffer strips, and
- (iii) > 30% of narrow buffers (with a width < 5 m) neighbor water bodies with an emergent macrophytes coverage of < 80%.

Suggested measures were: **M1 (widening of riparian buffer strip)**, **M2 (management of riparian vegetation, i.e. planting hedges)**, M10 (switching the mowing date of low riparian vegetation), M11/M12 (Emergent aquatic macrophytes/management of water body maintenance), M13 (reduction of application rate), M17 (no spray zones), M18 (spray drift reducing technique).

According to the identification key presented in Table 4 in the article, runoff exposure potential is major in the surveyed stream catchment, because

- (i) average slope within the catchment  $\geq 0.5\%$
- (ii)  $\geq 70\%$  of buffers have a width < 5 m, and
- (iii) concentrated flow paths (such as paved field paths associated with erosion rills, erosion rills, ephemeral drainage ditches) present.

Suggested measures were: **M1 (widening of vegetated riparian buffer strip)**, **M3 (vegetated buffers located on concentrated flow paths and erosion rills)**, M4 (avoidance of erosion rills), M5 (vegetated retention ponds/ditches), M6/M7 (avoidance of field paths/grassed field paths), **M8 (grassing of ephemeral drainage ditches)**, M9 (grassed waterway), M13 (reduction of application rate), M14 (shifting the application date), **M15 (soil conservation measures)**

Implemented mitigation measures:

Implemented mitigation measures are highlighted in bold in the section above and visualized in Figure 2. To mitigate both pesticide runoff and spray drift entry riparian buffer strips were widened and a dense ground vegetation cover was established. As the acceptability in this region for implementing wide buffer strips was low, a 5 m wide buffer was established at the right bank (as recommended for spray drift entries and as recommended minimum width to mitigate runoff). At the left bank, a 3 m wide riparian buffer was established, however high riparian vegetation was planted to further mitigate spray drift entries. To further mitigate pesticide runoff entry into the stream, it was decided to introduce the use of soil conservation measures. Farmers have not used soil conservation measures within the catchment, so far. Moreover, the ephemeral drainage ditch was grassed. In the sections where concentrated flow and erosion rills occur, a densely vegetated buffer was established. This measure was chosen and accepted by farmers, because this field sections anyway provided lower yields due to high soil moisture and soil compaction.

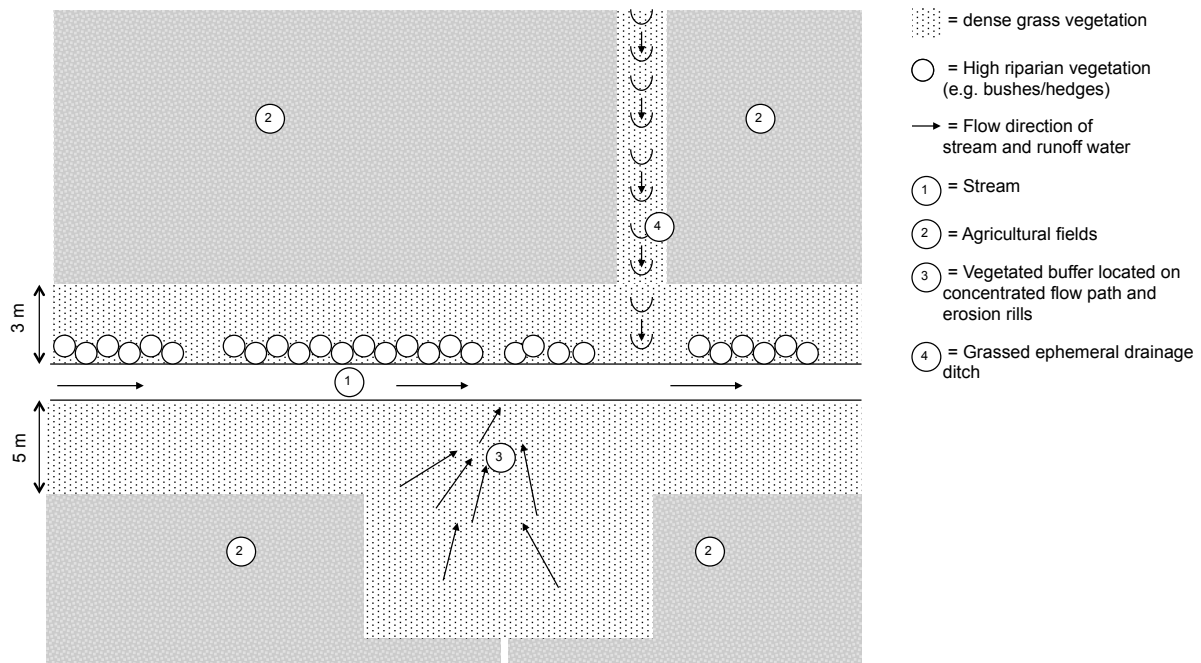


Figure 2: Implemented mitigation measures at the pesticide contaminated stream catchment (field crop region) (not to scale).

In addition to the pesticide reducing effect, implemented mitigation measures provide further positive effects, e.g.:

- Creation of further biotopes (grass/flower vegetation, hedges) for plants and animals
- Hedges serve as windbreaks
- Grass/flower vegetation promotes the occurrence of insects
- Mulching prevents soil compaction and thus preserves soil functions
- Attractive and more diverse landscape appearance.

#### Example 2: Vineyard growing region

##### Field situation:

A routine pesticide monitoring showed that a stream draining a vineyard area received high pesticide entries. Appropriate risk mitigation measures shall be implemented to mitigate pesticide pollution. The field survey carried out in the stream catchment resulted in the following characteristics:

- Slope in the stream catchment of vineyard fields: approximately 2%
- Riparian buffer width varied predominantly between 5 and 10 m, i.e. more than 70% of buffers were wider than 5 m but smaller than 10 m.
- High riparian vegetation is at approximately 40% of buffers present. Riparian buffers are dominated by low riparian vegetation (dense vegetation cover).
- Coverage of the water body with emergent aquatic macrophyte was negligible (< 20% of water surface)



- Field paths with associated artificial erosion rills present.
- Ephemeral drainage ditch present.

Figure 3 visualizes the situation in the field (not to scale).

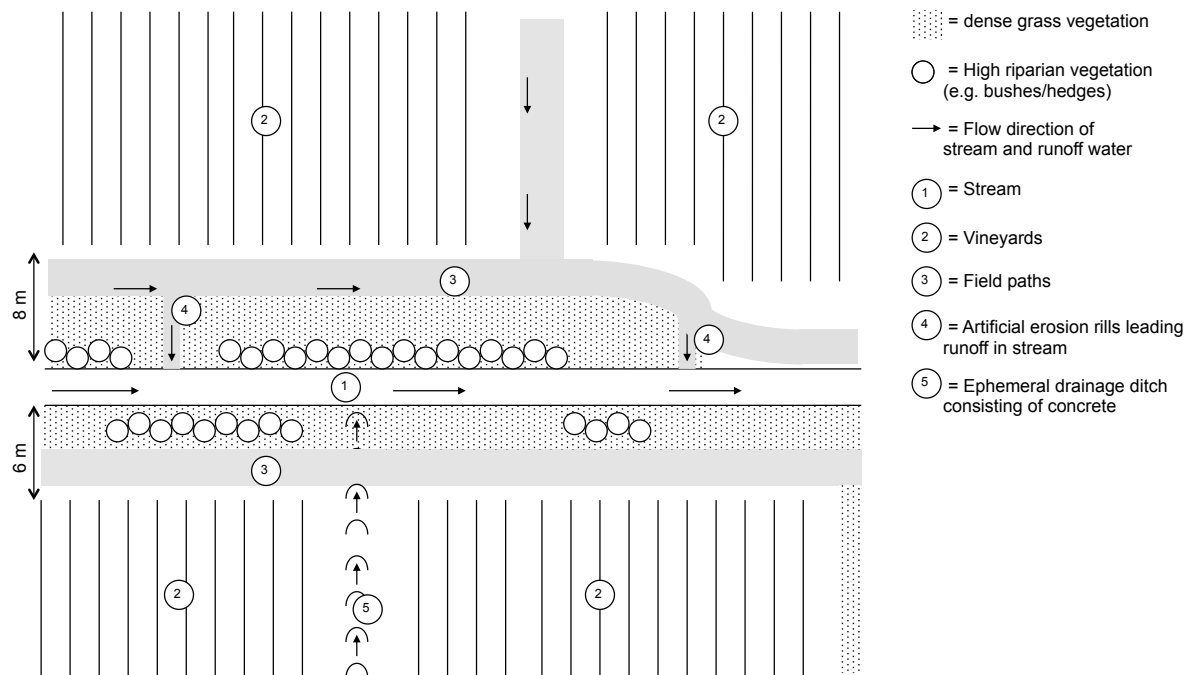


Figure 3: Situation in the field within the catchment of a contaminated stream adjacent to vineyards (not to scale).

#### Identification key and proposed risk mitigation measures:

According to the identification key presented in Table 3 in the article, spray drift exposure potential is major in the surveyed stream catchment, because

- > 30% of buffers have a width < 10 m (permanent crops), and
- low riparian vegetation with or without single trees is present at > 30% of buffer strips, and
- > 30% of buffers (with a width < 10 m) neighbor water bodies with a emergent macrophyte coverage of < 80%, spray drift exposure potential is estimated to be major.

Suggested measures were: M1 (widening of riparian buffer strip), M2 (management of riparian vegetation, i.e. planting hedges), M11/M12 (Emergent aquatic macrophytes/management of water body maintenance), M13 (reduction of application rate), M17 (no spray zones), **M18 (spray drift reducing technique)**

According to the identification key presented in Table 4 in the article, runoff exposure potential is major in the surveyed stream catchment, because

- average slope within the catchment  $\geq 0.5\%$
- $\geq 70\%$  of buffers have a width  $\geq 5$  m, and

- (iii) concentrated flow paths (such as paved field paths associated with erosion rills, erosion rills, ephemeral drainage ditches) present at buffers with a width > 5 m.

Suggested measures were: **M3** (vegetated buffers located on concentrated flow paths and erosion rills), **M4** (avoidance of erosion rills), **M5** (vegetated retention ponds/ditches), **M6/M7** (avoidance of field paths/grassed field paths), **M8** (grassing of ephemeral drainage ditches), M9 (grassed waterway), M13 (reduction of application rate), M14 (shifting the application date), M15 (soil conservation measures), **M16** (grass vegetation between vine and fruit rows).

Implemented mitigation measures:

Implemented mitigation measures are highlighted in bold in the section above and visualized in Figure 4. Measures implemented to mitigate runoff entries mainly aim to prevent that runoff reaches the adjacent stream as a concentrated flow: the field path at the right bank was removed and substituted by a dense grass vegetation cover. At the left bank a vegetated treatment system was created where mitigation processes can occur before runoff reaches the stream. Furthermore, the ephemeral drainage ditch was slightly widened and grassed. In addition a grass / flower vegetation was established between vine rows. It was decided to mitigate spray drift entries by using spray drift reducing technique with a higher efficiency compared to those used so far within the catchment. Using this approach, a further widening of riparian buffers and planting of high riparian vegetation, which otherwise would have required further effort, was avoided.

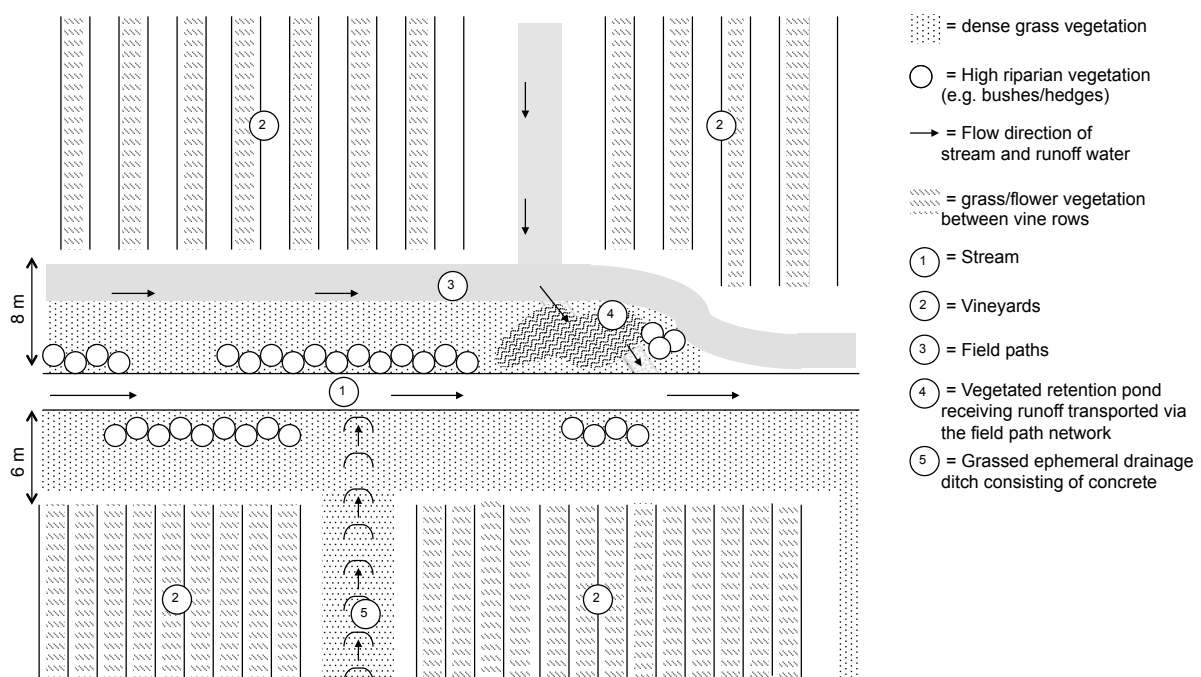


Figure 4: Implemented mitigation measures at the pesticide contaminated stream catchment (vineyard growing region) (not to scale).

In addition to the pesticide reducing effect implemented mitigation measures provide further positive effects, e.g.:

- Creation of further biotopes (vegetated retention ponds) for plants and animals
- Grass/flower vegetation between vine rows promotes the occurrence of insects
- Grass/flower vegetation between vine rows prevents soil compaction and thus preserves soil functions.

## 9.4 Lebenslauf



### Persönliche Daten

Renja Bereswill (geb. Ohliger)



### Ausbildung und Wissenschaftlicher Werdegang

Seit 10/2008	Universität Koblenz-Landau: Promotion zum Thema „Diffuse Pflanzenschutzmitteleinträge in Gewässer angrenzend an Acker- und Weinanbau: Exposition, Effekte und Ableitung geeigneter Risikominderungsmaßnahmen“.
10/2008 – 04/2012	Universität Koblenz-Landau, Institut für Umweltwissenschaften, Wissenschaftlicher Mitarbeiter zur Bearbeitung des Forschungsprojekts „Risikominderungsmaßnahmen für Pflanzenschutzmitteleinträge in Gewässer“ (Forschungsprojekt des BVL).
11/2006 – 02/2007	Universität Koblenz-Landau, Institut für Umweltwissenschaften, Bearbeitung des Pilotprojekts zur Umsetzung der georeferenzierten probabilistischen Risikobewertung in den Vollzug des Pflanzenschutzgesetzes – Pilotphase – Dauerkulturen (F&E-Vorhaben des Umweltbundesamtes).
09/2006 – 06/2007	Diplomarbeit: Uferstrandstreifen und emerse Vegetation als generische Reduktionsfaktoren für diffuse Pflanzenschutzmitteleinträge in Gewässer.
04/2002 – 12/2007	Universität Koblenz-Landau, Studium der Diplom-Umweltwissenschaften.
10/2001 – 03/2002	Universität Mannheim, Studium der Wirtschaftsinformatik.
06/2001	Abitur am Maria-Ward-Gymnasium, Landau.

## Stipendien und Auszeichnungen

11/2011 – 04/2012	Abschlussstipendium des Förderprogramms NaWi des Interdisziplinären Promotionszentrums der Universität Koblenz-Landau.
09/2011	Auszeichnung mit dem SETAC-Nachwuchspreis für den zweitbesten Vortrag auf der 16. Jahrestagung der Society of Environmental Toxicology and Chemistry German Language Branch (SETAC GLB).
05/2011	Tagungsfinanzierung aus dem Forschungsfonds der Universität Koblenz-Landau zur Förderung des wissenschaftlichen Nachwuchses.
09/2010	Auszeichnung mit dem SETAC-Nachwuchspreis für den besten Vortrag auf der 4. Gemeinsamen Jahrestagung der Gesellschaft deutscher Chemiker (GdCh) (Fachgruppe Umwelchemie und Ökotoxikologie) und der SETAC GLB.
2010	Stipendium Arten- und Biotopschutz (Promotionsstipendium) des Ministeriums für Umwelt, Forsten und Verbraucherschutz, Rheinland-Pfalz.
11/2008	Landauer Universitätspreis 2008 für die beste wissenschaftliche Abschlussarbeit mit regionalem Bezug.
02/2001	2. Platz beim Regionalwettbewerb von Jugend forscht mit einer Arbeit aus dem Fachgebiet Arbeitswelt: Untersuchung des Verhaltens von Schülerinnen und Schule gegenüber Energie (mit Ausarbeitung eines Energiesparwettbewerbs), Erhalt des Sonderpreises Umwelt.

## Publikationen

**Bereswill R**, Strelake M, Schulz R (2012). Current-use pesticides in stream water and suspended particles following runoff: Exposure, effects, and mitigation requirements. *Environmental Toxicology and Chemistry* 32: 1254–1263.

**Bereswill R**, Golla B, Strelake M, Schulz R (2012). Entry and toxicity of organic pesticides and copper in vineyard streams: Erosion rills jeopardise the efficiency of riparian buffer strips. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 146: 81-92

**Ohliger R** & Schulz R (2010). Water body and riparian buffer strip characteristics in a vineyard area to support aquatic pesticide exposure assessment. *Science of the Total Environment*, 48: 5405-5413.

Schulz R, Stehle S, Elsaesser D, Matezki S, Müller A, Neumann M, **Ohliger R**, Wogram J, Zenker K (2009). Geodata-based probabilistic risk assessment and management of pesticides in Germany: A conceptual framework. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 5: 69-97.

Schulz R, Elsaesser D, **Ohliger R**, Stehle S, Zenker K (2008). Probabilistische Bewertung des Umweltrisikos von Pflanzenschutzmitteln – Umsetzung der georeferenzierten probabilistischen Risikobewertung in den Vollzug des PflSchG – Pilotphase für den Expositionspfad ‚Abdrift‘ ausgehend von Dauerkulturen. *Texte des Umweltbundesamt*, 47/08.

### **Vorträge auf wissenschaftlichen Fachtagungen**

**Bereswill R** (2011). Catchment specific risk mitigation measures for pesticide entries in aquatic ecosystems. 11. Internationale Fresenius Ökotoxikologie Konferenz „Aquatic and terrestrial Ecotoxicology and Risk Management“, Mainz, Deutschland.

**Bereswill R**, Streloke M, Maaßen K, Schulz R (2011). Effekte von Pflanzenschutzmitteleinträgen auf die Lebensgemeinschaft kleiner Fließgewässer in der Agrarlandschaft. 16. Jahrestagung der SETAC GLB, Landau, Deutschland.

**Ohliger R**, Streloke M, Schulz R (2011). Pesticide pollution monitoring in streams for the identification of appropriate risk mitigation measures. 21. Jahrestagung der SETAC Europe, Mailand, Italien.

**Ohliger R**, Streloke M., Schulz R (2010). Risikominderungsmaßnahmen für Pflanzenschutzmitteleinträge in Gewässer. 4. Gemeinsame Jahrestagung der GdCh (Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie) und der SETAC GLB, Dessau, Deutschland.

**Ohliger R**, Zenker K, Schulz R (2007). Charakterisierung expositionsrelevanter Eigenschaften von Uferlandstreifen für die probabilistische Abschätzung von Pflanzenschutzmitteleinträgen in Gewässer. 12. Jahrestagung der SETAC GLB, Leipzig, Deutschland.

## 9.5 Eidesstattliche Erklärung

gemäß § 8 (3) der Promotionsordnung des Fachbereichs 7: Natur- und Umweltwissenschaften der Universität Koblenz-Landau, Campus Landau (vom 24. Oktober 2005).

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Thema

„Diffuse Pflanzenschutzmitteleinträge in Gewässer angrenzend an Acker- und Weinanbau: Exposition, Effekte und Ableitung geeigneter Risikominderungsmaßnahmen“

- (i) selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe. Alle wörtlich oder inhaltlich den Schriften anderer Autorinnen oder Autoren entnommene Stellen habe ich als solche gekennzeichnet;
- (ii) nicht als Prüfungsarbeit für eine staatliche oder andere wissenschaftliche Prüfungsarbeit eingereicht habe.
- (iii) nicht in gleicher Form oder eine andere Abhandlung in einem anderen Fachbereich oder einer anderen wissenschaftlichen Hochschule als Dissertation eingereicht habe.

Landau, 29. Mai 2013

(Renja Bereswill)