



Handbuch des Schwerpunkts RISIKO & RISIKOABSCHÄTZUNG



Fonds européen de développement régional (FEDER)
Europäischer Fonds für regionale Entwicklung (EFRE)
Dépasser les frontières, projet après projet.
Der Oberhein wächst zusammen: mit jedem Projekt.



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

BASEL 
LANDSCHAFT 

 Kanton Basel-Stadt

4 Umweltrisiken durch Pflanzenschutzmittel in Gewässern am Beispiel der Fungizide

JOCHEN ZUBROD, RALF B. SCHÄFER

Abstract

The following chapter focuses on fungicides, which have received less attention compared to other pesticide groups, such as herbicides and insecticides. An overview of the risk of fungicides to aquatic ecosystems is presented and drivers of fungicide fate and exposure and the approach taken in authorisation to predict the exposure via exposure modelling is outlined. Moreover, mitigation measures are discussed that may decrease the risks from fungicides. Finally, risk levels for different organism groups in aquatic ecosystems are highlighted.

4.1 Hintergrund

Wie in Kapitel 3 dargestellt, spielen Chemikalien eine wichtige Rolle im täglichen Leben. Sie können aber über verschiedene Pfade in die Umwelt gelangen und dort unbeabsichtigte Auswirkungen in Ökosystemen haben. Chemikalien zählen deshalb neben der Habitatzerstörung, dem Klimawandel und dem Eintrag von Nährstoffen zu den zentralen Ursachen für den Verlust von Biodiversität (Secretariat of the Convention on Biological Diversity, 2010; Vörösmarty et al., 2010; Ceballos, Ehrlich & Dirzo, 2017). Der Biodiversitätsverlust kann wiederum weitreichende Konsequenzen für die Organisation von Ökosystemen haben und zu einer reduzierten Bereitstellung von Ökosystemdienstleistungen, wie der Regulation des Klimas oder der Bereitstellung von Nahrung und Trinkwasser, führen. Pflanzenschutzmittel, im folgenden Pestizide genannt, nehmen unter den Chemikalien eine Sonderrolle ein. Das liegt daran, dass diese zum einen intentionell in die Umwelt ausgebracht werden und zum anderen in der Regel bereits in geringen Konzentrationen sehr toxisch sind, da sie gezielt entwickelt werden, um Organismen zu schädigen. Die Verwendung von Pestiziden hat in den letzten Jahrzehnten stark zugenommen. Seit 1970 hat sich die ausgebrachte Menge weltweit ungefähr vervierfacht, während die Weltbevölkerung sich in dieser Zeit nur ungefähr verdoppelte (Bernhardt, Rosi & Gessner, 2017). Diese entkoppelte Entwicklung wurde jüngst mit dem Begriff „Pesticide planet“ belegt (Stokstad & Grullon, 2013), was

angesichts der Tatsache, dass rund 0,3 kg an Pestiziden pro Hektar der Landoberfläche ausgebracht werden, nicht übertrieben scheint (Ippolito et al., 2015). Bei den Pestiziden spielen Insektizide, Herbizide und Fungizide die Hauptrolle und werden gegen als Schädlinge betrachtete Insekten, Pflanzen und Pilze, vor allem im Bereich der industriellen Landwirtschaft, eingesetzt. Dabei variiert die Ausbringungsmenge durchaus stark zwischen den unterschiedlichen Weltregionen. Während in den USA zum Beispiel Fungizide eine untergeordnete Rolle bei der ausgebrachten Menge spielen (rund 10%), tragen sie in der Europäischen Union zu fast 50% zur ausgebrachten Menge bei (Köhler & Triebkorn, 2013). Bereits vor Jahrzehnten wurde festgestellt, dass Pestizide drastische Auswirkungen auf Ökosysteme, aber auch auf die menschliche Gesundheit haben können. Die Folgen in der Anfangsphase der weitreichenden Ausbringung von Pestiziden wurden im Klassiker von Rachel Carson „Silent spring“ dokumentiert (Carson, 1962). Pestizide gehören seitdem zu den Chemikalien mit der umfangreichsten Regulation, so zum Beispiel in den Ländern der europäischen Union und der USA. Gleichwohl sind sie auch heute weiterhin Bestandteil der wissenschaftlichen und gesellschaftlich-politischen Diskussion. Beispielsweise sei hier an die Diskussion um das Bienensterben durch die Insektizidgruppe der Neonikotinoide (Sánchez-Bayo, 2014; European Food Safety Authority, 2018) sowie um die potenzielle Gesundheitsgefährdung durch das Herbizid Glyphosat erinnert. Insbesondere zu den Insektiziden gibt es bereits viele Studien zu ihrer Schadwirkung im Vergleich zu Herbiziden und Fungiziden (Köhler & Triebkorn, 2013). Dabei werden Herbizide und Fungizide am häufigsten in behördlichen Monitoringprogrammen gefunden (Schreiner et al., 2016). In diesem Beitrag diskutieren wir exemplarisch für Fungizide die Umweltrisiken für Oberflächengewässer, die zu den meist gefährdeten Ökosystemen zählen (Collen et al., 2014).

4.2 Fungizidnutzung

In der Landwirtschaft werden Fungizide weltweit vor allem in der Obst- und Gemüseproduktion eingesetzt, was mehr als 35% des Marktanteils ausmacht (Research and Markets, 2014a). Geografisch betrachtet gilt Europa als der vorherrschende Markt für Fungizide, insbesondere in der Produktion von Getreide, Obst, Weintrauben und Gemüse (Research and Markets, 2014a). Das Hauptanwen-

dungsgebiet ist insofern die landwirtschaftliche Anwendung. Fungizide werden aber auch in der Stadtlandschaft (Golfplätze, Rasenflächen, Gärten) angewendet. Darüber hinaus lassen sich in behandelten und unbehandelten Abwässern auch solche Fungizide finden, die als Humanpharmazeutika (z.B. aus Antischuppen-shampoos) oder in Holzbeschichtungen und Konservierungsmitteln verwendet werden (Kahle et al., 2008, Wick et al., 2010). Im Folgenden werden wir vor allem die Anwendung im Bereich des chemischen Pflanzenschutzes näher betrachten.

4.3 Anwendungsstrategien

Trotz des breiten Einsatzes chemischer Pflanzenschutzmaßnahmen waren pilzliche Erreger in den Jahren 2001-2003 für 7-24% der Ertragsverluste an Kulturpflanzen wie Kartoffeln weltweit verantwortlich (Oercke, 2006). Abhängig vom Erregergenom und der Art der fungiziden Wirkung können Krankheitserreger innerhalb von wenigen Jahren Resistenzen gegenüber neu eingeführten Fungiziden entwickeln (Avenot und Michailides, 2007; Ma et al., 2003). Um solche Pilzresistenzen zu vermeiden, entwickeln Pestizidhersteller ständig neue Fungizide und Anwendungsstrategien. Eine effektive Managementstrategie, die zur Bekämpfung von Resistenzen eingesetzt wird, ist die gemeinsame Anwendung zweier Risikofungizide (sog. Co-Applikation; van den Bosch et al., 2014). Im Gegensatz zu den meisten anderen Pestiziden werden Fungizide typischerweise prophylaktisch als Pflanzenschutzmittel mehr als zehnmals pro Saison angewandt (abhängig von der Witterung, der Länge der Vegetationsperiode und des Pflanzentyps), jedoch typischerweise bei niedrigeren Aufwandmengen.

Neben dem Spritzen von Fungiziden werden diese häufig auch in Form von Saatgutbehandlungen eingesetzt; sie sind dann auch gegen bodenbürtige Pathogene wirksam (Nettles et al., 2016). Viele dieser im Saatgut eingesetzten Fungizide werden ins Pflanzengewebe aufgenommen, wo sie Schutz gegen Schädlinge und Krankheitserreger bieten (sog. systemische Wirkung; McCornack et al., 2006, Seagraves et al., 2012). Fungizide, die auf diese Weise appliziert werden, haben das Potenzial, bei niedrigen Konzentrationen über mehrere Monate in der Pflanze (Bonmatin et al., 2015) oder der Rhizosphäre (Thompson, 2010) zu verbleiben. Im Vergleich zum Spritzen gelangen durch die geringere Behandlungsfrequenz üblicherweise weniger Fungizide in die Umwelt. Allerdings können sich neue Expositionspfade ergeben, wenn pflanzliches Material mit systemischen Fungiziden in angrenzende Ökosysteme gelangt (vgl. Englert et al., 2017).

4.4 Auftreten in Gewässern

Neben der Applikationsmenge und der Häufigkeit der Anwendung in Gewässereinzugsgebieten hängt das Umweltverhalten von Fungiziden von ihren physikochemischen Eigenschaften (z.B. Persistenz und Mobilität) und den lokalen Umweltbedingungen (z.B. Geologie, Topographie und Klima) ab. Im Allgemeinen sind Fungizide mäßig lipophil ($\log K_{ow}$ 2-4) und haben ein moderat hohes Adsorptionspotential für organischen Kohlenstoff ($\log K_{oc}$ 2-4; Pesticide Properties Database, 2017). Trotz ihrer lipophilen Eigenschaften weisen Fungizide in der Boden-/Porenwassermatrix jedoch eine mäßig hohe Mobilität auf (Reilly et al., 2012). Als Folge der Anwendung von Fungiziden können diese daher durch direkte Verdriftung durch Wind während des Spritzens, Oberflächenabfluss, insbesondere nach Starkregenereignissen, aber auch Drainage in Gewässer gelangen (Ohliger & Schulz, 2010; Lefrancq et al., 2017). Dort können sie an Sedimenten und anderen organischen Oberflächen adsorbieren (z. B. Kronvang et al., 2003, Castillo et al., 2000, Smalling et al., 2013a, b). Wie bei hochgradig lipophilen Pestizide (z.B. Pyrethroid- und Organophosphat-Insektizide; $\log K_{ow}$ 5-7) scheint die Menge an adsorbierten Fungiziden positiv mit dem Anteil an organischem Kohlenstoff in Partikelkomplexen zu korrelieren (Smalling et al., 2013a).

Durch die Kopplung häufiger Anwendungen mit mäßig hoher Persistenz (vgl. Pesticide Properties Database, 2017) und Mobilität ist es wenig überraschend, dass die Häufigkeit von Fungizid-Funden in landwirtschaftlichen und städtischen Oberflächengewässern hoch ist. Beispielsweise erreichen Studien in landwirtschaftlich dominierten Einzugsgebieten mit einem umfassenden Fungizidmonitoring (≥ 5 Fungizide im Messprogramm berücksichtigt) üblicherweise Nachweisfrequenzen in Fließgewässern und Sedimenten zwischen 75 % und mehr als 90 % (Fernandez et al., 2015; Gregoire et al., 2010; Moschet et al., 2014; Rasmussen et al., 2015; Reilly et al., 2012; Smalling et al., 2013a; Smalling et al., 2013b). Die höchsten Konzentrationen im Gewässer lassen sich dabei meist während der Wachstumsperiode finden (Wightwick et al., 2012), während diese in den Sedimenten nach der Ernte auftreten (Smalling et al., 2013b).

Ähnlich wie bei Herbiziden und Insektiziden hängt das Auftreten von Fungiziden in Gewässern auch vom Niederschlagsmuster und der Intensität der Niederschläge ab. Mehrere Studien berichten über die höchsten Fungizidkonzentrationen in

Fließgewässern während Starkregenereignissen, während derer die detektierten Summenkonzentrationen die Grundlast (bis zu $8 \mu\text{g L}^{-1}$) um den Faktor 10 überschreiten können (bis zu $80 \mu\text{g L}^{-1}$; Gregoire et al. 2010, Rasmussen et al., 2015, Bereswill et al., 2012). Folglich können Gewässerorganismen potentiell chronisch niedrigen Konzentrationen ausgesetzt sein, wobei – insbesondere in Jahreszeiten und Regionen mit intensiver oder kontinuierlicher Fungizidanwendung – auch erhöhte Konzentrationen während Starkregenereignissen auftreten können.

4.5 Risiken für Organismen

Fungizide wirken auf eine ganze Reihe unterschiedlicher biochemischer Prozesse in Organismen. Darunter befinden sich auch solche Prozesse, die im Laufe der biologischen Entwicklungsgeschichte relativ unverändert geblieben sind und daher in vielen Organismen(gruppen) vorkommen. So können sie zum Beispiel auf die Energieproduktion wirken und somit auch toxisch für eine ganze Reihe von Wasserorganismen sein, von Mikroorganismen über Pflanzen bis hin zu Wirbeltieren wie Fischen oder Amphibien. Gleichwohl sind aquatische Pilze in der Regel am stärksten gefährdet, da Fungizide entwickelt werden, um ihre terrestrischen Verwandten in der Nahrungsproduktion kontrollieren zu können. Insgesamt hängen die direkten Effekte von Fungiziden von ihrer Wirkweise ab. Substanzen der Stoffgruppe der DMI-Fungizide (sog. Demethylase-Hemmer), die die Ergosterolbiosynthese von Pilzen hemmen, sind beispielsweise hochgradig toxisch für Mikroorganismen, während ihre akute Toxizität für Wasserpflanzen, Wirbellose und Wirbeltiere relativ gering ausfällt. Im Gegensatz dazu weisen Strobilurine, eine Substanzgruppe, die in die Zellatmung eingreift, eine hohe Toxizität in allen genannten Organismengruppen auf. Und Benzimidazole wiederum, die die Zellteilung beeinträchtigen, scheinen vor allem für wirbellose Tiere hochtoxisch.

Darüber hinaus interagieren Pilze positiv (z. B. Erhöhung des Nährwertes von organischem Material) und negativ (z. B. durch Parasitismus) mit anderen Organismen, so dass sich direkte Effekte auf Pilze auf andere Organismengruppen fortpflanzen können (= indirekte Effekte). So zeigten Studien, dass die Beeinflussung laubassoziiertes Mikroorganismen durch Fungizide in laubkonsumierenden Wirbellosen zu einer veränderten Nahrungsverwertung sowie reduzierten Energiereserven und erhöhter Mortalität führen kann (Bundschuh et al., 2011; Rasmussen et

al., 2012; Zubrod et al., 2015; Feckler et al., 2016). Weiterhin können Fungizide toxisch auf pilzliche Parasiten aquatischer Wirbeltiere wirken, wie beispielsweise *Batrachochytrium dendrobatidis* (Bd), einen Pilz der Amphibien befällt (McMahon et al., 2013). Allerdings können Fungizide auch das Immunsystem von Wirbeltieren beeinträchtigen (McMahon et al., 2011; Baier-Anderson & Anderson, 1998), was wahrscheinlich dafür ausschlaggebend ist, dass die Häufigkeit von Bd-Infektionen im Feld positiv mit den Fungizidkonzentrationen im jeweiligen Gewässer korreliert (Rohr et al., 2017).

Des Weiteren können Fungizide direkt auf Ökosystemprozesse wirken. So können sie zum Beispiel die Umwandlung organischen Materials verlangsamen und dadurch die Biomasse in Gewässerökosystemen verringern (Wipfli & Baxter, 2010). Trotz dieser großen Bandbreite möglicher struktureller und funktioneller Effekte in aquatischen Ökosystemen sind Fungizide im Vergleich zu Herbiziden und Insektiziden sowohl in der Forschung als auch Chemikalienregulation weniger stark beachtet worden.

4.6 Verringerung der Risiken durch Fungizide

Es gibt eine Reihe von Maßnahmen, um die Einträge von Fungiziden in Gewässerökosysteme und die damit verbundenen Risiken für Organismen zu verringern. Eine offensichtliche Maßnahme zur Reduktion der Einträge ist eine Verringerung des Fungizideinsatzes. Allerdings sind dieser Verringerung Grenzen gesetzt, wenn Ernteverluste vermieden werden sollen (siehe oben). Eine generell wirksame Maßnahme zur Verringerung des Eintrags von Pestiziden, und somit auch Fungiziden, in Gewässer ist die Vergrößerung des Abstands zwischen dem Feld oder der Plantage mit Fungizidanwendung und dem Gewässer (Reichenberger et al., 2007). Die Vergrößerung des Abstandes kann beispielsweise durch das Anlegen von Gewässerrandstreifen, die nicht gespritzt werden dürfen, erreicht werden. In Landschaften mit hoher Hangneigung kann es jedoch zur Bildung von Erosionsrillen kommen, durch die wiederum Pestizide inklusive Fungizide in die Gewässer gespült werden können (Bereswill et al., 2012). So konnte eine Studie zeigen, dass die Wirksamkeit eines rund 50 m breiten Pufferstreifens durch Erosionsrillen drastisch reduziert wurde (Stehle et al., 2016). Auch Drainagerohre können dazu führen, dass trotz Randstreifens stark belastetes Wasser in die Gewässer gelangt.

Damit die Gewässer auch vor der Abdrift beim Sprühen geschützt sind, sollte der Gewässerrand in Agrarlandschaften mit dichter Vegetation aus Büschen und Bäumen bepflanzt sein.

Ein anderer Maßnahmentyp widmet sich der Reduktion von Pestiziden, wenn diese sich bereits im Gewässer befinden. Die Grundidee ist durch die Adsorption und einen beschleunigten Abbau an Pflanzen die Fracht an Substanzen zu reduzieren. Diesbezüglich gibt es eine Reihe von Möglichkeiten, die von bewachsenen Gräben, durch die das Wasser geleitet wird, bevor es in das Oberflächengewässer gelangt, bis hin zu künstlich angelegten Feuchtgebieten reichen (Reichenberger et al., 2007). Dabei variiert die Reinigungsleistung des Systems mit den physikochemischen Eigenschaften von Pestiziden wie zum Beispiel der Affinität einer Substanz an organischem Kohlenstoff zu adsorbieren. Hier ist weitere Forschung notwendig, um zu identifizieren, welches System für welche Substanzen am geeignetsten ist.

4.7 Schlussfolgerungen

Die Exposition von Fungiziden ist in landwirtschaftlichen und städtischen Oberflächengewässern allgegenwärtig. Aus diesem Grund ist es wichtig, die Einbeziehung von Fungiziden in zukünftige Überwachungsprogramme zu fördern. Das gilt insbesondere für städtische Gebiete, zu denen bislang nur wenig Daten vorliegen. Darüber hinaus kann die Saatgutbeschichtung mit Fungiziden, die wiederholte Anwendung verschiedener Verbindungen während der Vegetationsperiode sowie die Anwendung in städtischen Gebieten die Wahrscheinlichkeit einer chronischen Exposition von aquatischen Ökosystemen gegenüber Fungizidmischungen weltweit erhöhen. Da aber im Vergleich zu den anderen Pestizidgruppen (d.h. Insektiziden und Herbiziden) Fungizide bislang nur wenig Beachtung in Monitoringprogrammen fanden, lassen sich die aus der Anwendung dieser Substanzgruppe resultierenden Risiken für Gewässerorganismen nur schwer abschätzen. Für welche Organismengruppen die höchsten Risiken bestehen, hängt von der Wirkungsweise der Substanzen ab. In der Regel sind jedoch aquatische Pilze am meisten gefährdet. Effekte auf diese Gruppe können sich im Ökosystem fortpflanzen und höhere biologische Ebenen beeinflussen. Es gibt allerdings eine Reihe von Maßnahmen wie zum Beispiel die Ausdehnung von Gewässerrandstreifen oder die Adsorption in bepflanzt Systemen, um die Einträge in Oberflächengewässer zu verringern.

Danksagung

Wir danken allen Autoren eines verwandten englischsprachigen Übersichtsartikels für ihre Beiträge, die hier in Kurzform eingeflossen sind: Gertie Arts, Carsten Brühl, Mirco Bundschuh, Gweneal Imfeld, Anja Knäbel, Sylvain Payraudeau, Jes Rasmussen, Jason Rohr, Kelly Smalling, Sebastian Stehle und Ralf Schulz.

4.8 Literaturverzeichnis

- Avenot, H.F., Michailides, T.J., 2007. Resistance to boscalid fungicide in *Alternaria alternata* isolates from pistachio in California. *Plant Dis.* 91, 1345–1350.
- Baier-Anderson, C.; Anderson, R. S., Evaluation of the immunotoxicity of chlorothalonil to striped bass phagocytes following in vitro exposure. *Environ. Toxicol. Chem.* 1998, 17, (8), 1546-1551.
- Battaglin W. A. et al. 2011. Occurrence of azoxystrobin, propiconazole, and selected other fungicides in US streams, 2005–2006. *Water Air Soil Pollut*, 218, 307–322.
- 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. *Agr Ecosyst Environ*, 146, 81–92.
- Bernhardt E.S., Rosi E.J. & Gessner M.O. 2017. Synthetic chemicals as agents of global change. *Front Ecol Environ* 15, 84–90.
- Bollmann U. E., Tang C., Eriksson E., Jönsson K., Vollertsen J. & Bester K. 2014. Biocides in urban wastewater treatment plant influent at dry and wet weather: Concentrations, mass flows and possible sources. *Water Res*, 60, 64-74.
- Bonmatin, J.M., Giorio, C., Girolami, V., Goulson, D., Kreuzweiser, D. P., Krupke, C., Liess, M., Long, E., Marzaro, M., Mitchell, E. A. D., Noome, D. A., Simon-Delso, N., Tapparo, A. Environmental fate and exposure; neonicotinoids and fipronil. 2015, *Environ Sci Pollut Res*, 22, 35–67.
- Bundschuh, M.; Zubrod, J. P.; Kosol, S.; Maltby, L.; Stang, S.; Düster, L.; Schulz, R., Fungal composition on leaf explains pollutant-mediated indirect effects on amphipod feeding. *Aquat. Toxicol.* 2011, 104, 32-37.
- Brent, K.J., Hollomon, D.W., 2007. Fungicide Resistance: The Assessment of Risk http://www.frac.info/frac/publication/anhang/FRAC_Mono2_2007.pdf
- Carpenter K. D., Kuivila K. M., Hladik M. L., Haluska T. & Cole M. B. . 2016. Storm-event-transport of urban-use pesticides to streams likely impairs invertebrate assemblages. *Environ Monit Assess*, 188, 345.
- Carson R. 1962. *Silent Spring*. Mariner Books, Houghton Mifflin.
- Castillo L. E., Ruepert C. & Solis E. 2000. Pesticide residues in the aquatic environment of banana plantation areas in the North Atlantic zone of Costa Rica. *Environ Toxicol Chem*, 19, 1942-1950.

- Ceballos G., Ehrlich P.R. & Dirzo R. 2017. Biological annihilation via the ongoing sixth mass extinction signaled by vertebrate population losses and declines. *Proc Natl Acad Sci* 114, E6089–E6096.
- Collen B., Whitton F., Dyer E.E., Baillie J.E.M., Cumberlidge N., Darwall W.R.T., et al. 2014. Global patterns of freshwater species diversity, threat and endemism. *Glob Ecol Biogeogr* 23, 40–51.
- CropLife Foundation. The Role of Seed Treatment in Modern U.S. Crop Production. 2014, <http://www.croplifeamerica.org/croplife-resources/> (accessed on 12/19/2016.).
- Englert D., Zubrod J.P., Pietz S., Stefani S., Krauss M., Schulz R. & Bundschuh M. 2017. Relative importance of dietary uptake and waterborne exposure for a leaf-shredding amphipod exposed to thiacloprid-contaminated leaves. *Sci. Rep.*, 7, 16182.
- Essumang D. K., Togoh G. K. & Chokky L. 2009. Pesticide residues in the water and fish (Lagoon Tilapia) samples from lagoons in Ghana. *Bull Chem Soc Ethiop*, 23, 19-27.
- Feckler, A.; Goedkoop, W.; Zubrod, J. P.; Schulz, R.; Bundschuh, M., Exposure pathway-dependent effects of the fungicide epoxiconazole on a decomposer-detritivore system. *Sci. Total Environ.* 2016, 571, 992-1000.
- Fernandez D., Voss K., Bundschuh M., Zubrod J.P. & Schäfer R.B., 2015. Effects of fungicides on decomposer communities and litter decomposition in vineyard streams. *Sci Tot Environ* 533, 40-48.
- Gilliom R. J. et al. 2006. Pesticides in the Nation's Streams and Ground Water, 1992-2001 (U.S. Geological Survey (USGS) Circular 1291, Reston, Virginia).
- Gregoire, C., Payraudeau, S., Domange, N., 2010. Use and fate of 17 pesticides applied on a vineyard catchment. *Intl J Environ Analyt Chem* 90, 406-420.
- Haire, B. 2014. Are Seed Treatments Worth the Investment? Southeast Farm Press. <http://www.southeastfarmpress.com/soybeans/are-seed-treatments-worth-investment> (accessed 12/20/2016)
- Ippolito A., Kattwinkel M., Rasmussen J.J., Schäfer R.B., Fornaroli R. & Liess M. 2015. Modeling global distribution of agricultural insecticides in surface waters. *Environ Poll* 198, 54–60.
- Jeon D. S. & Yang J. S. 1990. Determination of organophosphorous pesticides in Sucheon bay. *J Oceanol Soc Korea*, 25, 21-25.
- Knäbel A., Meyer K., Rapp J. & Schulz R. 2014. Fungicide field concentrations exceed FOCUS surface water predictions: urgent need of model improvement. *Environ Sci Technol*, 48, 455-463.
- Kammerbauer J. & Moncada J. 1998. Pesticide residue assessment in three selected agricultural production systems in the Choluteca River Basin of Honduras. *Environ Poll*, 103, 171-181.
- Köhler H.R. & Triebkorn R. 2013. Wildlife ecotoxicology of pesticides: can we track effects to the population level and beyond? *Science* 341, 759–65.
- Kronvang B., Laubel A., Larsen S. E. & Friberg N. 2003. Pesticides and heavy metals in Danish streambed sediment. *Hydrobiologia*, 494, 93-101.

- Leff, B., Ramankutty, N., Foley, J.A. 2004. Geographic distribution of major crops across the world. *Glob Biogeochem Cycl*, 8, GB1009.
- Lefrancq M., Jadas-Hécart A., Jeunesse I.L., Landry D. & Payraudeau S. 2017. High frequency monitoring of pesticides in runoff water to improve understanding of their transport and environmental impacts. *Sci Tot Environ*, 587–588, 75–86.
- Malaj E. et al. 2014. Organic chemicals jeopardize the health of freshwater ecosystems on the continental scale. *Proc Natl Acad Sci USA*, 111, 9549–9554.
- Kahle M., Buerge I.J., Hauser A., Muller M.D. & Poiger T. 2008. Azole fungicides: occurrence and fate in wastewater and surface waters. *Environ Sci Technol*, 42, 7193-7200
- Ma, Z., Felts, D., Michailides, T.J., 2003. Resistance to azoxystrobin in *Alternaria* isolates from pistachio in California. *Pestic Biochem Physiol* 77, 66–74.
- McCornack, B. & Ragsdale, D. W. 2006. Efficacy of thiamethoxam to suppress soybean aphid populations in Minnesota soybean. *Crop Manage*, 5.
- McMahon, T. A.; Romansic, J. M.; Rohr, J. R., Nonmonotonic and monotonic effects of pesticides on the pathogenic fungus *Batrachochytrium dendrobatidis* in culture and on tadpoles. *Environ. Sci. Technol.* 2013, 47, (14), 7958-7964.
- McMahon, T. A.; Halstead, N. T.; Johnson, S.; Raffel, T. R.; Romansic, J. M.; Crumrine, P. W.; Boughton, R. K.; Martin, L. B.; Rohr, J. R., The fungicide chlorothalonil is nonlinearly associated with corticosterone levels, immunity, and mortality in amphibians. *Environ. Health Perspect.* 2011, 119, (8), 1098.
- Metcalfe C. D., Sultana T., Li H. & Helm P. A. 2016. Current-use pesticides in urban watersheds and receiving waters of western Lake Ontario measured using polar organic chemical integrative samplers (POCIS). *J Great Lake Res*, 42, 1432-1442.
- Moschet, C., Wittmer, I., Simovic, J., Junghans, M., Piazzoli, A., Singer, H., Stamm, C., Leu, C., Hollender, J., 2014. How a Complete Pesticide Screening Changes the Assessment of Surface Water Quality. *Environ Sci Technol*, 48, 5423-5432.
- Nettles, R. Watkins, J., Ricks, K., Boyer, M., Licht, M, Atwood, L.W., Peoples, M., Smith, R.G., Mortensen, D.A., Koide, R.T. 2016. Influence of pesticide seed treatments on rhizosphere fungal and bacterial communities and leaf fungal endophyte communities in maize and soybean. *Appl Soil Ecol*, 102, 61-69.
- Oercke, E.-C. 2006. Crop losses to pests. *J. Agric. Sci.* 144, 31–43.
- Ohliger R. & Schulz R. 2010. Water body and riparian buffer strip characteristics in a vineyard area to support aquatic pesticide exposure assessment. *Sci Tot Environ*, 408, 5405–13.
- Pesticide Properties Database. 2017.
<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/index2.htm> (accessed on 04.07.2017).
- Rabiet, M., Margoum, C., Gouy, V., Carluer, N., Coquey, M. 2010. Assessing pesticide concentration and fluxes in the stream of a small vineyard catchment – Effect of sampling frequency. *Environ Poll*, 158, 737-748.

- Rasmussen, J. J.; Monberg, R. J.; Baattrup-Pedersen, A.; Cedergreen, N.; Wiberg-Larsen, P.; Strobel, B.; Kronvang, B., Effects of a triazole fungicide and a pyrethroid insecticide on the decomposition of leaves in the presence or absence of macroinvertebrate shredders. *Aquat. Toxicol.* 2012, 118–119, (0), 54-61.
- Rasmussen, J.J., Wiberg-Larsen, P., Baattrup-Pedersen, A., Cedergreen, N., McKnight, U.S., Kreuger, J., Jacobsen, D. & Friberg, N., 2015. The legacy of pesticide pollution: An overlooked factor in current risk assessments of freshwater systems. *Wat Res*, 84, 25-32.
- 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 Tot Environ*, 384, 1–35.
- Reilly, T.J., Smalling, K.L., Orlando, J.L. & Kuivila, K.M. 2012. Occurrence of boscalid and other selected fungicides in surface water and groundwater in three targeted use areas in the United States. *Chemosphere* 89, 228-234.
- Research and Markets, 2014a. Global Fungicides Market (Type, Crop Type and Geography - Size, Share, Global Trends, Company Profiles, Analysis, Segmentation and Forecast, 2013 – 2020).
https://www.researchandmarkets.com/research/7dtjwc/global_fungicides
- Research and Markets, 2014b. Global Seed Treatment Market - By Function, Methods of Treatment, Crop Type, Regions and Vendors - Market Size, Demand Forecasts, Industry Trends and Updates, Supplier Market Shares (2016-2022).
https://www.researchandmarkets.com/research/wl7zrh/global_seed
- Rohr, J. R.; Brown, J.; Battaglin, W. A.; McMahon, T. A.; Relyea, R. A., A pesticide paradox: Fungicides indirectly increase fungal infections. *Ecol. Appl.* 2017.
- Romarek, M. Cadkova, E., Chrastny, V., Bordas, F. & Bollinger, J.C. 2010. Contamination of vineyard soils with fungicides: A review of environmental and toxicological aspects. *Environ Intl*, 36, 138-151.
- Sánchez-Bayo F. 2014. The trouble with neonicotinoids. *Science*, 346, 806–807.
- Schreiner V.C., Szöcs E., Bhowmik A.K., Vijver M.G. & Schäfer R.B. 2016. Pesticide mixtures in streams of several European countries and the USA. *Sci Tot Environ*, 573, 680–689.
- Seagraves, M. P., Lundgren, J. G. 2012. Effects of neonicotinoid seed treatments on soybean aphid and its natural enemies. *J Pestic Sci*, 85, 125–132.
- Secretariat of the Convention on Biological Diversity. 2010. *Global Biodiversity Outlook 3*. Montreal.
- Smalling, K.L., Kuivila, K.M., Orlando, J.L., Phillips, B.M., Anderson, B.S., Siegler, K., Hunt, J.W., Hamilton, M., 2013a. Environmental fate of fungicides and other current-use pesticides in a central California estuary. *Mar Pollut Bull* 73, 144-153.
- Smalling, K.L., Reilly, T.J., Sandstrom, M.W., Kuivila, K.M., 2013b. Occurrence and persistence of fungicides in bed sediments and suspended solids from three targeted use areas in the United States. *Sci Tot Environ*, 447, 179-185.

- Stehle, S.; Dabrowski, J. M.; Bangert, U.; Schulz, R. 2016. Erosion rills offset the efficacy of vegetated buffer strips to mitigate pesticide exposure in surface waters. *Sci Total Environ* 545, 171-183.
- Stehle S. & Schulz R. 2015. Pesticide authorization in the EU – environment unprotected? *Environ Sci Pollut Res*, 22, 19632–19647.
- Stokstad E. & Grullon G. 2013. Infographic: Pesticide planet. *Science* 341, 730–731.
- Thompson, H.M. 2010. Risk assessment for honey bees and pesticides—recent developments and new issues. *Pest Manag Sci*, 66, 1157–1162.
- van den Bosch, F., Paveley, N., van den Berg, F., Hobbelen, P., Oliver, R. 2014. Mixtures as a fungicide resistance management tactic. *Phytopathology*, 104, 1264-1273.
- Van Metre P. C., Alvarez D. A., Mahler B. J., Nowell L., Sandstrom M. & Moran P. 2017. Complex mixtures of Pesticides in Midwest U.S. streams indicated by POCIS time-integrating samplers. *Environ Poll*, 220, 431-440.
- Vörösmarty C.J., McIntyre P.B., Gessner M.O., Dudgeon D., Prusevich A., Green P., et al. 2010. Global threats to human water security and river biodiversity. *Nature*, 467, 555–561.
- Wick A., Fink G. & Ternes T.A. 2010. Comparison of electrospray ionization and atmospheric pressure chemical ionization for multi-residue analysis of biocides, UV-filters and benzothiazoles in aqueous matrices and activated sludge by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A*, 1217, 2088-2103.
- Wightwick, A., Bui, A.D., Zhang, P., Rose, G., Allinson, M., Myers, J.H., Reichman, S.M., Menzies, N., Pettigrove, V., Allinson, G., 2012. Environmental fate of fungicides in surface waters of a horticultural-production catchment in south-eastern Australia. *Arch Environ Contam Toxicol*, 62, 380-390.
- Wipfli, M.S., Baxter, C.V., 2010. Linking ecosystems, food webs, and fish production: Subsidies in salmonid watersheds. *Fisheries*, 35, 373–387.
- Zubrod, J. P.; Englert, D.; Feckler, A.; Koksharova, N.; Kenschak, M.; Bundschuh, R.; Schnetzer, N.; Englert, K.; Schulz, R.; Bundschuh, M., Does the current fungicide risk assessment provide sufficient protection for key drivers in aquatic ecosystem functioning? *Environ. Sci. Technol.* 2015, 49, 1173–1181.