

ÜBER 100 PESTIZIDE IN FLIESSGEWÄSSERN

PROGRAMM NAWA SPE ZEIGT DIE HOHE PESTIZID-BELASTUNG DER SCHWEIZER FLIESSGEWÄSSER AUF

Fünf mittelgrosse Fließgewässer wurden in Zusammenarbeit zwischen Eawag, BAFU und fünf Kantonen (AG, SO, TG, VD, ZH) auf möglichst alle polaren organisch-synthetischen Pflanzenschutzmittel und Biozide (ca. 300 Wirkstoffe) untersucht. Insgesamt konnten 104 verschiedene Pestizide, hauptsächlich Pflanzenschutzmittel, nachgewiesen werden. Die Konzentrationssumme war in 78% der Proben grösser als 1000 ng/l. Die numerische Anforderung der Gewässerschutzverordnung und ökotoxikologische Qualitätskriterien wurden von 31 bzw. 19 Pestiziden überschritten.

Irene Wittmer*, Christoph Moschet, Jelena Simovic, Heinz Singer, Christian Stamm, Juliane Hollender, Eawag
Marion Junghans, Oekotozentrum Eawag/EPFL; Christian Leu, BAFU

RÉSUMÉ

LES COURS D'EAU SUISSES SONT POLLUÉS PAR DE NOMBREUX PESTICIDES – PLUS DE 100 SUBSTANCES ACTIVES ONT ÉTÉ MISES EN ÉVIDENCE DANS LE CADRE DE NAWA SPE

Le relevé de la pollution des cours d'eau aux pesticides, réalisé régulièrement par de nombreux cantons, est important pour la protection des eaux. Vu le grand nombre de substances actives autorisées (env. 500) et des modifications incessantes dans le domaine des autorisations de mise sur le marché, il est souvent difficile de décider, dans les analyses de routine, quelles substances rechercher. Une fois la sélection effectuée, on se demande toujours combien de substances n'ont pas été relevées dans un échantillon d'eau. L'étude réalisée par l'Eawag en collaboration avec cinq cantons sur demande de l'Office fédéral de l'environnement (OFEV) a pour objectif de relever la multitude de pesticides (produits phytopharmaceutiques et biocides) présents dans des cours d'eau sélectionnés du Plateau suisse, à l'aide d'une analyse la plus complète possible. Dans le cadre du premier programme «NAWA SPE» (Observation nationale de la qualité des eaux de surface, observation spécifique), on a prélevé dans cinq cours d'eau avec bassins versants, de 35 à 150 km², présentant une utilisation différente du territoire (agriculture et bâti), entre mars et juillet 2012, respectivement 9 échantillons composites sur deux semaines. L'analyse complète des pesticides a été réalisée par chromatographie liquide et spectrométrie et a permis

EINLEITUNG

Pestizide – Überbegriff für Pflanzenschutzmittel (PSM) und Biozide – sind aufgrund ihres Zwecks und ihrer Eigenschaften biologisch aktiv und können daher, falls sie ins Gewässer gelangen, Gewässerorganismen beeinträchtigen (z. B. [1]). Die Erfassung der Pestizidbelastung ist deshalb für den Gewässerschutz wichtig und wurde in den letzten Jahren von vielen Kantonen regelmässig durchgeführt [2]. Eine grosse Herausforderung im Pestizid-Monitoring ist jedoch die grosse Anzahl zugelassener Wirkstoffe, die potenziell in die Gewässer eingetragen werden können. In den Jahren 2005–2011 waren im Schnitt jedes Jahr ca. 340 PSM-Wirkstoffe zugelassen [3] und ca. 370 Biozidwirkstoffe notifiziert¹ [4], wobei ca. 150 Wirkstoffe sowohl als PSM als auch als Biozid zugelassen waren. Diese 150 Wirkstoffe werden im Folgenden als doppelt zugelassen bezeichnet. Insgesamt sind in der Schweiz also ca. 500 unterschiedliche Pestizidwirkstoffe zugelassen. Dabei sind in den Fließgewässern die polaren

¹ Die Liste der notifizierten Wirkstoffe wurde im Rahmen eines EG-Review-Programms für biozide Wirkstoffe aufgestellt. Jeder notifizierte Wirkstoff wird neu beurteilt. Nach der Beurteilung wird entschieden, ob der Wirkstoff für eine Produktart auf die Positivlisten (Listen I/IA der Verordnung) aufgenommen wird oder nicht.

* Kontakt: irene.wittmer@eawag.ch

synthetisch-organischen Pestizide von grösstem Interesse.

Zu den Schwierigkeiten bei der Beurteilung der Wasserqualität, die sich aus der Vielzahl an aktuell zugelassenen Stoffen ergeben, kommt hinzu, dass sich die Liste an zugelassenen Wirkstoffen ständig ändert. Insgesamt wurde seit 2005 ca. 100 PSM-Wirkstoffen die Zulassung entzogen (z.B. einige wichtige Triazin-Herbizide) und ca. 70 wurden neu zugelassen (z.B. Neonicotinoid-Insektizide). Diese Änderungen in der Zulassung können zusammen mit den Veränderungen am Markt zu einer ständigen Änderung der Belastungssituation in den Gewässern führen. Das Ziel der hier vorgestellten Untersuchung war es, zum ersten Mal eine möglichst vollständige Erfassung aller potenziell gewässerrelevanten Pestizide durchzuführen und somit die komplette Belastung mittelgrosser Schweizer Oberflächengewässer durch Pestizide zu erfassen. Es ergaben sich für die Studie folgende drei Fragen:

- Welche der über 500 zugelassenen Pestizide kommen aktuell in mittelgrossen Schweizer Fließgewässern vor?
- Woher stammen die nachgewiesenen Pestizide?
- Wie wird die Wasserqualität mittelgrosser Fließgewässer basierend auf einer möglichst vollständigen Erfassung von PSM und Bioziden beurteilt?

Die Ergebnisse sollen auch klare empirische Hinweise geben, welche Stoffe man in Zukunft regelmässig untersuchen sollte und welche zukünftig aus den Monitoring-Programmen gestrichen werden können.

Um diese Fragen zu beantworten, wurden Wasserproben von fünf mittelgrossen Fließgewässern (Flussordnungszahl nach Strahler 4-5, siehe [2]) untersucht, die aufgrund der Landnutzung ihrer Einzugsgebiete (EZG) den Einsatz von einer hohen Anzahl unterschiedlicher PSM und Biozide erwarten liessen. Die Wasserproben wurden auf möglichst alle polaren organisch-synthetischen Pestizide untersucht. Diese nahezu vollständige Erfassung ist heute dank der Verwendung von modernsten analytischen Messmethoden (Flüssigchromatographie - hochauflösende Tandem-Massenspektrometrie) möglich geworden [5].

Die Untersuchungen waren Teil der Nationalen Beobachtung Oberflächengewässerqualität (NAWA), die von Bund und

Kantonen koordiniert durchgeführt werden [6]. Neben der Daueruntersuchung *NAWA Trend*, bei der an 111 Standorten in der Schweiz klassische chemische und biologische Parameter untersucht werden, bietet *NAWA Spez* (Nationale Beobachtung Oberflächengewässerqualität, problembezogene Spezialbeobachtung) die Möglichkeit, spezifischen Fragestellungen vertieft nachzugehen. Die hier präsentierten Resultate wurden im Rahmen des ersten *NAWA-Spez*-Programms im Jahr 2012 erhoben.

METHODE

STANDORTAUSWAHL

Die Untersuchungsgebiete wurden aus den bereits existierenden 111 *NAWA-Trend*-Stellen ausgewählt. Um Stellen auszuwählen, an denen eine Vielzahl von verschiedenen Stoffen zu erwarten waren, wurden folgende Kriterien berücksichtigt:

- Grösse der EZG der Standorte
- Art und Intensität der Landnutzung im EZG
- regionale Verteilung der Standorte in der Schweiz

Die EZG-Grösse wurde auf 35-150 km² beschränkt. In kleineren Gebieten können Anwendungen weniger Landwirte zu sehr ins Gewicht fallen und die Vielfalt der Stoffe würde eingeschränkt. Von den 111 *NAWA-Trend*-Stellen erfüllen 43 EZG das genannte Grössenkriterium [6].

In einem zweiten Schritt wurde die Landnutzung der EZG dieser 43 *NAWA-Trend*-Stellen analysiert. Ziel war es, jene EZG auszuwählen, welche die höchsten Flächenanteile an wichtigen landwirtschaftlichen Kulturen und Siedlungsflächen haben. Bei den landwirtschaftlichen Kulturen wurde einerseits darauf geachtet, dass die EZG einen hohen Anteil der grossen Feldkulturen Weizen, Mais, Raps und Zuckerrüben aufweisen. Andererseits sollten aber auch Gebiete vertreten sein, die hohe Anteile an pestizidintensiven Spezialkulturen wie Obst-, Gemüse-, Wein- und Kartoffelanbau aufweisen [7, 8]. Diese Spezialkulturen machen in der Regel geringere Flächenanteile als die grossen Feldkulturen aus. Ein weiteres Kriterium war, dass die Gewässer unterschiedliche Anteile an gereinigtem Abwasser enthalten (Anteile zwischen 0 und 90% gereinigtes Abwasser am Niedrigwasserabfluss). Um auch regionale

Unterschiede in der Pflanzenschutzmittelanwendung abdecken zu können, wurden die Standorte über das gesamte Schweizer Mittelland verteilt.

Die vorhandenen Ressourcen erlaubten die Durchführung der Untersuchung in fünf Fließgewässern. Ausgewählt wurden die Salmsacher Aach (TG), der Furtbach (ZH), die Surb (AG), der Limpach (SO) und die Mentue (VD) (Fig. 1a). Die zwischen 38 km² und 105 km² grossen EZG dieser Fließgewässer erfüllen die oben genannten Kriterien zu Landnutzung und Abwasseranteil. Verglichen mit allen Gewässerabschnitten mittelgrosser Fließgewässer (Floz [Flussordnungszahl] 3-6) in der unteren Hälfte der Schweiz (unterhalb 1080 m.ü.M) [9] weisen die EZG der fünf ausgewählten Stellen folgende Charakteristika auf: relativ hohe Flächenanteile von grossen Feldkulturen und von Siedlungsflächen sowie teilweise hohe Anteile an Spezialkulturen (1-2 Spezialkulturen pro Gebiet) (Fig. 1b-g). Oberhalb der Messstelle der Salmsacher Aach liegt keine ARA, sodass sie kein gereinigtes Abwasser enthält. Beim Furtbach ist der Abwasseranteil während Niedrigabfluss hingegen sehr hoch.

Die Standorte sind folglich repräsentativ für intensiv landwirtschaftlich und urban genutzte Gebiete des Schweizer Mittellandes. Deshalb kann in den untersuchten Fließgewässern eine relativ grosse Vielzahl an verschiedenen Pestiziden erwartet werden.

PROBENAHEME

Für PSM und auch für die meisten Biozide erwartet man während Regenereignissen den Haupteintrag und die höchsten Konzentrationen in den Gewässern (z.B. [10]). Bei den PSM sind die Einträge saisonal während der jeweiligen Applikationsperioden am höchsten [11].

Um die mittlere Belastung der fünf Fließgewässer zu erfassen, wurden pro Standort kontinuierlich neun zeitproportionale Zweiwochenmischproben aus der Wasserphase von Anfang März bis Ende Juli 2012, der Hauptapplikationszeit der PSM, genommen. Die jeweiligen Teilproben wurden mit einer Frequenz von 60 Minuten gezogen (Ausnahme Furtbach: 10 Minuten). Es wurden jeweils Wochenmischproben von den beteiligten Kantonen entnommen, die gekühlt bei ihnen gelagert wurden. Einmal pro Monat wurden die Proben an die Eawag versandt, wo

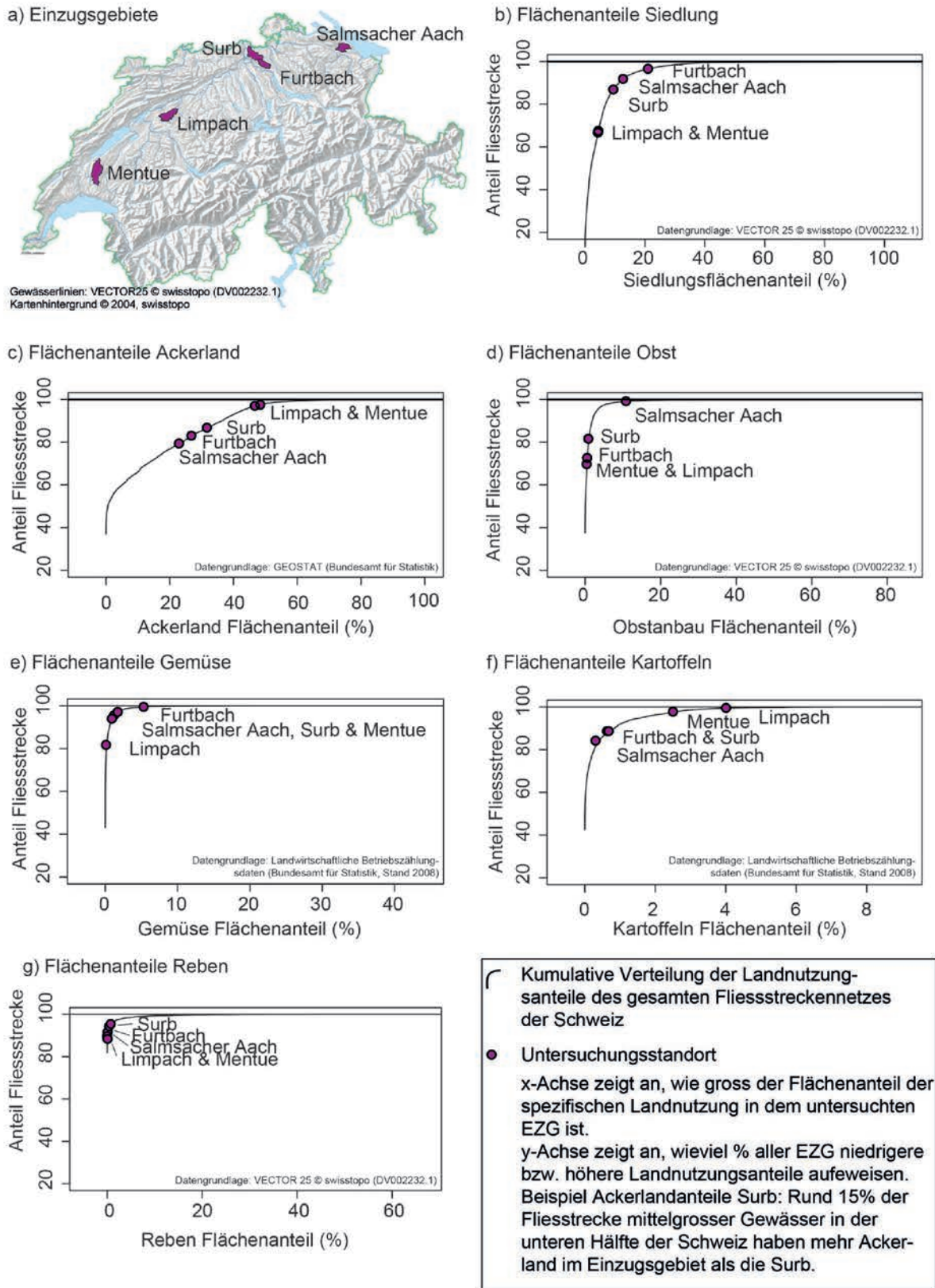


Fig. 1 a) Einzugsgebiete (EZG) der fünf ausgewählten Messstellen. b-g) Kumulative Landnutzungsanteile in den EZG der Flie遝sstrecken aller mittelgrossen Flie遝sgewässer (Flosz 3-6) b) kumulative Siedlungsflächenanteile, c) kumulative Ackerlandflächenanteile, d) kumulative Obstflächenanteile, e) kumulative Gemüseanteile, f) kumulative Kartoffelanteile, g) kumulative Rebenanteile

a) Bassins versants (BV) des 5 points de mesure, b-g) Parts cumulatives d'utilisation du territoire (BV des voies d'écoulements de tous les cours d'eau de dimension moyenne) (Flosz 3-6), b) Somme des surfaces bâties, c) Sommes de surfaces cultivées, d) Somme des surfaces de verger, e) Sommes des surfaces maraichères, f) Somme des surfaces allouées à la culture de pommes de terre, g) Somme des vignes

sie zu Zweiwochenmischproben vereinigt und bis zur Analyse bei -20°C gelagert wurden. In der Salmsacher Aach fehlen im März und im Limpach im April wenige Tage aufgrund eines Ausfalls des Probennehmers.

Das Ziel der Studie war, die mittlere chronische Exposition möglichst vieler Pestizide zu erheben. Mit den kontinuierlichen Zweiwochenmischproben wurde garantiert, dass alle Regenereignisse in der Saison und damit auch die wichtigsten Pestizideinträge gemessen wurden. So konnte ein möglichst breites Stoffspektrum im Gewässer erfasst werden. Frühere Pestiziduntersuchungen haben gezeigt, dass Maximalkonzentrationen, die in Gewässern über ein paar Stunden gemessen werden, um ein Vielfaches höher liegen als die gemessenen Konzentrationen in Zweiwochenmischproben (z.B. [12, 13]). Es war jedoch nicht das Ziel dieser Studie, Maximalkonzentrationen im Gewässer zu erfassen.

Das Konzept der Probenahme (Wasserphase, Zweiwochenmischprobe) führte zu gewissen Einschränkungen: a) Stoffe mit einer Halbwertszeit in Wasser geringer als sieben Tage können (trotz Kühlung) im Probennehmer einem wesentlichen Abbau unterliegen, b) Stoffe, die hauptsächlich an Partikel gebunden sind, wurden nicht erfasst, da nur die Wasserphase analysiert wird.

UNTERSUCHTE STOFFE

Aus der Gruppe der PSM wurden von den zwischen 2005 und 2011 über 450

zeitweise zugelassenen Wirkstoffen alle 220 polaren ($\log K_{ow} < 5$), synthetisch-organischen PSM berücksichtigt, die in den Jahren 2008–2010 mindestens in einem Jahr auf der BLW-Liste der verkauften PSM aufgeführt waren [14] (Tab. 1). Bei den Bioziden wurden von den über 370 notifizierten Wirkstoffen alle 109 polaren ($\log K_{ow} < 5$), synthetisch-organischen Stoffe untersucht, die in mindestens einem Produkt in der Schweiz registriert waren und sich im Wasser nicht sehr schnell abbauen ($DT_{50} > 1\text{Tag}$). Nicht berücksichtigt wurden kationische Verbindungen wie die sehr sorptiven quaternären Ammoniumverbindungen (QAV).

ANALYTIK

Alle Wasserproben wurden mithilfe der Festphasen-Extraktion (SPE, gemischte Kartusche mit *Reversed-Phase*-Materialien, Kationen- und Anionenaustauscher) um einen Faktor 1000 angereichert und mittels Flüssigchromatographie (HPLC) gekoppelt mit hochauflösender Tandem-Massenspektrometrie nach Elektrosprayionisation (*QExactive*, *Thermo Scientific*) analysiert (Methodendetails in [5] und [15]). Diese Methodik erlaubt eine breite Anreicherung und Ionisierung von polaren organischen Stoffen mit sehr unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften und eine sehr spezifische Auftrennung und Detektion jedes einzelnen Stoffs. Für 80% der Stoffe, von denen Referenzstandards bereits zur Verfügung standen (über 100 Stoffe), wurden Bestim-

mungsgrenzen kleiner 5 ng/l erreicht (*Target-Screening*).

Die Anwendung der hochauflösenden Massenspektrometrie hat den Vorteil, dass neben dem *Target-Screening*, bei dem Referenzstandards für die Stoffe zur Verfügung stehen, gezielt nach Stoffen aufgrund ihrer exakten Masse gesucht werden kann, ohne dass vorab ein Referenzstandard zur Verfügung steht (*Suspect-Screening*). Moschet et al. [15] konnten zeigen, dass man mit diesem Konzept sehr effizient und erfolgreich nach Pestiziden suchen kann. Detektierte, verdächtige Stoffe können in einem weiteren Schritt mithilfe eines später hinzugekauften Referenzstandards eindeutig identifiziert und quantifiziert werden. Für das Screening der hier vorliegenden Untersuchung wurde nach der Masse der restlichen Pestizide, für die zunächst keine Referenzstandards zur Verfügung standen, gesucht. Mit diesem Verfahren konnten 25 Substanzen nach Kauf eines Referenzstandards bestätigt und quantifiziert werden.

Mit der beschriebenen *Target-* und *Suspect-Screening*-Methode konnten 91% aller 220 polaren organisch-synthetischen PSM sowie 81% aller 109 polaren organisch-synthetischen Biozide erfasst werden (Tab. 1). Zu den mit dieser Methode nicht analysierbaren Pestiziden gehören zum einen die sehr sorptiven, toxischen Pyrethroid-Insektizide oder Stoffe wie Glyphosat, für die eine Spezial-Analytik nötig ist. Bei den Pyrethroiden erwartet man aufgrund der starken Sorption sehr geringe Konzentrationen im Gewässer, aufgrund der hohen Toxizität ist es aber trotzdem möglich, dass ökotoxikologische Qualitätskriterien überschritten werden. Von Glyphosat werden hohe Konzentrationen in der Grössenordnung von anderen Herbiziden erwartet, aufgrund der geringen Ökotoxizität sollte Glyphosat aber auf die vorliegende ökotoxikologische Beurteilung der Wasserqualität nur einen geringen Einfluss haben. Zusätzlich wurde noch nach 123 Pestizid-Transformationsprodukten in den Gewässerproben gescreent.

ÖKOTOXIKOLOGISCHE QUALITÄTSKRITERIEN

Für die Risikobeurteilung wurden Qualitätskriterien, die gemäss dem Leitfaden der EU-Wasserrahmenrichtlinie [16] hergeleitet wurden, als Vergleichsbasis verwendet. Da durchschnittliche Konzentrationen über zwei Wochen gemes-

	Pflanzenschutzmittel					Biozide	
	Herbizide	Fungizide	Insektizide	Total	Prozent	Total	Prozent
Zugelassene Stoffe	–	–	–	469 ¹	–	372 ²	–
Betrachtete Stoffe ³	105	73	42	220	100%	109	100%
Messbar	99	70	31	200	91%	88	81%
Messbar Targets ⁴	63	33	17	113	51%	27	25%
Messbar Suspects	36	37	14	87	40%	61	56%
Nicht messbar	6	3	11	20	9%	21	19%

¹ Zwischen 2005 und 2011 mindestens zeitweise zugelassene Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe. Aktuell sind ca. 340 chemische Wirkstoffe für die Verwendung in Pflanzenschutzmitteln genehmigt.

² Aus der Liste der notifizierten Biozid-Wirkstoffe 2011.

³ Pflanzenschutzmittel: Anzahl verkaufter organisch-synthetischer Wirkstoffe (d. h. ohne anorganische und natürlich vorkommende Stoffe) ohne unpolare, sorptive Stoffe ($\log K_{ow} > 5$); Biozide: In mindestens einem Produkt registrierte organisch-synthetische Wirkstoffe ohne unpolare, sorptive Stoffe ($\log K_{ow} > 5$), ohne sorptive quaternäre Ammoniumverbindungen (QAV), ohne schnell abbaubare ($DT_{50} < 1\text{Tag}$) Stoffe.

⁴ Substanzen, die im *Suspect-Screening* detektiert wurden, welche nachträglich mittels Referenzstandard quantifiziert wurden, wurden zu den Targets gezählt.

Tab. 1 Anzahl und Art der untersuchten Pestizide (Pflanzenschutzmittel und Biozide) – Wirkstoffe mit Doppelzulassung als Pflanzenschutzmittel und Biozid sind doppelt aufgeführt
Nombre et types de pesticides analysés (produits phytopharmaceutiques et biocides) – Substances actives avec double autorisation (phytopharmaceutique et biocides) indiqués deux fois

sen wurden, wurden chronische Qualitätskriterien (CQK) als Massstab herangezogen. Diese wurden vom Oekotoxzentrum erarbeitet [17]. Für Substanzen, für die das Oekotoxzentrum noch keine Qualitätskriterien vorgeschlagen hat, wurden chronische Qualitätskriterien, die ebenfalls gemäss dem Leitfaden der EU in anderen Ländern festgelegt wurden, verwendet. Wenn kein veröffentlichtes Qualitätskriterium gefunden wurde, wurde wo möglich ein *ad-hoc*-Wert basierend auf den Zulassungsdaten hergeleitet.

RESULTATE

ANZAHL GEFUNDENER STOFFE

Das Hauptziel der Untersuchung war es, herauszufinden, wie viele verschiedene PSM und Biozide man in mittelgrossen Fließgewässern findet, die durch unterschiedliche Landnutzung beeinflusst sind. Insgesamt wurden an den fünf Standor-

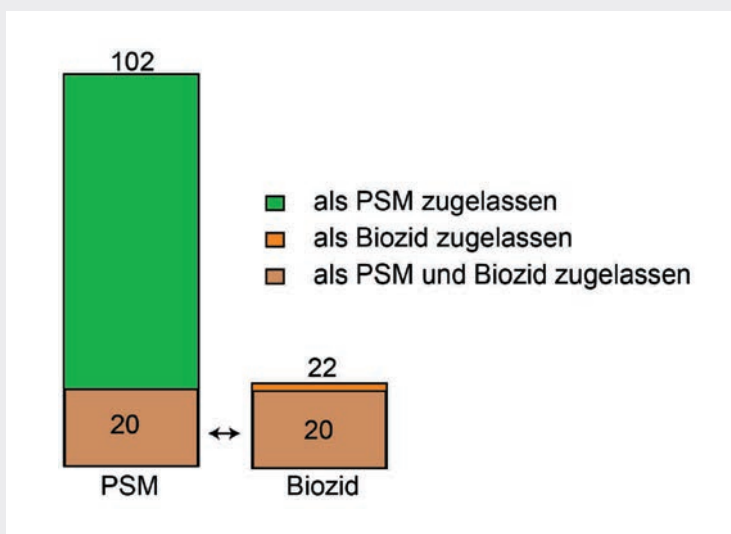


Fig. 2 Anzahl nachgewiesener Pflanzenschutzmittel und Biozide in der umfassenden Pestiziduntersuchung

Nombre de produits phytopharmaceutiques et de biocides mis en évidence dans l'étude globale sur les pesticides

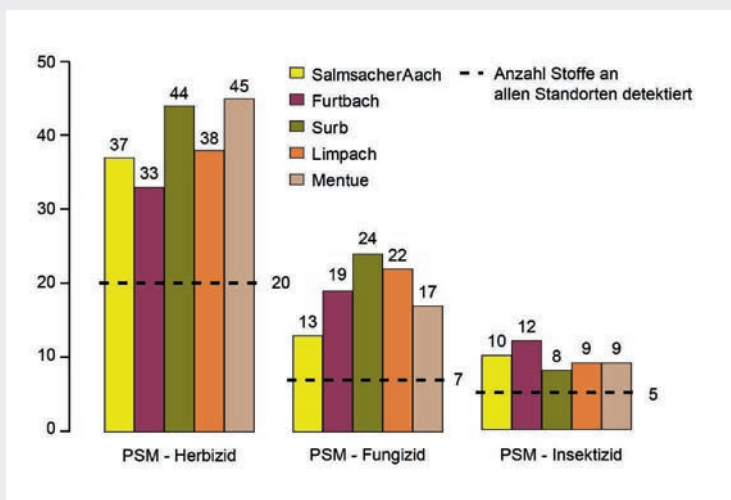


Fig. 3 Anzahl gefundener Herbizide, Fungizide und Insektizide pro Untersuchungsstation (als PSM zugelassene sowie doppelt zugelassene Wirkstoffe)

Nombre d'herbicides, fongicides et insecticides par station d'étude (substances actives autorisées: produits phytopharmaceutiques et à double autorisation)

ten 104 verschiedene PSM und Biozide gefunden. Unter diesen 104 waren 82 reine PSM, 20 Wirkstoffe mit Doppelzulassung als PSM und Biozid und nur zwei reine Biozide (Fig. 2). Da 82 Stoffe reine PSM waren, kann der Grossteil der Pestizidbelastung den als PSM zugelassenen Wirkstoffen zugeschrieben werden.

Pflanzenschutzmittel

Die 102 gefundenen PSM entsprechen rund der Hälfte aller überhaupt verkauften polaren, synthetisch-organischen PSM in der Schweiz (Tab. 1). Über alle Stationen hinweg wurden aus der Gruppe der PSM hauptsächlich Herbizide (Stoffe gegen unerwünschte Pflanzen) nachgewiesen (54 Wirkstoffe), gefolgt von Fungiziden (Stoffe gegen Pilzkrankheiten) (31 Wirkstoffe) und Insektiziden (Stoffe gegen Insekten) (17 Wirkstoffe). Obwohl Gebiete mit zum Teil sehr unterschiedlichen Landnutzungen ausgewählt wurden, konnten an allen fünf Standorten etwa gleich viele verschiedene PSM nachgewiesen werden (64–76 Stoffe). Nicht nur die Gesamtanzahl, sondern auch die Anzahl der nachgewiesenen Substanzen innerhalb der jeweiligen PSM-Klasse (Fig. 3) war sehr ähnlich. Die grössten Unterschiede in der Substanzanzahl zwischen den Standorten wurden bei den Fungiziden beobachtet (13–24 Stoffe). Bemerkenswert ist weiter, dass insgesamt 32 PSM an allen fünf Standorten mindestens einmal gefunden wurden (s. *Räumliche Verteilung der Substanzen*).

Biozide

Wie bereits erwähnt, wurden 20 Wirkstoffe mit Doppelzulassung als PSM und Biozid gefunden und nur zwei reine Biozide (Chlormethylisothiazolinon [CMI] und N,N-diethyl-3-methylbenzamid [DEET]). Das Konservierungsmittel CMI wurde dabei nur selten detektiert, das Insekten-Repellent DEET wurde hingegen in allen Gebieten häufig gefunden. Dass DEET häufig in relativ hohen Konzentrationen in Schweizer Fließgewässern vorkommt, konnte schon in mehreren kantonalen Untersuchungen gezeigt werden [2, 18–20].

Für die anderen Wirkstoffe mit Doppelzulassung kann nicht abschliessend beurteilt werden, welche Quelle (Landwirtschaft oder Siedlung) bedeutender ist. Dazu müssten detailliertere Abklärungen getätigt werden.

Transformationsprodukte

Von den 123 untersuchten Transformationsprodukten konnten 40 mindestens einmal detektiert werden (31 PSM-Herbizid-, 4 PSM-Fungizid-, 4 PSM-Insektizid und 1 Biozid-Transformationsprodukte). Zwischen 15 und 25 Transformationsprodukte wurden in jeder Probe nachgewiesen. Dabei wurden Herbizid-Transformationsprodukte von Chloroacetaniliden (z.B. Metolachlor-ESA, Metazachlor-ESA), Atrazin und Chloridazon sowie das Fungizid-Transformationsprodukt Azoxystrobin freie Säure in fast jeder Probe nachgewiesen. Die Konzentrationssumme aller Transformationsprodukte war in 35% der Proben grösser als 1 µg/l. Weil die Toxizität von Transformationsprodukten generell geringer ist als die Toxizität der Wirkstoffe, wurden die Transformationsprodukte nicht in die ökotoxikologische Beurteilung miteinbezogen.

KONZENTRATIONSBEREICHE

Rund 38% der Messwerte aller 104 Substanzen, die mindestens einmal gefunden wurden, lagen oberhalb der Bestimmungsgrenze, welche wie erwähnt für 80% der Substanzen tiefer

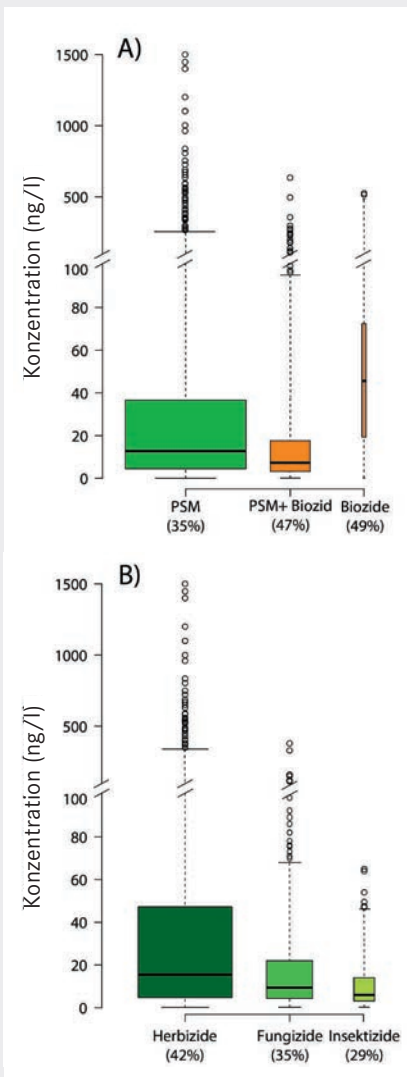


Fig. 4 Konzentrationsverteilung aller Positivdetektionen aufgeteilt in a) reine PSM, als PSM und Biozid zugelassene Wirkstoffe sowie reine Biozide, und b) PSM aufgeteilt in Herbizide, Fungizide und Insektizide (inkl. doppelt zugelassene Wirkstoffe). Die Breite der Boxplots sind proportional zur Anzahl Positiv-Detektionen. Die Whisker ziehen sich bis zum 5% bzw. 95% Perzentil der Konzentrationen. Die Prozentzahlen in Klammern geben die Detektionshäufigkeit wieder

Répartition des concentrations de toutes les détections positives, réparties en a) produits phytosanitaires purs, substances actives homologuées comme tels et biocides, ainsi que biocides purs, et b) produits phytosanitaires répartis en biocides, fongicides et insecticides (y c. substances actives à double homologation). La largeur des boîtes est proportionnelle au nombre de détections positives. Les «moustaches» s'étendent de percentile 5% jusqu'au 95% des concentrations. Les pourcentages indiquent la fréquence de détection

als 5 ng/l war. 75% aller Messwerte, die über der Bestimmungsgrenze lagen, befanden sich im Bereich von 1–50 ng/l, 9% zwischen 50 und 100 ng/l und 9% über 100 ng/l. Vereinzelt wurden in den Zweiwochenmischproben sogar Einzelstoff-Konzentrationen von mehr als 1000 ng/l gefunden. Insgesamt zeigten 31 verschiedene Stoffe Konzentrationen über 100 ng/l (21 PSM-Herbizide, 5 PSM-Fungizide, 2 Biozide, 2 Herbizide zugelassen als PSM und Biozid, 1 Insektizid zugelassen als PSM und Biozid) und drei PSM-Herbizide Konzentrationen über 1000 ng/l (Metamitron, Propyzamid, Dicamba). Die beiden reinen Biozide hatten dabei im Schnitt höhere Konzentrationen als die 82 nachgewiesenen reinen PSM (Fig. 4a). Innerhalb der PSM (inkl. doppelt zugelassene) wurden die Herbizide in den höchsten Konzentrationen nachgewiesen, gefolgt von den Fungiziden und den Insektiziden (Fig. 4b). Das Konzentrationsniveau war an allen fünf Standorten ähnlich (75%-Konzentration aller Positivdetektionen durchschnittlich 34 ng/l). Im Furtbach wurden im Schnitt etwas höhere (48 ng/l) und in der Salmsacher Aach etwas tiefere Konzentrationen (23 ng/l) gemessen.

RÄUMLICHE VERTEILUNG DER WIRKSTOFFE

VERBREITET VORKOMMENE STOFFE

Insgesamt wurden 33 Stoffe an allen Standorten detektiert (23 reine PSM, 9

doppelt zugelassene, 1 reines Biozid). Anhand von Erhebungen im Rahmen des Projektes Zentrale Auswertung Agrar-Umweltindikatoren der ART Tänikon [21], Expertenbefragungen und weiterer Literatur [8, 22] wurden die 33 Stoffe den Hauptkulturen in der Landwirtschaft und den Siedlungsquellen zugeordnet (Fig. 5). Bemerkenswert ist, dass diese 33 Stoffe aus sehr vielen verschiedenen Anwendungen in Siedlung und Landwirtschaft stammen können. Sowohl Stoffe, die repräsentativ für die grossen Feldkulturen (zum Beispiel Getreide oder Mais) sind, aber auch solche, die für die Siedlung und für Spezialkulturen wie Obst, Reben oder Gemüse repräsentativ sind, wurden gefunden. Interessanterweise stammen nur wenige dieser Stoffe (neun von 33) aus einer einzigen Anwendungsart. Dabei handelt es sich fast ausschliesslich um Herbizide, welche in grossen Feldkulturen eingesetzt werden (Getreide, Mais, Rüben). Bei zehn von 33 Stoffen kann ein substanzieller Eintrag aus der Siedlung (PSM im Gartenbereich, Biozid oder Tierarzneimittel) nicht ausgeschlossen werden, die restlichen zwei Drittel der Pestizide werden mit grosser Wahrscheinlichkeit hauptsächlich durch die Landwirtschaft in die Umwelt ausgebracht.

STANDORTSPEZIFISCHE STOFFE

Nebst den Stoffen, die überall vorkommen, ist es aufschlussreich, zu erfassen, welche Stoffe nur an wenigen Standorten vorkommen. Gründe dafür können

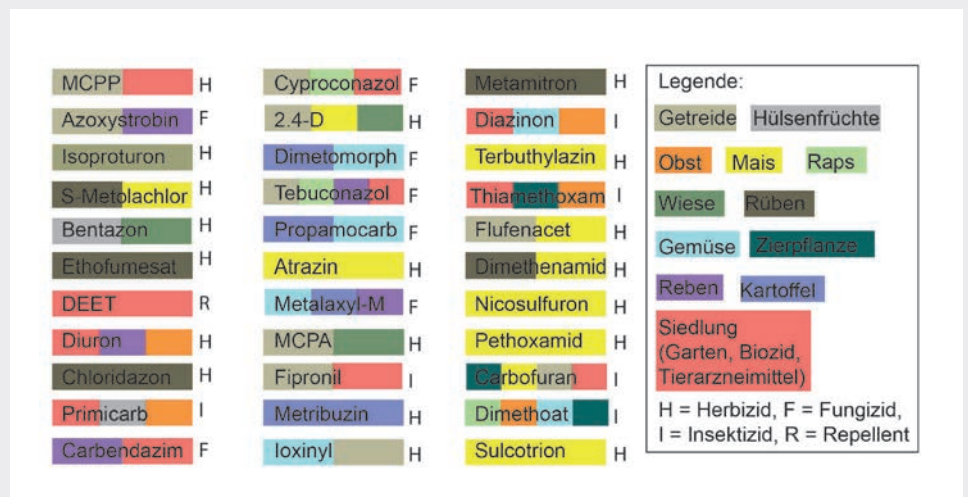


Fig. 5 Die 33 Stoffe, die an allen Standorten gefunden wurden, sowie deren Hauptanwendungen. Zuordnung zu Kulturen basiert auf Experteninterviews sowie auf der Erhebung der zentralen Agrarumweltindikatoren [8, 21, 22]
 Les 33 substances qui ont été trouvées sur tous les sites, ainsi que leurs principales utilisations. Affectation aux cultures basée sur des entretiens avec des experts ainsi que sur le relevé des indicateurs centraux de l'environnement agricole [8, 21, 22]

sein, dass sie in einer Kultur angewendet werden, die nur an wenigen Standorten häufig vorkommt, oder dass es regionale Unterschiede in der Anwendung gibt. Als standortspezifische Stoffe werden im Folgenden die zwölf Stoffe bezeichnet, die an maximal zwei Standorten, in diesen aber in mehr als einem Drittel aller Proben gefunden wurden.² Es fällt auf, dass sechs der zwölf standortspezifischen Stoffe in der Salsmischer Aach vorkommen. Dies hängt mit der mit Abstand höchsten Obstbaudichte im EZG der Salsmischer Aach zusammen (Fig. 1d), denn mit einer Ausnahme werden alle diese Stoffe mehrheitlich in den Obstkulturen eingesetzt. Der Standort mit dem zweithäu-

² Die zwölf standortspezifischen Stoffe sind: Benthiovalicarb-isopropyl, Dimefuron, Methoxyfenzoid, Chlorotoluron, Fludioxonil, Fluoxastrobin, Myclobutanil, Piperonyl Butoxid, Pyraclostrobin, Simazin, Tebufenozid, Terbacil.

figsten Vorkommen standortspezifischer Stoffe ist die Mentue (n=5). Die Mentue ist bezüglich Landnutzung kein besonderer Standort, aber er ist der einzige, der in der französischsprachigen Schweiz liegt. Es muss daher davon ausgegangen werden, dass zum Teil regionale Unterschiede bei der Wirkstoffauswahl zu standortspezifischen Befunden führen können.

ZEITLICHE DYNAMIK

Die Summe aller Pestizidkonzentrationen war in 78% aller Proben grösser als $1 \mu\text{g/l}$ (Fig. 6). Interessanterweise änderte sich die Gesamtsumme der gemessenen Konzentrationen in keinem Gewässer um mehr als einen Faktor zehn während der Untersuchungsperiode zwischen März und Juli und es konnten keine saisonalen Trends im Verlauf der Gesamtkonzentration festgestellt werden. Häufig machen wenige Herbizide einen grossen Anteil der jeweiligen Gesamtkonzentration aus. Allerdings wurden im März andere Herbizide in hohen Konzentrationen gemessen als im späteren Verlauf der Untersuchung. Eine zeitliche Dynamik konnte hingegen in der Anzahl gefundener Stoffe beobachtet werden. Zwischen März und Juni stieg die Anzahl gefundener Stoffe von durchschnittlich 25 auf 45 Substanzen an und fiel im Juli geringfügig auf 35 Substanzen ab.

BEURTEILUNG DER WASSERQUALITÄT

Für die Beurteilung der Wasserqualität wurden die Messwerte der zeitproportionalen Zweiwochenmischproben einerseits mit dem in der Gewässerschutz-Verordnung verankerten numerischen Anforderungswert von $0,1 \mu\text{g/l}$ [23] verglichen und andererseits mit dem chronischen Qualitätskriterium (CQK), das gemäss dem Leitfaden der EU-Wasserrahmenrichtlinie hergeleitet wurde [16]. Wie bereits im Kapitel *Konzentrationsbereiche* erwähnt, überschritten 31 verschiedene Pestizide die numerische Anforderung der Gewässerschutzverordnung ($0,1 \mu\text{g/l}$). 19 Stoffe überschritten das CQK in mindestens einer Probe (Fig. 7). Die meisten Stoffe mit Überschreitungen der chronischen Qualitätskriterien waren Herbizide (13 von 19), gefolgt von den Insektiziden (4). Neben den zehn Stoffen, die sowohl die numerische Anforderung als auch das CQK überschreiten, rücken je nach Beurteilungsansatz (numerisch oder ökotoxikologisch) andere Stoffe in den Fokus. Beispielsweise wurden 21 Stoffe in Konzentrationen über $0,1 \mu\text{g/l}$ nachgewiesen, welche anhand der jeweiligen Qualitätskriterien als ökotoxikologisch unkritisch beurteilt wurden. Auf der anderen Seite erfüllten neun Stoffe das Kriterium $0,1 \mu\text{g/l}$ zu jeder Zeit, überschritten aber ihre ökotoxikologischen Qualitätskriterien. Am wenigsten Stoffe (4) überschritten ihr CQK in der Salsmischer Aach, am meisten Stoffe (11) wurden in der Surb über ihren jeweiligen CQK gemessen. Die Hälfte der 19 Stoffe, die in mindestens einer Probe über dem CQK nachgewiesen wurden, zeigte an mindestens zwei Standorten Überschreitungen des CQK. Zwei Substanzen (Terbutylazin und Diuron) überschritten das chronische Qualitätskriterium sogar an vier Standorten.

In Tabelle 2 sind die CQK der Stoffe mit mehr als einer Überschreitung aufgelistet. Alle CQK wurden mit der Sicherheitsfaktormethode hergeleitet, bei der der tiefste verlässliche und relevante chronische Toxizitätswert durch einen Faktor geteilt wird, der Unsicherheiten bei der Herleitung Rechnung tragen soll. Ein Faktor von 10 ist der tiefste Faktor, der dabei

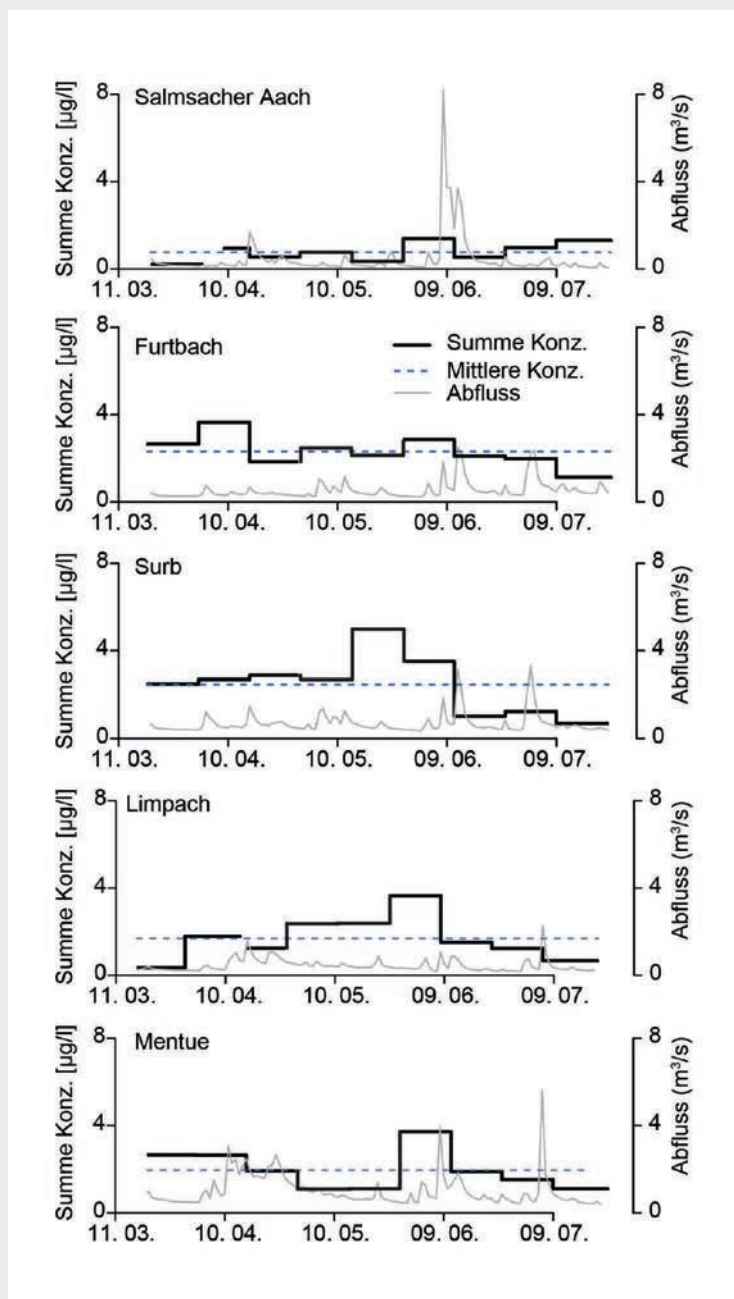


Fig. 6 Summe aller Pestizidkonzentrationen in den Zweiwochenmischproben
Somme de toutes les concentrations de pesticides dans les échantillons composites
prélevés sur deux semaines

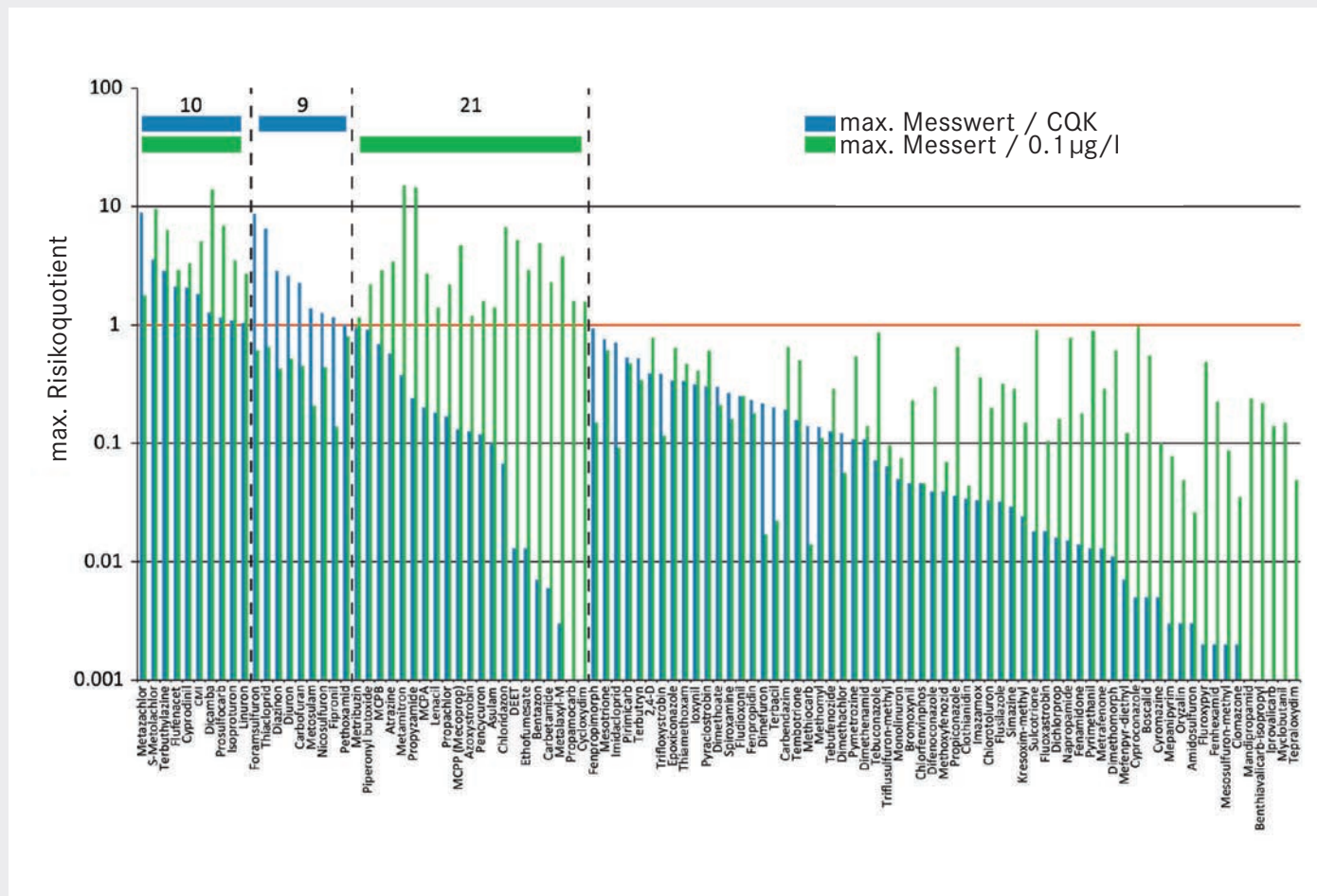


Fig. 7 Risikoquotienten aller detektierten Stoffe (logarithmisch aufgetragen und geordnet nach Grösse des Risikoquotienten).

Blau: Risikoquotient = max. Messwert/CQK. Grün: Risikoquotient = max. Messwert/0,1 µg/l. Werte oberhalb der roten Linie bezeichnen eine Überschreitung des jeweiligen Wertes

Quotients de risque de toutes les substances détectées (reportés de façon logarithmique est classés selon l'importance du quotient de risque).

Bleu: Quotient de risque = valeur de mesure max./critère de qualité chronique. Vert: Quotient de risque = valeur de mesure max./0,1 µg/l. Les valeurs situées au-dessus de la ligne rouge désignent un dépassement de la valeur respective

Name	Wirkart	Anzahl Überschreitungen des CQK	CQK (ng/l)	Verwendeter Sicherheitsfaktor	Verhältnis AQK zu CQK	Quelle
Diuron	Herbizid	13	20	10	3	Ökotoxzentrum (2013) [17]
Metazachlor	Herbizid	12	20	10	35	Ineris (2013) [24]
S-Metolachlor	Herbizid	9	270	10	10	Slowenien [25]
Diazinon	Insektizid	8	15	10	1	Ökotoxzentrum (2013) [17]
Terbutylazin	Herbizid	6	220	10	6	Ökotoxzentrum (2013) [17]
Thiacloprid	Insektizid	6	10	Keine Angabe ¹	11	RIVM (2013) [26]
Carbofuran	Insektizid	4	20	10	kein AQK ³	Ineris (2013) [24]
Foramsulfuron	Herbizid	4	7	100 ²	kein AQK ³	Andersson und Kreuger (2011) [27]
Flufenacet	Herbizid	3	137	10	4	LAWA (2010) [28]
CMI	Biozid	2	280	10	kein AQK ³	RIVM (2013) [26]
Metosulam	Herbizid	2	15	10	5	Ökotoxzentrum ad hoc ⁴
Nicosulfuron	Herbizid	2	35	10	5	Ineris (2013) [24]

¹ Vermutlich 100 auf akuten EC50 einer besonders empfindlichen Insektengruppe, für die kein chronischer Test vorlag.
² Auf den akuten EC50 einer besonders empfindlichen Art Pflanzengruppe, für die kein chronischer Toxizitätswert vorlag.
³ In der Quelle wurde nur ein chronisches Qualitätskriterium (CQK), nicht aber ein akutes Qualitätskriterium (AQK) publiziert.
⁴ CQK und AQK ohne weitere Datenrecherche abgeleitet, basierend auf dem Zulassungsdossier der EFSA (Draft Assessment Report) aus dem Jahr 2010. Unpubliziert.

Tab. 2 Chronische Qualitätskriterien (CQK) der Stoffe mit mehr als einer Überschreitung. Zusätzlich ist noch das Verhältnis des akuten Qualitätskriteriums (AQK) zum CQK angegeben
 Critères de qualité chroniques (CQK) des substances présentant plus d'un dépassement. En outre, le rapport entre le critère de qualité aigu (AQK) et le critère de qualité chronique est également indiqué

verwendet werden kann, und entspricht einer soliden Datengrundlage.

Das Messkonzept mit Zweiwochenmischproben eignet sich, da es sich um durchschnittliche Konzentrationen handelt, nicht

für einen Vergleich mit akuten Qualitätskriterien (AQK), die nie überschritten werden sollten. Die höchsten Konzentrationen in den Gewässern während der Messperiode lagen mit grosser Wahrscheinlichkeit um ein Vielfaches höher als die

Name	Zulassungsstatus	Wirkart	Bestimmungsgrenze (ng/l)	Detektionshäufigkeit (Anteil Nachweise > 5ng/l)	Maximale Konzentration (ng/l)	Anzahl Überschreitungen des CQK	Anzahl Standorte mit Nachweis der Substanz
S-Metolachlor	P	Herbizid	1	98%	960	9	5
Terbuthylazin	P BX	Herbizid	9	62%	630	6	5
Isoproturon	P B	Herbizid	1	67%	350	1	5
Diuron	P B	Herbizid	2	60%	52	13	5
Flufenacet	P	Herbizid	3	44%	290	3	5
CMI	B	Bakterizid/Fungizid	8	9%	510	2	2
Prosulfocarb	P	Herbizid	10	44%	690	1	4
Cyprodinil	P	Fungizid	5	38%	330	1	4
Linuron	P	Herbizid	9	38%	270	1	4
Dicamba	P	Herbizid	25	20%	1400	1	3
MCCP (Mecoprop)	P	Herbizid	1	98%	470	0	5
DEET	B	Repellent	7	87%	520	0	5
Bentazon	P	Herbizid	1	80%	490	0	5
Ethofumesat	P	Herbizid	3	80%	290	0	5
MCPA	P	Herbizid	7	76%	270	0	5
Chloridazon	P	Herbizid	2	73%	670	0	5
Atrazin	PX	Herbizid	8	71%	350	0	5
Metalaxyl-M	P	Fungizid	1	64%	380	0	5
Metamitron	P	Herbizid	25	62%	1500	0	5
Propyzamid	P	Herbizid	1	60%	1450	0	4
Metazachlor	P	Herbizid	2	44%	180	12	4
Diazinon	PX BX T	Insektizid	3	47%	43	8	5
Thiacloprid	P B	Insektizid	4	22%	65	6	4
Carbofuran	PX	Insektizid	10	22%	45	4	4
Foramsulfuron	P	Herbizid	2	9%	61	4	4
Nicosulfuron	P	Herbizid	1	38%	44	2	5
Metosulam	P	Herbizid	2	4%	21	2	1
Pethoxamid	P	Herbizid	1	24%	80	1	5
Fipronil	P B T	Insektizid	1	2%	14	1	5
Azoxystrobin	P	Fungizid	1	76%	120	0	5
2,4-D	P	Herbizid	4	76%	78	0	5
Carbendazim	P B	Fungizid	5	69%	65	0	5
Dimethomorph	P	Fungizid	2	62%	61	0	5
Cycloxydim	P	Herbizid	2	58%	160	0	4
Propamocarb	P	Fungizid	0.3	53%	160	0	5
MCPB	P	Herbizid	7	16%	290	0	3

Zulassungsstatus: P = zugelassen als Pflanzenschutzmittel (PSMV); B = notifiziert als Biozid (VBPI); T= zugelassen als Tierarzneimittel (TAMV); PX oder BX = PSM oder Biozid (zwischen 2005 und 2011 zeitweise zugelassen, heute aber nicht mehr)

Tab. 3 Übersicht über die Pestizide, deren Messwerte zu den 20 meist detektierten und/oder zu den 20 mit den höchsten Konzentrationen und/oder zu den 20 mit den meisten Überschreitungen des chronischen Qualitätskriteriums (CQK) gehören. Die wichtigsten 20 in den jeweiligen Kategorien sind rot markiert. Zusätzlich sind alle Substanzen hellrot markiert, welche an allen fünf Standorten mindestens einmal gefunden wurden

Aperçu des pesticides dont les valeurs de mesure appartiennent aux 20 substances les plus détectées et/ou présentant les concentrations les plus importantes et/ou aux 20 substances présentant les dépassements les plus importants du critère de qualité chronique. Les 20 principales substances dans les catégories respectives sont marquées en rouge. En outre, toutes les substances qui ont été trouvées au moins une fois sur les 5 sites sont marquées en incarnadin

nachgewiesenen Konzentrationen. Trotzdem zeigt ein Vergleich der Messwerte mit den AQK, dass Diazinon in acht Proben sogar über dem AQK gemessen wurde, welches in diesem Fall identisch ist mit dem CQK. Es ist anzunehmen, dass bei Erfassung der tatsächlichen Spitzenkonzentrationen zusätzliche Überschreitungen des AQK nachgewiesen würden, da für fast die Hälfte der Stoffe in *Tabelle 2* der AQK nur ≤ 10 -fach höher als der CQK ist und die Maximalkonzentrationen im Fliessgewässer durchaus um einen Faktor 10 höher liegen können als die durchschnittlichen Konzentrationen in Zweiwochenmischproben.

DIE GEWÄSSERRELEVANTESTEN PESTIZIDE

Um aus den Resultaten des umfassenden Screenings die fürs Gewässer relevantesten Pestizide auszuwählen, wurden die folgenden Kriterien berücksichtigt:

- Detektionshäufigkeit
- Maximalkonzentrationen
- Anzahl Überschreitungen des chronischen ökotoxikologischen Qualitätskriteriums (CQK)

Tabelle 3 gibt einen Überblick über die jeweils 20 wichtigsten Stoffe hinsichtlich der Detektionshäufigkeit, der Maximalkonzentrationen und der Überschreitungen des chronischen ökotoxikologischen Qualitätskriteriums. Für die Bestimmung der Detektionshäufigkeit eines Stoffes wurden nur Werte oberhalb von 5 ng/l berücksichtigt, da sonst die Bestimmungsgrenze einen zu grossen Einfluss auf die Anzahl Detektionen hätte und die Stoffe nicht untereinander vergleichbar wären. Die zuoberst rangierten drei Stoffe (S-Metolachlor, Terbutylazin, Isoproturon) fanden sich unter den 20 wichtigsten in allen drei Kategorien, weitere 17 Stoffe in zwei Kategorien. Von den 36 aufgeführten Stoffen sind bzw. waren 27 ausschliesslich als PSM zugelassen, 7 sowohl als PSM als auch als Biozid und 2 ausschliesslich als Biozid notifiziert. Es fällt auf, dass die gesamte Liste durch Herbizide dominiert ist (24 Stoffe) gefolgt von den Fungiziden (6) und den Insektiziden (4). Die Insektizide kamen allesamt wegen der Überschreitung des chronischen Qualitätskriteriums in die Auswahl, die Fungizide mehrheitlich aufgrund der Detektionshäufigkeit und die Herbizide häufig aufgrund mehrerer Aspekte.

DETEKTIONSHÄUFIGKEIT

Mit Abstand am häufigsten (in > 95% der Proben) wurden die Herbizide Mecoprop und S-Metolachlor gefunden. Mecoprop wird sehr vielfältig in Garten, Getreide, aber auch in Bitumenbahnen von Flachdächern verwendet – die Hauptquelle des Eintrags ist bis heute unklar. Aufgrund der Anwendungsmengen muss aber vermutet werden, dass alle drei Quellen substantiell zur Belastung beitragen. S-Metolachlor wird in der Landwirtschaft in verschiedenen Kulturen angewendet, hauptsächlich bei Rüben und Mais. Aus der Siedlung sind keine Anwendungen bekannt.

MAXIMALKONZENTRATIONEN

Die zwanzig höchsten Maximalkonzentrationen einzelner Stoffe reichen von 270 ng/l bis zu 1500 ng/l. Da es sich bei den gemessenen Werten um durchschnittliche Konzentrationen in einer Zweiwochenmischprobe handelt, muss von weit höheren Maximalkonzentrationen während dieses Zeitraums ausgegangen

werden. Bis auf drei Stoffe (DEET, CMI, Metalaxyl) sind in der Kategorie der Maximalkonzentration alles Herbizide.

ÜBERSCHREITUNGEN CHRONISCHER QUALITÄTSKRITERIEN

Die meisten Überschreitungen des chronischen Qualitätskriteriums zeigte Diuron (13 von 45 Proben). Diuron ist ein Biozid, das in Fassaden zum Einsatz kommt, aber auch in ähnlichen Mengen in der Landwirtschaft spezifisch im Obst- und Rebbau verwendet wird [10, 29]. Ähnlich viele Überschreitungen wie Diuron wurden für Metazachlor (12 Proben, Raps, Gemüse) festgestellt, gefolgt von zwei weiteren Herbiziden (S-Metolachlor, Terbutylazin) und zwei Insektiziden (Diazinon, Thiacloprid) mit sechs bis neun Überschreitungen. Thiacloprid gehört zur relativ neuen Gruppe der Neonicotinoide. Diazinon darf seit dem 31.7.2013 nicht mehr als PSM angewendet werden und ist auch nicht mehr als Biozid zugelassen; es wird jedoch noch in unbekanntem Mengen als Tierarzneimittel verwendet. Die Diazinonbelastung sollte in Zukunft also abnehmen; ob sie ganz verschwindet, bleibt abzuwarten.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Mit dem bisher umfassendsten, schweizweit durchgeführte analytischen Pestizid-Screening konnten fast 300 Wirkstoffe und somit bis auf wenige Ausnahmen alle polaren organisch-synthetischen Pestizide erfasst werden. In allen fünf untersuchten mittelgrossen Fliessgewässern wurde eine Vielzahl von Pestiziden gefunden. Insgesamt wurden 104 verschiedene Pestizide nachgewiesen, wobei 102 als Pflanzenschutzmittel zugelassen waren und 22 als Biozide (20 waren doppelt zugelassen). In jeder Probe wurden im Schnitt 40 unterschiedliche Pestizide gefunden. Die meisten über der Bestimmungsgrenze nachgewiesenen Konzentrationen lagen im Bereich von 1-50 ng/l, es wurden aber auch mehrfach Konzentrationen über 100 ng/l und vereinzelt sogar über 1000 ng/l gemessen. Dies sind sehr hohe Konzentrationen, wenn man bedenkt, dass sie in Zweiwochenmischproben in mittelgrossen Gewässern detektiert wurden. Ebenfalls sehr hoch war jeweils die Summe aller Pestizidwirkstoffe, sie lag in 78% der Proben über 1000 ng/l. Man muss davon ausgehen, dass Maximalkonzentrationen in diesen Gewässern um ein Vielfaches höher lagen und dass Maximalkonzentrationen in kleineren Gewässern nochmals höher sind. Insgesamt zeigten 31 verschiedene Pestizide Überschreitungen der numerischen Anforderung der Gewässerschutzverordnung und 19 Pestizide, meist Herbizide oder Insektizide, Überschreitungen chronischer Qualitätskriterien. Diese Resultate zeigen, dass alle untersuchten Fliessgewässer während der gesamten Messperiode von März bis Juli erheblich durch verschiedenste Pestizide belastet waren und dass eine Beeinträchtigung der Organismen in den Gewässern nicht ausgeschlossen werden kann. Da die ausgewählten Standorte von ihrer Landnutzung her repräsentativ sind für eine mittlere bis hohe Belastungssituation mittelgrosser Fliessgewässer des Schweizer Mittellandes und der Talebenen, muss auf weiten Strecken mit einer ähnlich hohen Belastung gerechnet werden.

Je nach Beurteilungsansatz (numerisch vs. ökotoxikologisch) rücken zum Teil andere Wirkstoffe in den Fokus. Die ökotoxikologische Beurteilung ermöglicht es, Wirkstoffe zu identifizieren, die in den gemessenen Konzentrationen aus ökotoxikologischer Sicht besonders problematisch sind. Diese Beurteilung ist sehr wertvoll, aber nicht abschliessend, da auch Mischungen verschiedener Stoffe, deren Toxizität in der Regel höher liegt als

die höchste Einzelstofftoxizität, aquatische Organismen beeinträchtigen können, selbst wenn die Einzelstoffe alleine ihre ökotoxikologischen Qualitätskriterien nicht überschreiten. Die Vielzahl nachgewiesener Stoffe in jeder Probe ist ein klares Zeichen, dass für die ökotoxikologische Beurteilung in Zukunft Ansätze zur Beurteilung der Mischungstoxizität berücksichtigt werden müssen. Die Ergebnisse der Einzelstoffbeurteilung liefern auch dafür eine wertvolle Grundlage [30].

Eine breit angelegte Erfassung aller organisch-synthetischer Pestizide bei der Routineüberwachung von Fließgewässern ist zeit- und kostenintensiv. Kantonale Gewässerschutzfachstellen erfassen heute zwischen 1 und maximal 96 verschiedene Wirkstoffe, wobei die meisten Kantone maximal 50 Wirkstoffe untersuchen [2]. Eine zentrale Frage ist deshalb, welche Stoffe gemessen werden sollten, um die Gewässerqualität möglichst umfassend beurteilen zu können. Die durchgeführte Studie mit einer nahezu kompletten Detektion aller Pestizide hat dazu beigetragen, die relevantesten Wirkstoffe zu identifizieren.

Vergleicht man die in dieser Studie gefundenen Pestizide mit denen, die anhand von theoretischen Überlegungen (Einsatz und Umweltverhalten) eine hohe Relevanz fürs Gewässer hatten, kann festgestellt werden, dass diese in der Regel übereinstimmen und dass mit einer Auswahl von 30 bis 50 Stoffen ein Grossteil der PSM-Belastung erfasst wird (s. *Beurteilungskonzept für diffuse Mikroverunreinigungen* [31]). Für das Gewässer-Monitoring sollten bei der Stoffauswahl neben diesen schweizweit relevanten Pestiziden auch standortspezifische Stoffe berücksichtigt werden. Zur ortsspezifischen Anpassung der Untersuchungslisten können sowohl Landnutzungsstatistiken als auch Expertenwissen oder Verbraucherhebungen für das jeweilige Studiengebiet herangezogen werden. Mit einer sorgfältigen Auswahl von etwa 30 bis 50 Pestiziden wird in vielen Fällen ein ausreichender Beitrag zur Erfassung der Gewässerqualität möglich sein [32]. Vor allem für kleine EZG muss aber eingeschränkt werden, dass die Gewässerbelastung durchaus durch weniger häufig verwendete Pestizide zustande kommen kann, die mit allgemeinen Substanzlisten nicht abgedeckt sind. Durch die enormen Fortschritte der Spurenanalytik im Bereich der Multikomponentendetektion rückt in Zukunft eine analytische Vollerfassung der Pestizidbelastung auch für die tägliche Praxis in greifbare Nähe.

DANK

Wir möchten ganz herzlich allen Beteiligten der kantonalen Gewässerschutzlabore und Gewässerschutzfachstellen danken, insbesondere: *Philippe Vioget* (Kt. Vaud), *Thilo Arlt* und *Hansjörg Ryser* (Kt. Solothurn), *Arno Stöckli* und *Martin Märki* (Kt. Aargau), *Pius Niederhauser* und *Christian Balsiger* (Kt. Zürich) und *Heinz Ehmann* (Kt. Thurgau) sowie *Tobias Doppler* (Eawag). Ein ganz grosser Dank auch an *Alessandro Piazzoli*, *Philipp Longrée* und *Sebastian Huntscha* (Eawag) für die grosse Unterstützung bei der Analytik.

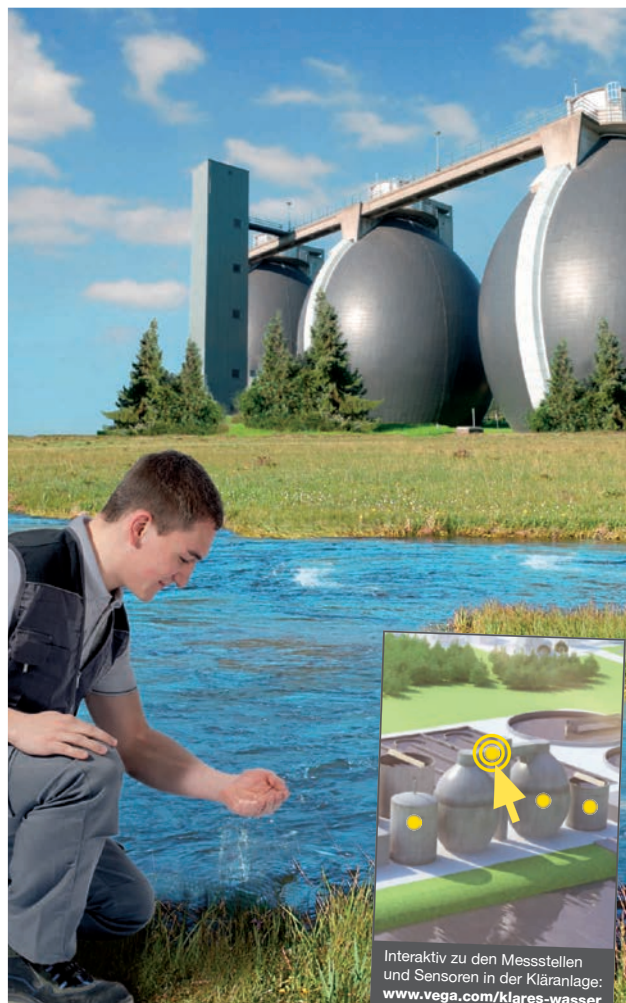
BIBLIOGRAPHIE

- [1] Liess, M.; Van der Ohe, P. (2005): Analyzing effects of pesticides on invertebrate communities in streams. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24 (4): p. 954-965
- [2] Munz, N.; Leu, C.; Wittmer, I. (2012): Pestizidmessungen in Fließgewässern – Schweizweite Auswertung. *Aqua & Gas*, 11: p. 10
- [3] SR-916.20 (2010): Pflanzenschutzmittel-Verordnung
- [4] SR-813.12, Biozidprodukte-Verordnung VBP
- [5] Singer, H.; Ruff, M.; Hollender, J. (2012): Auf der Suche nach den Unbekannten. *Eawag news*. 73
- [6] BAFU (2013): NAWA – Nationale Beobachtung Oberflächengewässerqualität. Konzept Fließgewässer, in *Umwelt-Wissen*. p. 72
- [7] Fliessbach, A.; Speiser, B. (2010): Beurteilung des Risikos von Pflanzenschutzmittelanwendungen in der Schweiz an Hand von Indikatoren, FIBL Forschungsinstitut für biologischen Landbau: Frick
- [8] Moschet, C. (2011): Faktenblatt Insektizide und Fungizide aus landwirtschaftlichen Nutzflächen, in *Faktenblatt*. Eawag: Dübendorf
- [9] Strahm, I. et al. (2013): Landnutzung entlang des Schweizer Gewässernetzes. *Aqua & Gas*, 5
- [10] Wittmer, I. et al. (2010): Significance of urban and agricultural land use for biocide and pesticide dynamics in surface waters. *Water Research*. 44: p. 2850-2862
- [11] Singer, H. et al. (2006): Evaluation der Ökomassnahmen – Gewässer und Pestizide – Konzept- und Ergebnisbericht, Eawag, Editor
- [12] Leu, C. et al. (2004): Simultaneous assessment of sources, processes, and factors influencing herbicide losses to surface waters in a small agricultural catchment. *Environmental Science & Technology*. 38 (14): p. 3827-3834
- [13] Doppler, T. et al. (2012): Spatial variability of herbicide mobilisation and transport at catchment scale: insights from a field experiment. *Hydrology and Earth System Sciences*. 16: p. 1947-1967
- [14] BLW (2010): Verkaufte Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe 2008-2010; Kategorien von Anwendungsmengen. Bundesamt für Landwirtschaft
- [15] Moschet, C. et al. (2013): Alleviating the Reference Standard Dilemma Using a Systematic Exact Mass Suspect Screening Approach with Liquid Chromatography-High Resolution Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*. 85 (21): p. 10312-10320
- [16] European Commission (2011): Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC) Technical Report – 2011 – 055 Guidance Document No. 27 Technical Guidance For Deriving Environmental Quality Standards ISBN: 978-92-79-16228-2
- [17] Oekotoxzentrum (2013): Vorschläge für akute und chronische Qualitätskriterien für ausgewählte schweizrelevante Substanzen. Available from: www.oekotoxzentrum.ch/expertenservice/qualitaetskriterien/vorschlaege
- [18] AWEL (2010): Pestiziduntersuchungen bei den Hauptmessstellen Furtbach bei Würenlos, Glatt vor Rhein, Jonen nach ARA Zwillikon, Reppisch bei Dietikon in den Jahren 2007 bis 2009. Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft, Baudirektion Zürich
- [19] AFU SG (2003): Pestizide in St. Galler Fließgewässern und im Grundwasser. *Umwelt Facts*. 2
- [20] Vonarburg, U. (2002): Pestizide in Aargauer Fließgewässern. *Umwelt Aargau*. Nr. 18: p. 4-7
- [21] Spycher, S.; Daniel, O. (2013): Agrarumweltindikator Einsatz von Pflanzenschutzmitteln – Auswertungen von Daten der Zentralen Auswertung Agrarumweltindikatoren (ZA-AUI) der Jahre 2009-2010. Quelle: Agroscope ART, Datenquelle: Zentrale Auswertung ART Tänikon. Forschungsanstalt Agroscope Changins-Wädenswil ACW
- [22] Krebs, R.; Hartmann, F.; Scherrer, D. (2008): Pflanzenschutzmittel im gewerblichen Gartenbau. Pilotstudie über die Anwendung, in *Umwelt-Wissen* Nr. UW-08. Bundesamt für Umwelt: Bern
- [23] SR-814.201 (1998): Gewässerschutzverordnung. Schweizland
- [24] Ineris (2013): Vorschläge für akute und chronische Qualitätskriterien. www.ineris.fr/
- [25] Slowenien, Summary report for S-metolachlor. ZVV Maribor – Institut za varstvo okolja
- [26] RIVM (2013): Vorschläge für akute und chronische Qualitätskriterien. www.rivm.nl/rvs/
- [27] Andersson, M.; Kreuger, J. (2011): Preliminära riktvärden för växtskyddsmedel i ytvattnen. Beräkning av riktvärden för 64 växtskyddsmedel som saknar svenska riktvärden

- [28] LAWA (2010): Stoffdatenblatt Flufenacet (142459-58-3) Stand: 15.03.2010. Erstellt von: AL-Luhnstedt
- [29] Burkhardt, M.; Dietschwiler, C. (2013): Mengenabschätzung von Bioziden in Schuttmitteln in der Schweiz – Bautenfarben und -putze (PA 7), Holz (PA 8), Mauerwerk (PA 10) und Antifouling (PA 21). Hochschule für Technik Rapperswil
- [30] Junghans, M.; Kunz, P.; Werner, I. (2013): Toxizität von Mischungen: Aktuelle, praxisorientierte Ansätze für die Beurteilung von Gewässerproben. Aqua & Gas, 5
- [31] Wittmer, I. et al. (in Vorbereitung): Mikroverunreinigungen – Beurteilungskonzept für organische Spurenstoffe aus diffusen Einträgen, in Studie im Auftrag des BAFU. Eawag: Dübendorf
- [32] Moschet, C. et al. (submitted): How A Complete Pesticide Screening Changes the Assessment of Surface Water Quality

> SUITE DU RÉSUMÉ

de rechercher dans les échantillons d'eau 288 substances actives organiques synthétiques polaires. Au total, on a pu mettre en évidence 104 pesticides différents. 82 substances actives étaient exclusivement utilisées comme produits phytopharmaceutiques, 2 étaient autorisées uniquement comme biocides et 20 substances avaient une double autorisation en tant que produits phytopharmaceutiques et biocides. Parmi les produits phytopharmaceutiques, la catégorie la plus représentée en nombre était celle des herbicides, suivie par celle des fongicides et des insecticides. En moyenne, on a mis en évidence dans chaque échantillon 40 pesticides différents. La plupart des concentrations supérieures à la limite de détermination se situaient entre 1 et 50 ng/l, mais de nombreux herbicides et quelques fongicides et biocides étaient cependant également présents dans des concentrations de plus de 100 ng/l; un plus petit nombre a été mesuré dans des concentrations de plus de 1000 ng/l. La somme des concentrations mesurées de tous les pesticides était, dans 78% des échantillons, > 1000 ng/l. Notons qu'il s'agit de concentrations moyennes sur deux semaines dans des eaux courantes de taille moyenne et que les concentrations maximales dans celles-ci, notamment dans des cours d'eau plus petits, peuvent être beaucoup plus élevées. L'exigence numérique de l'Ordonnance sur la protection des eaux (100 ng/l) pour des pesticides individuels a été dépassée pour 31 substances actives; les critères de qualité écotoxicologiques ont été dépassés pour 19 substances actives. Dans les cinq cours d'eau, on a mis en évidence, pour 4 à 11 substances, des concentrations supérieures à leur critère de qualité écotoxicologique. On ne peut donc pas exclure sur ces cinq sites une pollution des organismes aquatiques par des pesticides. L'étude montre que les cours d'eau de moyenne dimension, sur l'ensemble de la période d'étude, sont pollués par une pluralité de pesticides. Pour réaliser une évaluation correcte de la qualité de l'eau, il est donc important de pouvoir analyser un nombre maximum de substances et, pour les principales substances, de déterminer des critères de qualité écotoxicologiques. À l'avenir, il faut également élaborer des méthodes écotoxicologiques pour mieux évaluer la survenue simultanée de ces substances.



Interaktiv zu den Messstellen
und Sensoren in der Kläranlage:
www.vega.com/klares-wasser

Klare Messwerte.
Klares Wasser.
Ganz klar VEGA.

Mit VEGA-Sensoren sind Sie auf dem neuesten Stand der Technik.

Seit Jahrzehnten entwickelt und produziert VEGA robuste Füllstand- und Drucksensoren speziell für den Einsatz in der Abwasseraufbereitung. VEGA-Sensoren liefern präzise Messdaten als Basis für die automatische Steuerung der verschiedenen Prozessstufen – für einen zuverlässigen Betrieb der Kläranlage.

www.vega.com/klares-wasser
Telefon 044 952 40 00
E-Mail: info.ch@vega.com



Auf lange Sicht **VEGA**