



# ANHALTEND HOHE PSM-BELASTUNG IN BÄCHEN

## NAWA SPEZ 2017: KLEINE GEWÄSSER IN GEBIETEN MIT INTENSIVER LANDWIRTSCHAFT VERBREITET BETROFFEN

Die NAWA-SPEZ-Studie 2017 untersuchte fünf kleine Gewässer mit landwirtschaftlich genutzten Einzugsgebieten auf die Belastung durch Pflanzenschutzmittel (PSM). Von 217 untersuchten PSM-Wirkstoffen wurden 145 nachgewiesen. In jeder Probe wurden im Durchschnitt 34 Wirkstoffe gemessen. In allen fünf Gewässern wurden chronische und akute ökotoxikologische Qualitätskriterien von insgesamt 31 Wirkstoffen überschritten. Mit Überschreitungen um einen Faktor 9 bis 30 bestanden in allen untersuchten Bächen hohe Risiken für die Gewässerorganismen.

*Simon Spycher; Rebekka Teichler; Evelyne Vonwyl; Philipp Longrée; Christian Stamm; Heinz Singer\*, Eawag  
Silwan Daouk; Tobias Doppler, VSA-Plattform Wasserqualität; Marion Junghans, Oekotoxzentrum; Manuel Kunz, BAFU*

### RÉSUMÉ

#### NAWA SPEZ 2017: POLLUTION ÉLEVÉE DES PETITS COURS D'EAU SUISSES PAR LES PRODUITS PHYTOSANITAIRES CONFIRMÉE

Les produits phytosanitaires (PPH) d'origine agricole constituent la principale forme de micropollution aussi bien dans les petits cours d'eau que dans ceux de taille moyenne. La présente étude du programme NAWA SPEZ relative à la campagne 2017 avait ainsi pour but d'estimer si les fortes pollutions observées en 2015 dans de petits cours d'eau se confirmaient, et d'évaluer la variabilité spatio-temporelle des concentrations de polluants. Pour ce faire, cinq petits cours d'eau drainant des bassins versants dédiés à l'agriculture intensive ont été sélectionnés. Des échantillons composites de 3,5 jours ont été prélevés en continu de début mars à la mi-octobre 2017.

Sur les 217 substances actives de PPH analysées, 145 ont été détectées. Chaque échantillon contenait en moyenne 34 composés. Des dépassements des critères de qualité – relatifs à l'écotoxicité aiguë et chronique – ont été constatés dans chacun des cinq ruisseaux. Dans l'ensemble, l'un ou l'autre de ces critères de qualité environnementale était dépassé pour 31 substances différentes. Ces dépassements, d'un facteur 9 à 30, indiquent un risque élevé pour les organismes aquatiques dans tous les cours d'eau étudiés. L'analyse des séries pluriannuelles de précipitations a révélé que quatre des cinq ruisseaux ont connu un climat sec à très sec en

### AUSGANGSLAGE UND ZIELSETZUNG

In kleinen und mittelgrossen Fliessgewässern sind Pflanzenschutzmittel (PSM) aus der Landwirtschaft die relevanteste Gruppe von Mikroverunreinigungen [1]. Mikroverunreinigungen aus Siedlungsgebieten spielen in diesen Gewässern häufig eine untergeordnete Rolle, weil Kläranlagen in der Regel in mittlere bis grosse Gewässer einleiten. Umfassende Evaluationen von PSM-Messungen in Oberflächengewässern zeigten, dass für kleine Fliessgewässer deutlich weniger Daten vorliegen als für mittelgrosse und grosse Gewässer [2–4]. In der 2015 durchgeführten Studie NAWA SPEZ (Nationale Beobachtung Oberflächengewässerqualität, problembezogene Spezialbeobachtung) wurden deshalb von Anfang März bis Ende August fünf kleine Fliessgewässer mit hoher zeitlicher Auflösung auf mehr als 200 Wirkstoffe untersucht. Jedes der untersuchten Gewässer wies eine spezifische Wirkstoffsignatur mit unterschiedlichen Konzentrationsverläufen auf. In allen Bächen wurden ökotoxikologische Qualitätskriterien überschritten, und in vier von fünf Bächen wurde eine lang andauernde PSM-Belastung festgestellt [5, 6]. Ziel der vorliegenden Studie NAWA SPEZ 2017 war zu ermitteln, ob die 2015 beobachtete hohe Belastung auch in anderen kleinen

\* Kontakt: heinz.singer@eawag.ch

Titelfoto: Probenahme am Eschelisbach; Esther Michel, Eawag

Fliessgewässern bzw. in einem anderen Untersuchungsjahr besteht. Zudem wurde untersucht, inwieweit sich das Substanzspektrum, das zu Überschreitungen ökotoxikologischer Qualitätskriterien führte, zwischen den Untersuchungsjahren veränderte. Dafür wurden erneut fünf über das Schweizer Mittelland verteilte kleine Gewässer untersucht. Zwei davon wurden bereits in der Studie des Jahres 2015 beprobt, was zusätzlich ermöglichte, von Jahr zu Jahr auftretende Unterschiede zu erkennen.

Darüber hinaus wurden die drei bisherigen NAWA-SPEZ-Studien zu PSM vertieft ausgewertet: die Studie NAWA SPEZ 2012, bei der fünf mittelgrosse Gewässer untersucht worden waren [7, 8], sowie die beiden Studien in kleinen Fliessgewässern NAWA SPEZ 2015 und 2017. Diese breite und detaillierte Datenlage unterstützt die Beurteilung des Gewässerzustandes in der Schweiz und dient als Grundlage für eine gezielte Planung des derzeit im Aufbau befindlichen nationalen Monitorings für PSM in Oberflächengewässern, und zwar gleich in mehrfacher Hinsicht:

- Der Vergleich der 13 verschiedenen Standorte ermöglicht Aussagen zur standortbezogenen Variabilität der PSM-Belastung. Diese ist eine Folge der hohen Variabilität der Flächenanteile verschiedener Kulturen und der lokalen Eintragsrisiken.
- Die erhöhte zeitliche Auflösung (NAWA SPEZ 2015 und 2017) ermöglicht ein besseres Verständnis der Dynamik und damit eine Beurteilung, wie stark Konzentrationsspitzen in Probenahmestrategien mit geringerer zeitlicher Auflösung unterschätzt werden [6].
- Die umfangreiche Analytik lässt Schlussfolgerungen zu, welche der über 200 in der Landwirtschaft eingesetzten Wirkstoffe räumlich verbreitet zu Überschreitungen führen und welche standortspezifisch vorkommen.

## METHODEN

### STANDORTE UND WETTERBEDINGUNGEN

Es wurden fünf kleine Fliessgewässer mit Einzugsgebietsflächen zwischen 0,9 und 6,7 km<sup>2</sup> in verschiedenen Regionen der Schweiz untersucht, deren Einzugs-

gebiete stark landwirtschaftlich geprägt sind und die keine Kläranlageneinleitungen oder Mischwasserüberläufe enthalten (Fig. 1). Das Spektrum der in diesen Gebieten angebaute Kulturen war breit: Neben Ackerbau, der an allen Standorten zwischen 29% und 64% der Einzugsgebietsfläche ausmachte, waren auch die PSM-intensiveren Spezialkulturen Obst und Beeren (Eschelisbach), Reben (Hoobach) und Gemüse (Weierbach) vertreten. Die Siedlungsfläche in den Gebieten war mit Anteilen von 0% bis 14% gering bis mässig. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass die beobachtete PSM-Belastung fast ausschliesslich von landwirtschaftlichen Einträgen stammt. Diese Einschätzung wurde mit Messungen abwassertypischer Tracersubstanzen abgesichert. Die so geschätzten Abwasseranteile lagen an allen Standorten unter 2% und waren damit sehr niedrig. Menge und Intensität von Niederschlagsereignissen sind ein bestimmender Faktor für die Höhe der PSM-Einträge in Oberflächengewässern [10, 11]. Starke Regenereignisse führen in der Regel zu einem erhöhten PSM-Eintrag in Gewässer. Es wurden

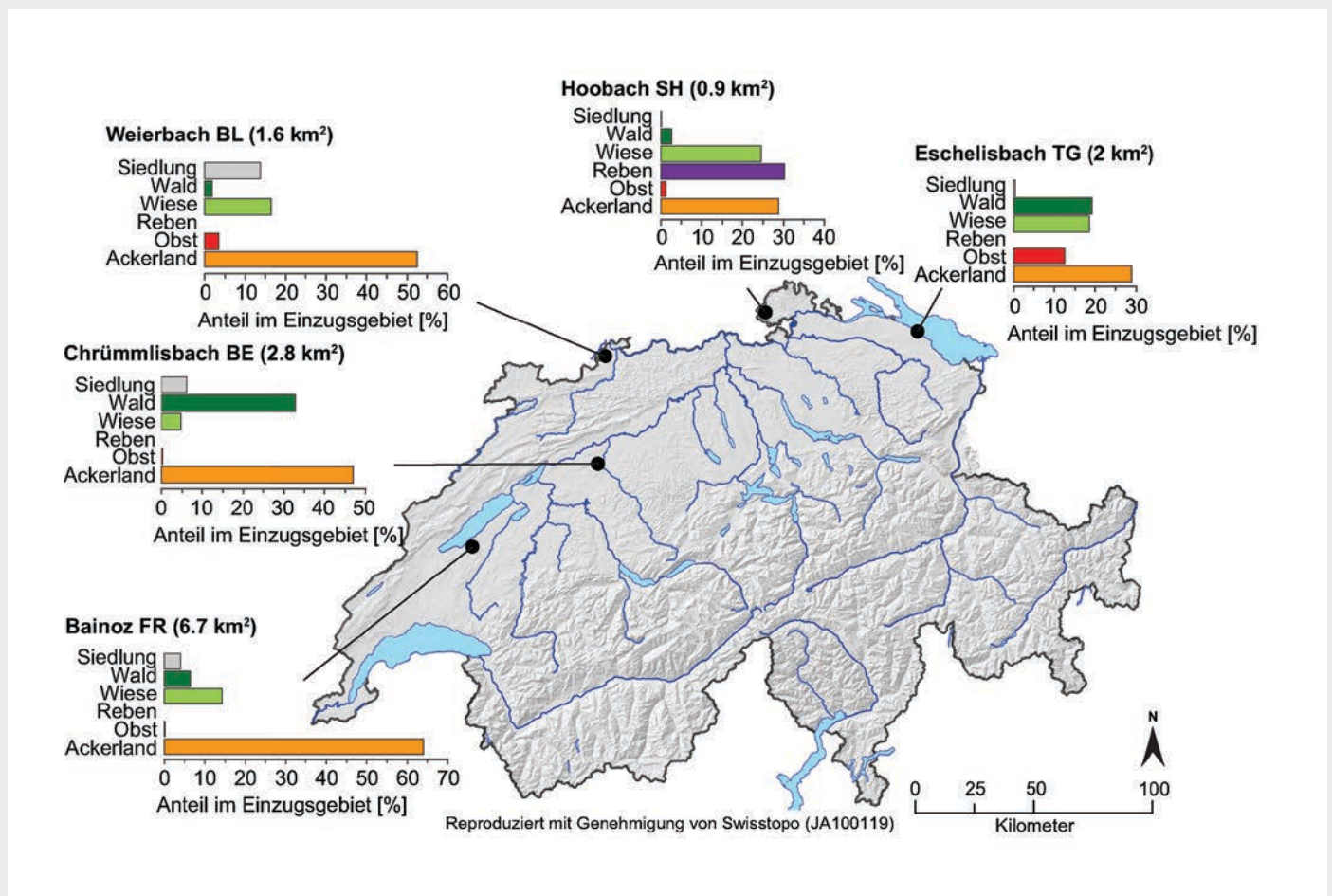


Fig. 1 Lage und Landnutzung der fünf untersuchten Einzugsgebiete [9]

daher jeweils die Niederschlagsdaten der nächstgelegenen MeteoSchweiz-Station ausgewertet. Im untersuchten Zeitraum, von März bis Oktober 2017, war es abgesehen vom Eschelisbach an allen Standorten aussergewöhnlich trocken. An den Standorten Hoobach und Chrümlisbach wurde in diesem Zeitraum die tiefste Niederschlagssumme der 38 vorhergehenden Jahre (1980 bis 2017) gemessen. Am Bainoz war der Untersuchungszeitraum der zweitrockenste, am Weierbach der fünftrockenste der letzten 38 Jahre. Die Verhältnisse am Eschelisbach waren hingegen nasser als üblich. Die Niederschlagssumme von März bis Oktober 2017 lag knapp unter dem 75. Perzentil der Periode 1980 bis 2017. Deswegen ist davon auszugehen, dass in niederschlagsreicheren Jahren die Gewässerbelastung an vier der untersuchten Standorte höher ist als im Untersuchungsjahr 2017.

#### PROBENAHMESTRATEGIE

Von Anfang März bis Mitte Oktober wurden Wasserproben mit automatischen auf 4 °C gekühlten Probenehmern (Maxx, TP5C) kontinuierlich aus den fünf Bächen entnommen. Damit konnten erstmals im Rahmen von NAWA SPEZ mögliche PSM-Einträge im Herbst erfasst werden [5, 7]. Dank der Nutzung von gekühlten Probenehmern konnte auch die Quantifizierung von Substanzen mit schnellem Abbau verbessert werden.

Alle 45 Minuten wurde dabei eine Teilprobe von 35 ml gezogen und jeweils zu dreieinhalbtägigen Mischproben vereinigt (beim Chrümlisbach alle 15 Minuten 20 ml). Durch die Erstellung zeitproportionaler Mischproben wurden zwar die kurzzeitigen Spitzenkonzentrationen verdünnt, jedoch liefern diese dreieinhalbtägigen Mischproben die Durchschnittskonzentration, die für eine Bewertung der akuten PSM-Belastung benötigt wird (siehe Kapitel «Bewertung

der gemessenen PSM-Belastung»). Einmal pro Woche wurden die Proben von kantonalen Fachpersonen eingesammelt und in einem gekühlten Probenbehälter direkt an die Eawag versendet. Bis zur Analyse wurden die Proben bei -20 °C gelagert. Für die Entnahme der Probe sowie deren Transport und Lagerung wurden Glasgefässe verwendet. Insgesamt wurden 313 Proben und pro Standort zwischen 61 und 66 Proben analysiert. Mit dieser Probenahmestrategie wurde eine nahezu lückenlose Beprobung der fünf untersuchten Bäche über 7,5 Monate hinweg realisiert. An den Standorten Le Bainoz, Chrümlisbach und Weierbach kam es durch technische Ausfälle der Probennehmer zu einem Verlust von zwei bis fünf Proben pro Standort.

#### ANALYTIK

Analytische Methoden

Die verwendete Methode quantifiziert den gelösten Anteil der PSM-Wirkstoffe in der Wasserprobe. Die im Labor filtrierten Proben (20 ml) wurden über eine Online-Festphasenextraktion (SPE) angereichert und mittels Flüssigkeitschromatografie (LC) gekoppelt an die hochauflösende Massenspektrometrie (HRMS/MS, Orbitrap-Technologie) analysiert [12]. Für die Quantifizierung der Stoffe wurden Referenzstandards und isotope markierte interne Standards verwendet. Die Wiederfindungsraten aller nachgewiesenen Wirkstoffe lagen in 87% der Fälle zwischen 80 und 120%. Für Substanzen mit eigenem internen Standard lagen die Wiederfindungen in 98% der Fälle zwischen 80 und 120%. Dies bestätigt die hohe Genauigkeit und Präzision der erhaltenen Messwerte.

Für das Herbizid Glyphosat wurde eine separate analytische Methode angewendet. Die zentrifugierten, partikelfreien Proben wurden mittels Ionenchromato-

grafie (IC) gekoppelt mit HRMS/MS analysiert.

Die Stoffauswahl konzentrierte sich auf organisch-synthetische Wirkstoffe, die sich mit der gewählten LC-HRMS-Methode nachweisen lassen. Insgesamt wurden 217 PSM analysiert. Seit der letzten NAWA-SPEZ-Studie im Jahr 2015 sind 24 neue Substanzen hinzugekommen. 23 PSM dagegen wurden nicht mehr analysiert, da sie bereits länger nicht mehr zugelassen und/oder in der Messkampagne von 2015 nie detektiert worden waren. Um die Einleitung von Abwasser nachzuweisen, wurden zusätzlich 9 Abwasser-Tracer mit dieser Methode gemessen.

Die Nachweisgrenzen lagen für 161 PSM unter und für 6 PSM über den chronischen Qualitätskriterien. Für die restlichen 50 PSM, die nicht nachgewiesen wurden, liegen keine Qualitätskriterien vor (Details im Abschnitt «Bewertung der gemessenen PSM-Belastung»).

Stabilitätstests zeigten, dass während der Lagerung bei -20 °C und dem Auftauen bei den meisten Substanzen (92%) kein signifikanter Substanzabbau stattfindet. Von Verlusten betroffen waren vor allem wenige hydrolyseempfindliche Substanzen.

Anteil der erfassten an den in der Schweiz zugelassenen PSM

Im Jahr 2017 waren in der Schweiz 241 organisch-synthetische PSM sowie 4 Safener<sup>1</sup> und 1 Synergist<sup>2</sup> zugelassen. Davon wurden in der vorliegenden Studie 181 analysiert (Tab. 1). Des Weiteren wurden 36 Substanzen gemessen, die zwar

<sup>1</sup> Stoffe, die einem PSM beigelegt werden, um die phytotoxische Wirkung des PSM auf die angebaute Kulturpflanze zu unterdrücken oder zu verringern.

<sup>2</sup> Stoffe, die keine oder nur eine schwache Wirkung aufweisen, aber die Wirkung der Wirkstoffe in einem PSM verstärken.

	Total	Herbizide	Fungizide	Insektizide, Akarizide	Andere <sup>2</sup>
Zugelassene PSM <sup>1</sup>	246	91	85	48	22
<b>Untersuchte PSM</b>					
Untersuchte PSM, 2017 zugelassen	181	77	62	33	9
Untersuchte PSM, 2017 nicht mehr zugelassen	36	25	4	7	0
<b>Total untersuchte PSM</b>	<b>217</b>	<b>102</b>	<b>66</b>	<b>40</b>	<b>9</b>

<sup>1</sup> gemäss PSM-Verzeichnis: berücksichtigt wurden nur organisch-synthetische PSM mit pestizider Wirkung (ohne Pheromone, anorganische Stoffe und natürliche Gemische mit unklarer Zusammensetzung). Die 4 im PSM-Verzeichnis aufgeführten Safener und 1 Synergist wurden berücksichtigt.

<sup>2</sup> Molluskizide, Rodentizide, Wachstumsregulatoren, Safener, Synergisten

Tab. 1 Im Jahr 2017 zugelassene und untersuchte Pflanzenschutzmittel (PSM)

in der Vergangenheit zugelassen waren, jedoch spätestens im Jahr 2017 keine Anwendungsbewilligung mehr besaßen (z. B. Atrazin und Diazinon). Mit einem Anteil von 74% der organisch-synthetischen PSM wurde die bisher höchste messtechnische Abdeckung der in der Schweiz zugelassenen PSM erreicht.

Bei den 65 zugelassenen PSM, die mit der verwendeten Analyseverfahren nicht erfasst werden konnten, handelte es sich vor allem um sehr schnell hydrolysierende, stark sorbierende oder sehr polare Substanzen. Zur ersten Gruppe der schnell hydrolysierenden Wirkstoffe (22) gehören Fungizide mit Hydrolyse-Halbwertszeiten von < 2 Tagen, darunter die Wirkstoffe Folpet, Captan oder Mancozeb, von denen jährlich mehr als 30 t verkauft werden [13]. Die Erfassung dieser im Wasser schnell zerfallenden Substanzen wäre nur mit Vor-Ort-Messungen in Echtzeit möglich, da diese Substanzen bereits während der Probenahme und dem Transport abgebaut werden.

Zur zweiten Gruppe der stark sorbierenden Substanzen gehören insbesondere sehr unpolare Wirkstoffe ( $\log K_{ow} > 5$ ), häufig Insektizide wie die Pyrethroide (8), und einige ionische Stoffe (3), die sehr stark an Tonpartikel adsorbieren (z. B. Diquat und Chlormequat). Die aus ökotoxikologischer Sicht grösste Lücke stellten bisher die Pyrethroide dar, denn diese können empfindlichen Gewässerorganismen bereits in äusserst tiefen Konzentrationen schaden. In den letzten Jahren wurde die nötige Analytik entwickelt und gelangte 2017 erstmals für die NAWA-SPEZ-Proben des Chrümlisbach zum Einsatz [14]. Derzeit werden Proben aus dem Jahr 2018 von sechs weiteren kleinen Fließgewässern mit dieser Spezialanalytik auf Pyrethroide untersucht. Die Resultate werden in einer späteren Ausgabe dieser Zeitschrift separat veröffentlicht. Damit wird diese wichtige Lücke geschlossen.

Zur dritten Gruppe gehören 32 Wirkstoffe, die aufgrund ihrer sehr polaren Stoffeigenschaften oder einer ungenügenden Ionisierung mit der verwendeten analytischen Methode nicht erfasst werden können. Im Jahr 2016 wurden 12 dieser nicht erfassbaren Substanzen nur in sehr kleinen Mengen verkauft. Lediglich 6 dieser Substanzen wurden in Mengen von mehr als 1 t in der Landwirtschaft eingesetzt (z. B. Chlorothalonil). Für die Untersuchung dieser wenigen Substanzen wurde auf den Einsatz einer notwendigen Spezialanalytik verzichtet.

### BEWERTUNG DER GEMESSENEN PSM-BELASTUNG

Die Gewässerschutzverordnung (GSchV) führt in Anhang 2 die bundesrechtlichen Anforderungen an die Wasserqualität der Gewässer auf. Gemäss der verbalen Anforderung dürfen Stoffe, die durch menschliche Tätigkeit in die oberirdischen Gewässer gelangen, die Fortpflanzung, Entwicklung und Gesundheit empfindlicher Pflanzen, Tiere und Mikroorganismen nicht beeinträchtigen. Aktuell (Februar 2019) gilt aber für alle organischen Pestizide (PSM und Biozide) eine einheitliche numerische Anforderung von 100 ng/l, welche die ökotoxikologische Wirkung der verschiedenen Stoffe nicht berücksichtigt.

Um zu beurteilen, ob die gemessenen PSM-Konzentrationen ein Risiko für aquatische Organismen darstellen, wurden sie mit akuten und chronischen ökotoxikologischen Qualitätskriterien (QK) verglichen. Dazu wurden sogenannte Risikoquotienten (RQ) als das Verhältnis zwischen der gemessenen Konzentration und einem substanzspezifischen, ökotoxikologisch basierten (akuten oder chronischen) QK berechnet. Übersteigt dieses Verhältnis den Wert 1, können negative Effekte auf aquatische Le-

bewesen nicht mehr ausgeschlossen werden. Im Beurteilungskonzept für Mikroverunreinigungen aus diffusen Einträgen [11] wurden für  $RQ > 1$  anhand der Höhe des Quotienten Zustandsklassen für die Gewässerqualität definiert: mässig ( $1 < RQ \leq 2$ ), unbefriedigend ( $2 < RQ \leq 10$ ) und schlecht ( $RQ > 10$ ).

Für die Auswertung und Bestimmung der RQ wurden folgende Qualitätskriterien herangezogen: Für 43 Substanzen wurden vom Oekotoxzentrum gemäss dem Leitfaden der EU-Wasserrahmenrichtlinie QK hergeleitet [16]. Für 48 Substanzen, für die das Oekotoxzentrum noch keine QK-Vorschläge auf der Homepage publiziert hat [17], wurden QK verwendet, die von anderen Ländern gemäss dem Leitfaden der EU hergeleitet wurden. In 76 Fällen wurde kein geeignetes QK gefunden. Daher wurde, wenn möglich, ein Ad-hoc-Wert ausgehend von den Zulassungsdaten hergeleitet. Für 50 nicht nachgewiesene Substanzen wurden keine QK abgeleitet.

Die chronischen Qualitätskriterien (CQK) wurden mit über 14 Tage zeitgewichteten gemittelten Konzentrationen verglichen, also mit der Durchschnittskonzentration von vier aufeinanderfolgenden 3,5-Tage-Mischproben. Die Dauer von 14 Tagen entspricht der mittleren Testdauer chronischer Tests [6, 11]. Die akuten Qualitätskriterien (AQK) wurden direkt mit den jeweils gemessenen Konzentrationen der 3,5-Tage-Mischproben verglichen. Die ökotoxikologischen Methoden und Ergebnisse werden im Beitrag von *Junghans et al.* in dieser Ausgabe (S. 26) vertieft diskutiert.

## RESULTATE

### GROSSE STOFFVIELFALT

Insgesamt wurden in den fünf kleinen Fließgewässern 145 PSM nachgewiesen (Tab. 2), darunter 14 der 24 neu in das Analyseprogramm aufgenommenen Wirkstoffe. Die Anzahl nachgewiesener Stoffe pro Standort reichte von 71 bis 89. An vier Standorten hatten die Herbizide den höchsten Anteil an den mindestens einmal nachgewiesenen Substanzen, während im vom Rebbau geprägten Hoobach etwa gleich viele Fungizide wie Herbizide nachgewiesen wurden (Fig. 2).

Der Median der Anzahl nachgewiesener PSM-Wirkstoffe pro Probe reichte von 23 PSM im Hoobach bis zu 42 PSM im Chrümlisbach (Tab. 2) und lag über alle Standorte bei 35 PSM pro Probe (der Durchschnitt fiel nahezu mit dem Median zusammen und lag bei 34). Wird die Anzahl Nachweise getrennt nach Stoffgruppen (ein Messwert = ein Nachweis) aufgeschlüsselt, zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei der Anzahl nachgewiesener Substanzen. Insgesamt hatten Herbizide den höchsten Anteil an den Nachweisen (50%) gefolgt von Fungiziden (40%), wobei der vom Rebbau geprägte Hoobach mit 61% Fungiziden deutlich von den übrigen Standorten abwich.

Der Mittelwert der Konzentrationssummen über die gesamte Studiendauer reichte von 621 ng/l (Le Bainoz) bis 4136 ng/l (Eschelisbach).

### AUCH IM HERBST ERHÖHTE KONZENTRATIONEN

Die Ausdehnung der Messdauer im Vergleich zu den beiden vorhergehenden Studien zeigte, dass die mittlere Konzentrationssumme in der Zeit nach dem 1. September in allen Bächen noch bei mindestens 45% der mittleren Konzentrationssumme der vorhergehenden Monate lag. Im Eschelisbach lag der Durchschnitt nach dem 1. September höher als in den 6 Monaten zuvor.

	Chrümmisbach	Weierbach	Le Bainoz	Hoobach	Eschelisbach	Alle Standorte
Anzahl nachgewiesener Stoffe	89	89	88	71	87	145
Median Anzahl nachgewiesener Stoffe pro Probe	42	36	34	23	40	35
Anteil H, F, I, M an allen Nachweisen [%] <sup>1</sup>	54, 35, 9, 2	53, 42, 5, 0	63, 31, 6, 0	30, 61, 9, 0	44, 36, 18, 2	50, 39, 10, 1
Mittelwert Konzentrationssumme pro Probe [ng/l] (% H, F, I, M) <sup>1</sup>	1371 (60, 22, 7, 10)	1531 (81, 15, 1, 3)	621 (75, 13, 1, 11)	645 (12, 83, 2, 3)	4136 (40, 47, 3, 10)	1661 (51, 37, 3, 9)
Anzahl Stoffe mit Überschreitung AQK	5	3	3	3	6	16
Zeitdauer Überschreitung AQK [d] (Anteil der Untersuchungszeit in %)	28 (12)	21 (10)	14 (7)	17,5 (8)	73,5 (32)	31 (14) <sup>3</sup>
Anzahl Stoffe mit Überschreitung CQK	11	9	7	4	10	29
Zeitdauer Überschreitung CQK [d] (Anteil der Untersuchungszeit in %) <sup>2</sup>	119 (53)	147 (68)	164,5 (77)	112 (50)	192,5 (83)	147 (66) <sup>3</sup>
Anzahl Stoffe mit Überschreitung 100 ng/l	31	35	20	18	21	66
Zeitdauer Einzelstoff Überschreitung 100 ng/l [d] (Anteil der Untersuchungszeit in %)	140 (62)	192 (89)	126 (59)	112 (50)	228 (98)	160 (72) <sup>3</sup>

<sup>1</sup> H: Herbizide, F: Fungizide, I: Insektizide, M: Molluskizide

<sup>2</sup> Zum Teil fehlten einzelne Proben zur Berechnung der 14-Tage-Mischproben (siehe Fig. 4). Diese Überschreitungsdauern, die weniger als 14 Tage ausmachen, wurden mit ihrer entsprechend kürzeren Dauer mitgezählt.

<sup>3</sup> Mittelwert über alle Gebiete

Tab. 2 Unterschiede in der stofflichen und ökotoxikologischen Belastung an den verschiedenen Standorten

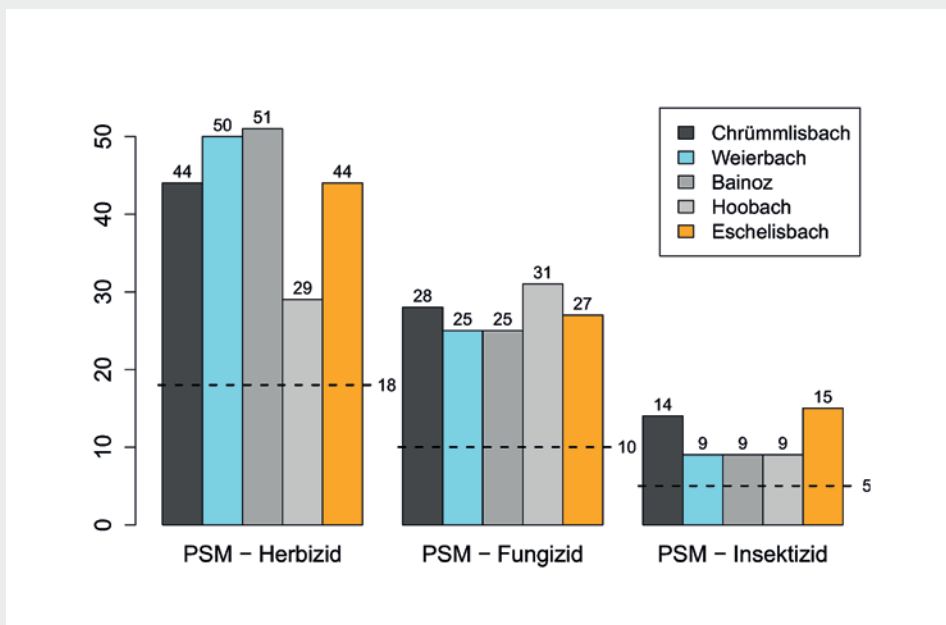


Fig. 2 Anzahl der nachgewiesenen Herbizide, Fungizide und Insektizide

Mit 72 000 ng/l wurde im Eschelisbach die höchste Konzentrationssumme in der ersten Oktoberwoche gemessen. Wie im übernächsten Abschnitt dargelegt, sind die Belastungen im Spätsommer und Herbst auch ökotoxikologisch relevant.

#### HOHE KONZENTRATIONEN DER NEU UNTERSUCHTEN STOFFE

Die vier Stoffe mit den höchsten Nachweishäufigkeiten waren Azoxystrobin (100% Nachweishäufigkeit), Atrazin (97,5%), Metolachlor (92,4%) und Terbuthylazin (88%), was weitgehend dem Bild früherer Studien entspricht. Für folgende fünf Stoffe wurden die höchsten

Durchschnittskonzentrationen gemessen (Durchschnitt der fünf Standorte): Flupyrim (210 ng/l), Glyphosat (160 ng/l), Metaldehyd (140 ng/l), Mecoprop (140 ng/l) und Azoxystrobin (110 ng/l). Mit Glyphosat und Metaldehyd waren zwei neu ins Messprogramm aufgenommene Wirkstoffe darunter.

Von den 36 untersuchten PSM, die 2017 nicht mehr zugelassen waren, wurden 15 PSM nachgewiesen. Die maximalen Konzentrationen dieser 15 Wirkstoffe waren in der Regel tief, in 8 Fällen < 10 ng/l. Solche niedrigen und meist über die ganze Saison nachweisbaren Konzentrationen lassen sich mit einer Auswaschung von

Rückständen aus der Bodenmatrix erklären. Eine Ausnahme stellte das schon seit 2012 nicht mehr als PSM, aber als Biozid zugelassene Terbutryn dar, das im Bainoz mit einer Maximalkonzentration von 450 ng/l nachgewiesen wurde. Die Herkunft dieser Konzentrationsspitze ist unklar, sie könnte auch aus einer nicht landwirtschaftlichen Nutzung stammen.

#### AN ALLEN STANDORTEN QUALITÄTSKRITERIEN ÜBERSCHRITTEN

In allen fünf Bächen wurden sowohl akute als auch chronische QK überschritten (Tab. 2). Insgesamt überschritten 31 verschiedene PSM mindestens eines ihrer beiden QK, wobei 16 PSM ihr akutes und 29 PSM ihr chronisches QK überschritten. Die Überschreitungsdauer war für die meisten Wirkstoffe am jeweiligen Standort vergleichsweise kurz (der Median für AQK lag bei 2 Proben und für CQK bei 1 Zweiwochenmischprobe). Durch die beträchtliche Zahl verschiedener Substanzen, für die nacheinander (und z.T. auch gleichzeitig) Überschreitungen beobachtet wurden, ergab sich jedoch eine lange Zeitspanne, während der die Gewässerorganismen einem Risiko ausgesetzt waren. Zwischen 14 und 74 Tagen wurden in den Gewässern AQK überschritten (Tab. 2 und Fig. 3). Der höchste akute RQ wurde Anfang Juli im Eschelisbach bestimmt: In einer Probe lag die Thioclopid-Konzentration um einen Faktor 10,5 über dem AQK, womit sie in die Zustandsklasse schlecht fällt [11]. An allen übrigen Standorten gab es Proben

mit akuten RQ im Bereich unbefriedigender ( $2 \leq RQ < 10$ ) oder mässiger Zustandsklassen ( $1 \leq RQ < 2$ ) (Fig. 3).

Chronische QK wurden zwischen 3,5 und 6,5 Monaten überschritten (Tab. 2 und Fig. 4), was 50 bzw. 83% der Untersuchungsdauer entspricht. Das bedeutet, dass an allen Standorten die Gewässerorganismen während mehr als drei Monaten einem chronischen Risiko durch PSM ausgesetzt waren. Chronische RQ über 10 wurden abgesehen vom Bainoz (maximaler RQ = 9) an allen Standorten nachgewiesen und unbefriedigende Zustandsklassen ( $2 \leq RQ < 10$ ) wurden an allen Standorten häufig beobachtet (Fig. 4).

Der Spätsommer bzw. Herbst, der in früheren NAWA-SPEZ-Studien nicht untersucht worden war, wies nicht weniger Überschreitungen auf als der häufig als Hauptapplikationszeit betrachtete Frühling und Fröhsommer (Fig. 3 und 4).

Häufig überschritten auch mehrere PSM gleichzeitig die QK, und zwar bei akuten bis zu 3 (Fig. 3) und bei chronischen bis zu 5 PSM gleichzeitig (Fig. 4).

Eine Gruppe von Wirkstoffen wies über eine längere Dauer und zudem an mehreren Standorten Überschreitungen auf. Über alle Standorte lag Metazachlor am längsten in Konzentrationen über dem chronischen Qualitätskriterium vor (13 Zweiwochenmischproben), gefolgt von Thiacloprid (9), Azoxystrobin (8), Chlorpyrifos (7), Dimethachlor (6), Metribuzin (5) und Dimethenamid (5). Diese PSM machten alleine 55% der insgesamt 96 CQK-Überschreitungen aus.

Es wurde keine systematische Analyse vorgenommen, in welchen Kulturen diese Wirkstoffe primär eingesetzt wurden. Aus früheren Studien ist aber bekannt, dass neben dem flächenmässig dominierenden Feldbau auch Spezialkulturen einen relevanten Anteil an der Gewässerbelastung verursachen können (z. B. die in dieser Studie beobachteten erhöhten Metazachlor-Konzentrationen im Frühling und Fröhsommer, die aus dem Gemüsebau stammen müssen) [18].

Sieben verschiedene Wirkstoffe wiesen – in Fig. 4 mit roter Farbe angezeigte – chronische RQ  $> 10$  auf: Chlorpyrifos, Chlorpyrifos-methyl, Dimethachlor, Fenpropimorph, Metazachlor, Nicosulfuron, Thiacloprid.

Die gemäss GSchV gültige numerische Anforderung von 100 ng/l wird je nach Standort von 18 (Hoobach) bis 55 (Eschelisbach) Wirkstoffen überschritten

(Tab. 2). Die Dauer, während der einer oder mehrere Wirkstoffe die numerische Anforderung überschritten, lag durchschnittlich bei 72% und damit nahezu beim gleichen Wert wie die Dauer, während der im Durchschnitt die CQK überschritten wurden (66%).

Die Vergleiche zwischen gemessenen Konzentrationen und den ökotoxikologischen Qualitätskriterien lassen darauf schliessen, dass in diesen Gewässern PSM die Fortpflanzung, Entwicklung und Gesundheit empfindlicher Pflanzen,

Tiere und Mikroorganismen beeinträchtigen. Eine vertiefte Risikobewertung der gemessenen PSM für die verschiedenen Organismengruppen wird im Artikel von Junghans *et al.* vorgenommen (S. 26).

#### BEDEUTUNG FÜR ANDERE EINZUGSGEBIETE

Die Einzugsgebiete der untersuchten Bäche werden landwirtschaftlich intensiv genutzt, sind aber, wie die folgende Landnutzungsanalyse zeigt, im schweizerweiten Kontext keine Einzelfälle. Gemäss den Erhebungen von Agroscope konzentriert

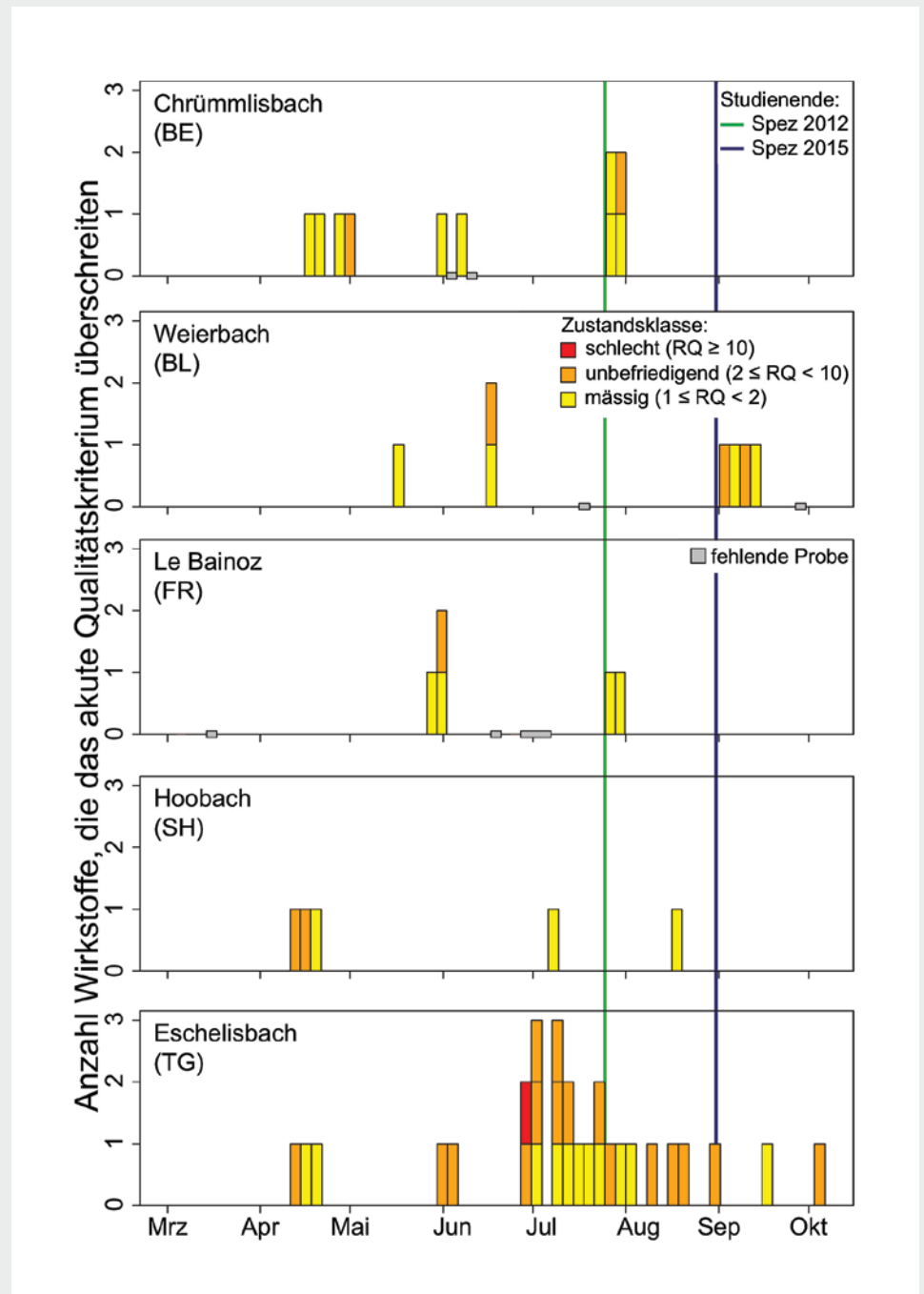


Fig. 3 Zeitverlauf der Anzahl Stoffe, die das akute Qualitätskriterium überschritten. Der in der jeweiligen Probe bestimmte Risikoquotient ist mit Farbcodes gemäss den im Beurteilungskonzept der Eawag definierten Zustandsklassen dargestellt [11].

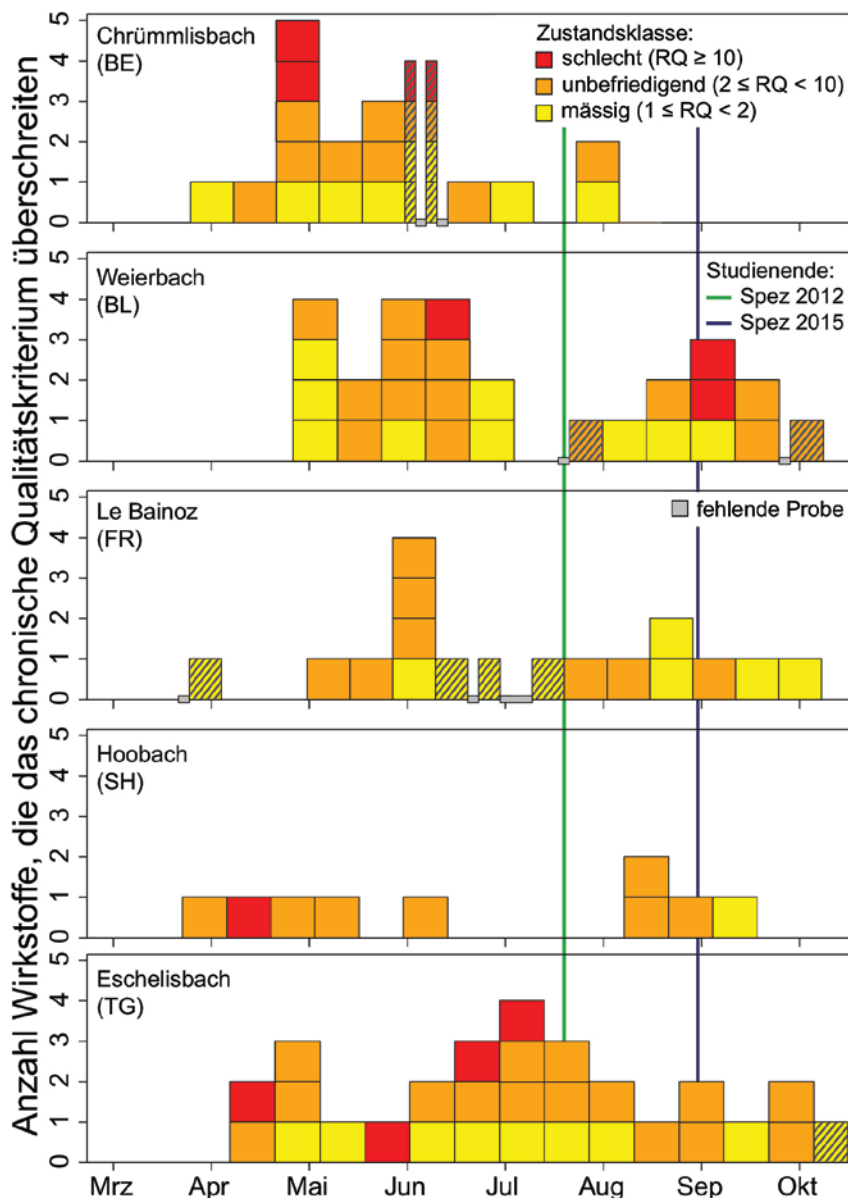


Fig. 4 Zeitverlauf der Anzahl Stoffe, die das chronische Qualitätskriterium überschritten. Der in der jeweiligen Probe bestimmte Risikoquotient ist mit Farbcodes gemäss den im Beurteilungskonzept der Eawag definierten Zustandsklassen dargestellt [11]. Schraffierte Flächen deuten an, dass nicht alle zur Berechnung einer Zweiwochenmischprobe nötigen Proben zur Verfügung standen.

sich der PSM-Einsatz vor allem auf Ackerflächen (ohne Kunstwiesen, aber inklusive Gemüse) sowie Obst- und Weinbauflächen [19]. Wird die räumliche Verteilung der landwirtschaftlichen Nutzflächen betrachtet, zeigt sich, dass ein knappes Viertel (15 500 km) der gesamten Fliessstrecke des Schweizer Gewässernetzes in Einzugsgebieten mit mehr als 2% Acker-, Obst- oder Weinbau liegt und potenziell durch den PSM-Einsatz beeinflusst ist. In den untersuchten Gebieten deckt die Summe aus Acker-, Obst- und Weinbauflächen minimal 34% (Eschelisbach) und

maximal 57% (Hoobach) der Einzugsgebietsfläche ab. Insgesamt haben 2720 km Fliessstrecke in der Schweiz einen höheren Anteil solcher Flächen als der Eschelisbach und 500 km einen höheren Anteil als der Hoobach. Die untersuchten Gebiete liegen in Bezug auf die Intensität der landwirtschaftlichen Nutzung also deutlich über dem schweizweiten Durchschnitt. Von der durch PSM beeinflussten Fliessstrecke repräsentieren sie das Fünftel, das Einzugsgebiete mit der intensivsten Nutzung aufweist. In Bezug auf die Anbaumethoden sind die Gebiete durch-

aus repräsentativ für die jeweiligen Kulturen und Regionen. Die Prozesse, die zu PSM-Einträgen führen, sind in weniger intensiv genutzten Gebieten dieselben, und die Gewässerbelastung kann – in einer ersten Näherung – als proportional zum Anteil an Kulturen mit PSM-Einsatz abgeschätzt werden. In vier der fünf Gewässer (ausser Le Bainoz) würde selbst eine zehnfach tiefere Belastung noch immer zu Überschreitungen von chronischen Qualitätskriterien während zwei (Hoobach) bis acht Wochen (Eschelisbach) führen. Ein zehnmal tieferer Flächenanteil mit potenziellem PSM-Einsatz im Einzugsgebiet (3,4 bis 5,7% als Zehntel des Eschelisbachs bzw. des Hoobachs) wird von 14 114 km bzw. 12 550 km Fliessstrecke überschritten; das sind mehr als 80% der Fliessstrecke, die in der Schweiz durch PSM-Einsatz beeinflusst ist. Die Landnutzung im Einzugsgebiet bestimmt allerdings nicht alleine die Höhe der Gewässerbelastung. Andere Faktoren wie Niederschlagsverhältnisse, Topografie, Konnektivität zum Gewässer und Bodeneigenschaften spielen dabei auch eine wesentliche Rolle und können in den einzelnen Einzugsgebieten zu deutlich mehr oder weniger Belastung führen. Insgesamt lassen diese Überlegungen jedoch den Schluss zu, dass in weiten Teilen des Fliessgewässernetzes im Schweizer Mittelland mit Überschreitungen von Qualitätskriterien durch PSM gerechnet werden muss.

#### ZEITLICHE VARIABILITÄT

Der Eschelisbach und der Weierbach wurden auch in der NAWA-SPEZ-2015-Studie beprobt. An diesen zwei Standorten liegen somit für zwei verschiedene Jahre umfassende Daten vor, wodurch sich Erkenntnisse zu jährlichen Unterschieden der PSM-Belastung am selben Standort gewinnen lassen. Die Probenahmekampagnen der beiden Studien wichen zwar in einigen technischen Aspekten (Probenahmestrategie und Kühlung der Proben) voneinander ab, dennoch sind die Ergebnisse für die 187 in beiden Studien gemessenen PSM mit gewissen Einschränkungen vergleichbar.

Im Eschelisbach war die Belastung im Jahr 2017 bezüglich der durchschnittlichen Konzentrationssumme und der Anzahl Überschreitungen der AQK höher als im Jahr 2015. Überschreitungen von CQK wurden dagegen in den beiden Jahren ähnlich häufig beobachtet (Fig. 5).

Im Weierbach war die Belastung im Jahr 2017 geringer als 2015, sowohl in Bezug auf die Konzentrationssumme als auch auf die Anzahl akuter und chronischer Überschreitungen (Fig. 5). Zu beachten ist, dass die Messungen in NAWA SPEZ 2017 sechs Wochen von September bis Mitte Oktober umfassten, die im Jahr 2015 noch nicht untersucht worden waren. Die beobachteten Unterschiede in der Belastung bleiben aber bestehen, auch wenn die verschiedenen langen Beobachtungsperioden berücksichtigt werden. Die Anzahl der PSM-Wirkstoffe, die zu CQK-Überschreitungen führte, veränderte sich im Eschelisbach mit 12 Stoffen im Jahr 2015 und 10 Stoffen im Jahr 2017 kaum. Hervorzuheben ist, dass nur 5 dieser Stoffe in beiden Jahren zu Überschreitungen führten, während die restlichen Stoffe nur in einem der beiden Jahre in Konzentrationen über den QK gefunden wurden (Fig. 5). Drei dieser Stoffe waren im jeweiligen Jahr ohne Überschreitungen nicht einmal nachweisbar (Methomyl, Fenoxycarb und Dimethachlor), was deutlich macht, dass am gleichen Standort von Jahr zu Jahr mit einer beträchtlichen Variabilität der Substanzen zu rechnen ist, die zu Überschreitungen führen.

Im Weierbach überschritten im Jahr 2015 insgesamt 19 verschiedene Wirkstoffe ihr CQK, während dies 2017 nur für 9 Stoffe der Fall war. Lediglich 4 Substanzen, führten in beiden Jahren zu Überschreitungen (Fig. 5). Im Weierbach waren sogar 8 Wirkstoffe im jeweiligen Jahr ohne Überschreitungen nicht nachweisbar (Diflubenzuron, Diflufenican, Fenoxycarb, Fipronil, Fluoxastrobin, MCPB, Rimsulfuron, Thiacloprid).

Mehrere Faktoren kommen als Ursache für die veränderte Belastung in den beiden Bächen infrage. Für alle regengetriebenen Eintragswege – Abschwemmung und Einträge in Drainagen – sind die Niederschlagsverhältnisse entscheidend [10, 11]. Die Evaluation der Niederschläge als Summe über den gesamten Zeitraum der Messkampagne lässt keine grossen Unterschiede erwarten, denn der Zeitraum von März bis Oktober war im Weierbach in den Jahren 2015 und 2017 vergleichsweise trocken (2015 vierttrockenste Periode der letzten 38 Jahre, 2017 fünftrockenste). Am Eschelisbach waren beide Jahre zwischen dem 25. und 75. Perzentil, wobei aber 2017 mehr Niederschlag fiel als 2015. Folglich müssen als Ursache für die Veränderungen, zumindest im Weier-

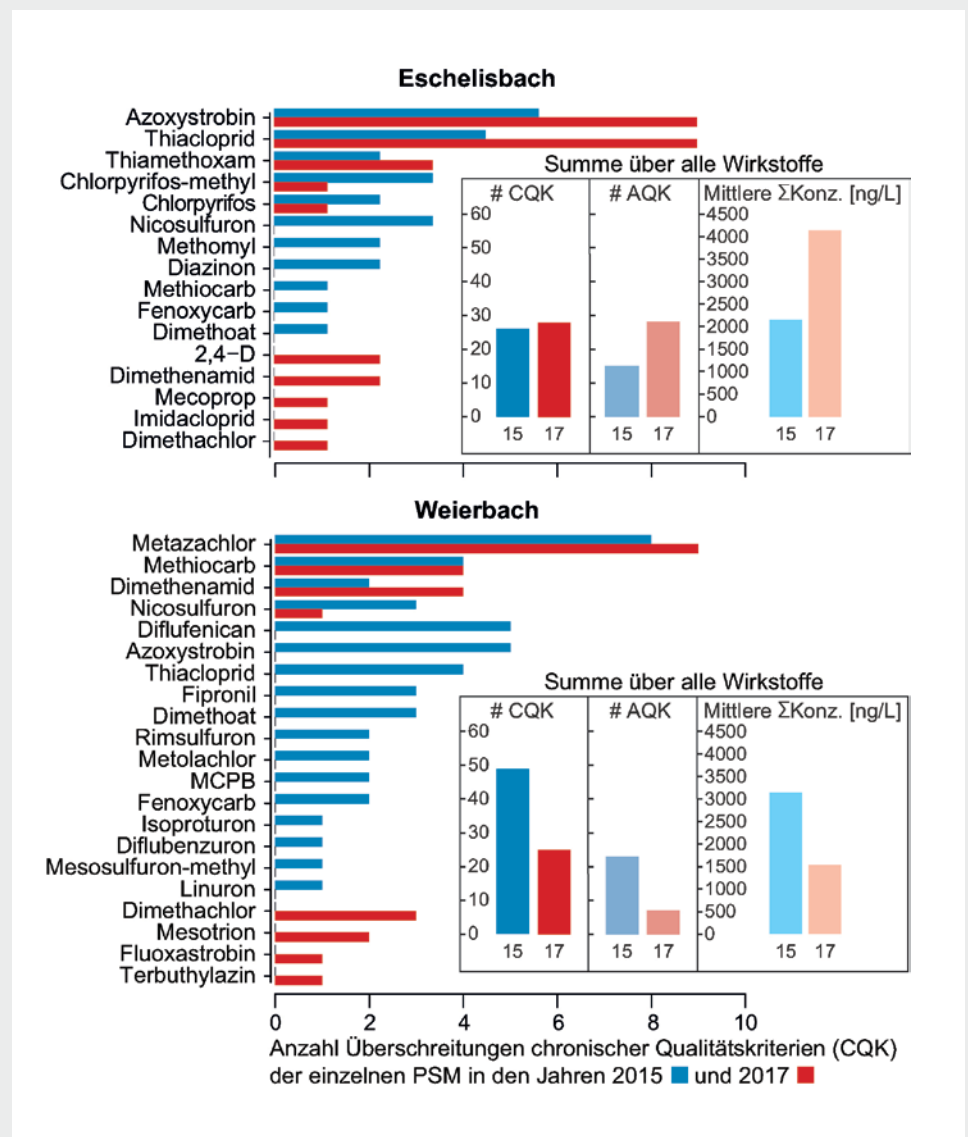


Fig. 5 Anzahl Überschreitungen chronischer Qualitätskriterien (CQK) in den zwei NAWA-SPEZ-Kampagnen (2015 und 2017) im Eschelisbach TG und Weierbach BL. In den drei Boxen sind jeweils die gesamte Anzahl Überschreitungen chronischer bzw. akuter Qualitätskriterien und die mittlere Summenkonzentration dargestellt.

bach, andere Faktoren bzw. eine Kombination dieser in Betracht gezogen werden:

1. Zeitpunkt der Niederschläge in Bezug auf die PSM-Applikationen
2. Rotation der Kulturen in Bezug zu Flächen mit Konnektivität zum Gewässer
3. Veränderungen des eingesetzten Wirkstoffspektrums
4. Veränderungen in der Handhabung der PSM

Im Falle des Weierbachs könnte auch das seit 2016 laufende Ressourcenprojekt Leimental zur Reduktion der Belastung beigetragen haben, insbesondere aufgrund des oben genannten Punkts 4. Um die Gründe für die Veränderung der Gewässerbelastung im Detail nachzuvollziehen, sind einerseits vollständige Daten zum

Substanzeinsatz (Feldkalenderdaten) und andererseits detaillierte, substanzspezifische Auswertungen nötig. Auch wird es aufgrund der genannten Gründe immer grosse jährliche Unterschiede in den Konzentrationsverläufen der Wirkstoffe geben. Um langfristige Trends aus dieser Streuung herausfiltern zu können, braucht es lange Datenreihen oder substanzspezifische Änderungen der Einträge.

#### VERGLEICH ERFASSTER WIRKSTOFFE MIT GEPLANTEM ROUTINEMONITORING

Die umfassende Datenlage der vorliegenden Studie erlaubt es, bestehende und geplante Monitoringprogramme zu evaluieren. Bund und Kantone betreiben gemeinsam das Messnetz NAWA (Nationale Beobachtung Oberflächengewässer).



### SYNTHESE NAWA SPEZ 2012, 2015 UND 2017

Die drei NAWA-SPEZ-Studien ermöglichen es, Daten von 15 Untersuchungen an 13 verschiedenen Standorten zu evaluieren. Die Feldstudie im Jahr 2012 unterscheidet sich von den Kampagnen im Jahr 2015 und 2017 sowohl hinsichtlich der Gewässergrösse als auch der Probenahme. Im Jahr 2012 wurden fünf mittelgrosse Gewässer mit Zweiwochenmischproben untersucht, weshalb sich die folgende Analyse auf den Vergleich chronischer QK über alle drei Studien hinweg beschränkt.

In den drei Studien zusammen überschritten insgesamt 46 verschiedene PSM mindestens einmal ein CQK (Tab. 3). Ein Sechstel der Wirkstoffe (die obersten 8 PSM in Tab. 3) führte an fünf oder mehr Standorten zu Überschreitungen (5 Herbizide und 3 Insektizide) und vereinigte damit rund die Hälfte der Überschreitungen auf sich.

Ein Drittel der Wirkstoffe (16 von 46) führte an zwei bis vier Standorten zu CQK-Überschreitungen. Die Mehrheit dieser 16 Wirkstoffe war ebenso an anderen Standorten nachweisbar, 4 davon sogar an allen Standorten, wenn auch in sehr unterschiedlichen Konzentrationen und Nachweishäufigkeiten. Unter den 16 Wirkstoffen sind mit Carbofuran und Diazinon auch 2 seit mehreren Jahren nicht mehr zugelassene Wirkstoffe. In der Untersuchung 2017 führten diese nicht mehr zu Überschreitungen. Knapp die Hälfte der Wirkstoffe (die untersten 22 der 46 Wirkstoffe in Tab. 3) überschritt das CQK nur an einem Standort (mit sehr unterschiedlicher Dauer von 2 bis 14 Wochen). Bis auf eine Ausnahme wurden diese Überschreitungen in den 2015 und 2017 untersuchten kleinen Einzugsgebieten beobachtet. Tabelle 3 illustriert auch, dass viele dieser Wirkstoffe selten nachgewiesen wurden, in 4 Fällen sogar ausschliesslich an dem Standort, wo sie auch ein QK überschritten (Chlorpyrifos-methyl, Diflubenzuron, Metosulam und Spinosad). Von den Stoffen mit CQK-Überschreitungen wurde Terbutylazine mit 73% Nachweishäufigkeit über alle Standorte hinweg am häufigsten nachgewiesen, Chlorpyrifos mit 6% am seltensten. Bei Chlorpyrifos ist zu beachten, dass dieser Wirkstoff 2012 noch nicht analysiert wurde und die bisher angewandte analytische Methode eine im Vergleich zum CQK hohe Nachweisgrenze hat. Mit der ab 2019 im Rahmen von NAWA TREND eingesetzten Spezialanalytik (gleiche Methode wie für die Pyrethroide) werden auch für Chlorpy-

rifos deutlich tiefere Nachweisgrenzen erreicht werden. Zusammenfassend lassen sich aus den drei Studien folgende Punkte ableiten:

- Erhöhte Konzentrationen und ökotoxikologische Risiken durch PSM liessen sich in allen 13 untersuchten Fliessgewässern oft und anhaltend nachweisen. Es handelt sich um ein verbreitetes Problem der Wasserqualität.
- Die Evaluation ökotoxikologischer Mischungsrisiken macht deutlich, welchen Risiken aquatische Organismen ausgesetzt sind ([20] und Artikel *Junghans et al.* in dieser Ausgabe, S. 26). Organismen waren während bis zu 90% der Untersuchungszeit chronischen Risiken ausgesetzt, so dass Erholungszeiten fehlten. Es muss von einer Beeinträchtigung empfindlicher Pflanzen, Tiere und Mikroorganismen durch PSM ausgegangen werden.
- Bäche und Flüsse in stark landwirtschaftlich genutzten Einzugsgebieten sind typischerweise mit Dutzenden von PSM belastet. Je nach angebauten Kulturen und von Jahr zu Jahr unterscheiden sich die nachgewiesenen PSM. Messprogramme müssen dieser Vielfalt der Belastung gerecht werden.
- Die Annahme, dass sich erhöhte Konzentrationen auf Frühling und Sommer beschränken, hat sich nicht bestätigt. QK-Überschreitungen durch PSM ziehen sich bis in den Herbst, was für künftige PSM-Untersuchungen zu beachten ist.
- 96 Wirkstoffe wurden in Konzentrationen über 100 ng/l gemessen. Werden die in den Studien gemessenen Konzentrationen über die im Routinemonitoring übliche Zeit von zwei Wochen gemittelt, ergeben sich noch für 68 Wirkstoffe Konzentrationen über 100 ng/l. Dem stehen 46 Wirkstoffe gegenüber, die ihr CQK überschritten haben (Tab. 3), bzw. 48, die ein akutes oder chronisches QK überschritten haben.
- Insgesamt 18 Wirkstoffe wiesen CQK-Überschreitungen auf, obwohl deren Konzentration in Zweiwochenmischproben nie über 100 ng/l lag (10 Insektizide, 3 Fungizide und 5 Herbizide). Die in dieser Studie noch nicht berücksichtigten Pyrethroide würden die Anzahl solcher Fälle noch erhöhen. Die Gewässerorganismen sind daher durch die gegenwärtig geltende numerische Anforderung der Gewässerschutzverordnung nicht ausreichend geschützt.

Name <sup>1</sup>	Anzahl Standorte mit Nachweis	Durchschnittliche Nachweishäufigkeit in % <sup>2</sup>	Maximale Konzentration in 2-Wochen-Mischprobe <sup>3</sup>	Anzahl CQK-Überschreitungen <sup>3</sup>	Anzahl Standorte mit CQK-Überschreitungen
Nicosulfuron (H)	12	38	167	25	9
Fipronil (I)	11	29	14	33	7
Metazachlor (H)	10	44	704	37	6
Thiacloprid (I)	10	25	247	24	6
Propyzamid (H)	9	41	1400	21	6
Terbutylazin (H)	13	73	994	12	6
Chlorpyrifos (I) <sup>5</sup>	5	6	11	15	5
Foramsulfuron (H)	9	12	61	7	5
Diazinon (I)	13	44	63	11	4
Carbofuran (I)	7	10	45	6	4
Propachlor (H)	4	15	220	10	3
Metribuzin (H)	11	62	505	7	3

Name <sup>1</sup>	Anzahl Standorte mit Nachweis	Durchschnittliche Nachweishäufigkeit in % <sup>2</sup>	Maximale Konzentration in 2-Wochen-Mischprobe <sup>3</sup>	Anzahl CQK-Überschreitungen <sup>3</sup>	Anzahl Standorte mit CQK-Überschreitungen
Thiamethoxam (I)	13	44	576	7	3
Dimethachlor (H)	9	26	581	6	3
Dimethoat (I)	11	22	313	5	3
Linuron (H)	11	41	748	5	3
Flufenacet (H)	11	35	579	4	3
Prosulfocarb (H)	10	35	687	3	3
Azoxystrobin (F)	13	94	1748	18	2
Methiocarb (I)	6	5	20	9	2
Dimethenamid (H)	11	47	977	7	2
Fenoxycarb (I)	2	0	0.9	3	2
Metolachlor (H)	13	82	2650	3	2
Imidacloprid (I)	11	27	36	2	2
Diuron (H)	13	56	1275	7	1
Diflufenican (H)	3	7	69	6	1
Chlorpyrifos-methyl (I) <sup>5</sup>	1	0	16	3	1
Fludioxonil (F)	9	38	583	3	1
Terbutryn (H) <sup>5</sup>	8	49	222	3	1
2,4-D (H)	11	38	4500	2	1
Fluoxastrobin (F)	4	6	66	2	1
MCPB (H)	8	8	3053	2	1
Methomyl (I)	5	3	583	2	1
Rimsulfuron (H)	3	1	19	2	1
Spiroxamine (F)	7	17	75	2	1
Acetamiprid (I) <sup>6</sup>	3	6	30	1	1
Cyprodinil (F)	11	45	1308	1	1
Diflubenzuron (I) <sup>5</sup>	1	0	12	1	1
Fenpropimorph (F)	5	5	200	1	1
Isoproturon (H)	13	53	1582	1	1
Mecoprop (H)	13	64	7501	1	1
Mesosulfuron-methyl (H)	9	11	22	1	1
Mesotrion (H)	9	10	327	1	1
Metosulam (H)	1	2	20	1	1
Picoxystrobin (F) <sup>5</sup>	2	6	78	1	1
Spinosad (I) <sup>5</sup>	1	0	123	1	1

<sup>1</sup> H: Herbizid, F: Fungizid, I: Insektizid. Davon insgesamt sieben Wirkstoffe (Fipronil, Diazinon, Carbofuran, Propachlor, Linuron, Terbutryn und Metosulam) heute nicht mehr zugelassen

<sup>2</sup> Für Eschelisbach und Weierbach wurde der Mittelwert der Untersuchung 2015 und 2017 verwendet

<sup>3</sup> Für NAWA SPEZ 2015 und 2017 jeweils auf berechneten 2-Wochen-Mischproben basierend (Konzentrationsspitzen können deutlich höher sein)

<sup>5</sup> Für Spez 2012 keine Daten und daher Messungen von 8 Standorten

<sup>6</sup> Für Spez 2015 keine Daten und daher Messungen von 10 Standorten

Tab. 3 Wirkstoffe, die in den drei NAWA-SPEZ-Studien ihr CQK mindestens einmal überschritten. Die Wirkstoffe sind sortiert nach der Anzahl der Standorte mit CQK-Überschreitungen und anschliessend nach der Anzahl an CQK-Überschreitungen.

#### Box

serqualität). Mit dem Programm NAWA TREND werden langfristige Trends in der Gewässerqualität untersucht. Seit dem Jahr 2018 werden an ausgewählten NAWA-TREND-Messstellen auch Mikroverunreinigungen (inkl. Pestizide) gemessen (NAWA TREND MV). Für die

Wirkungskontrolle des Aktionsplans zur Risikoreduktion und nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (AP PSM) wurde beschlossen, ab 2019 an ausgewählten Standorten des NAWA-TREND-MV-Messnetzes neben den bereits gesetzten 35 PSM noch 11 zusätzliche PSM als

Pflichtstoffe aufzunehmen (Chlorpyrifos, Chlorpyrifos-methyl, Clothianidin, Diflufenican, Dimethachlor, Dimethenamid, Flufenacet, Foramsulfuron, Methomyl, Propyzamide, Spiroxamin sowie zwei in der vorliegenden Studie nicht untersuchte Pyrethroide). Die Auswahl basiert auf

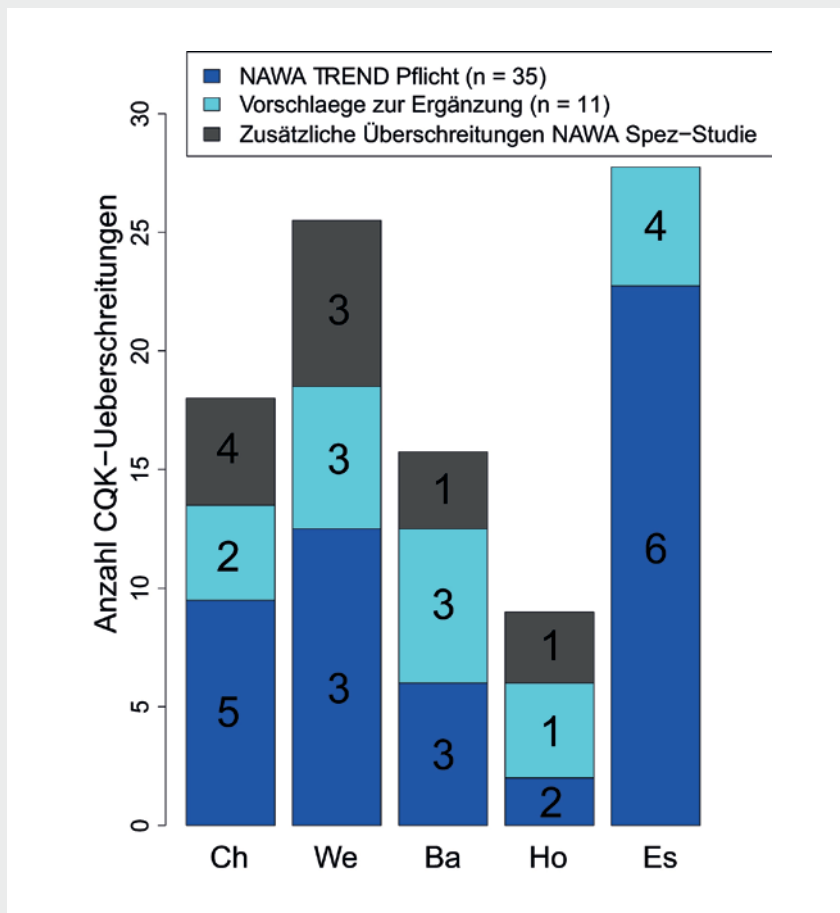


Fig. 6 Anzahl CQK-Überschreitungen insgesamt (alle gestapelten Balken zusammen), Anzahl erfasste Überschreitungen durch die 35 PSM der NAWA-TREND-Pflichtstoffe (dunkelblau), durch 11 zusätzlich für die Wirkungskontrolle des AP PSM analysierte Pflichtstoffe (hellblau) und ausschliesslich mit der in NAWA SPEZ verwendeten Analytik (grau). Die Zahlen in den Balken geben die Anzahl verschiedener Wirkstoffe an. Ch: Chrümlisbach, We: Weierbach, Ba: Le Bainoz, Ho: Hoobach, Es: Eschelisbach.

theoretischen Überlegungen und einem Abgleich mit bestehenden Messdaten, die aber die Messdaten der vorliegenden Studie noch nicht umfassen.

Figur 6 illustriert, dass die 35 NAWA-TREND-Pflichtstoffe zwischen einem Fünftel (Hoobach) und vier Fünfteln (Eschelisbach) der kritischen Konzentrationen abdecken. Zusammen mit den 11 als Ergänzung vorgeschlagenen Pflichtstoffen liessen sich zwei Drittel

(Hoobach) und alle Überschreitungen (Eschelisbach) abdecken. Im Mittel ergibt das eine Abdeckung von 75% der Überschreitungen.

Diese hohe Abdeckung lässt sich dadurch erklären, dass es einige weitverbreitete Wirkstoffe gibt, die häufig zu Überschreitungen führen. Im Eschelisbach beispielsweise lagen die beiden NAWA-TREND-Pflichtstoffe Azoxystrobin und Thiacloprid in je acht Zweiwochenmischproben über

dem CQK, was 60% der Überschreitungen ausmacht. Wie die Auswertung aller drei NAWA-SPEZ-Studien zusammen zeigt (siehe Box), gibt es einerseits eine überschaubare kleine Gruppe von Wirkstoffen, die einen Grossteil der Überschreitungen ausmacht, und andererseits in den meisten Bächen pro Saison auch ein paar sehr spezifische Wirkstoffe mit Überschreitungen. Je höher der Abdeckungsgrad durch das Monitoring sein soll, desto grösser wird wegen solcher spezifischen Wirkstoffe der Aufwand.

#### MESSDATEN NAWA SPEZ 2017

DOI der NAWA-SPEZ-2017-Messdaten:  
<https://doi.org/10.25678/0000GG>

#### SCHLUSSFOLGERUNGEN

In Kombination mit den früheren beiden Studien bestätigt diese dritte NAWA-SPEZ-Studie, dass in Gewässern mit landwirtschaftlicher Nutzung im Einzugsgebiet die PSM-Belastung ein verbreitetes Problem ist. Mit insgesamt 145 Substanzen wurde in dieser Studie erneut eine grosse Vielfalt an Wirkstoffen gefunden. Dabei variierten sowohl die Nachweishäufigkeiten als auch die Konzentrationen stark.

In allen fünf Bächen wurden sowohl AQK als auch CQK überschritten. Die maximalen Überschreitungen sind an allen Standorten hoch mit akuten Risikoquotienten im Bereich von 2 bis 10 und chronischen Risikoquotienten zwischen 9 und 30. Im Median überschritten 9 Wirkstoffe pro Standort ihr CQK. Die Folge sind lang andauernde chronische Belastungen, denn an allen Standorten lag während mehr als der Hälfte der Zeit mindestens ein Wirkstoff über dem CQK. In niederschlagsreicheren Jahren dürfte die Gewässerbelastung zudem an vier der untersuchten Standorte noch höher sein als im Untersuchungsjahr 2017. NAWA SPEZ 2017 beschreibt fundiert, wie stark Bäche vor Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur Risikoreduktion und nachhaltigen Anwendung von PSM mit PSM belastet waren. Diese Resultate verdeutlichen, dass in zahlreichen Einzugsgebieten grosse Anstrengungen nötig sind, um die Ziele des Aktionsplans zu erreichen. Dies erfordert, dass gleichzeitig verschiedene Massnahmen umgesetzt werden. Dazu zählen die Reduktion des PSM-Einsatzes, die Substitution besonders kritischer Stoffe, die Reduktion von

#### DANKSAGUNG

Die Autoren möchten den beteiligten Mitarbeitern der kantonalen Gewässerschutzlabore und Gewässerschutzfachstellen danken, insbesondere *Claudia Minkowski, Matthias Ruff* (Kt. Bern), *Thomas Amiet, Xenia Ehrensperger, Marin Huser, Nadine Konz* (Kt. Basel-Landschaft), *Dominique Folly, Jacques Grandjean* (Kt. Fribourg), *Christoph Moschet, Rafael Fehlmann, Mareike Böhler* (Kt. Schaffhausen), *Heinz Ehmann und Margie D. Koster* (Kt. Thurgau). Ausserdem danken wir *Yves Bourdilloud* (STEP ERES) für die Probenahme am Bainoz. Ein grosser Dank an *Simon Mangold, Birgit Beck und Simon Dicht* für die Unterstützung im Labor und bei der Probenahme. Zudem möchten wir *Rik Eggen, Juliane Hollender, Christian Leu und Nicole Munz* für die wertvollen Kommentare danken.

Punktquellen wie auch die Reduktion der Verlusten von den Produktionsflächen.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Gälli, R. et al. (2015): Mikroverunreinigungen in Fliessgewässern aus diffusen Einträgen – Situationsanalyse. Umwelt Zustand. BAFU, Bern, 78 S.
- [2] Munz, N.; Leu, C.; Wittmer, I. (2012): Pestizidmessungen in Fliessgewässern – Schweizweite Auswertung. Aqua & Gas. 11/2012: 32–41
- [3] Brinke, M. et al. (2015): Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pestiziden – Bestandsaufnahme zur Erhebung von Daten zur Belastung von Kleingewässern der Agrarlandschaft. Im Auftrag des UBA, 144 S.
- [4] Szöcs, E. et al. (2017): Large Scale Risks from Agricultural Pesticides in Small Streams. Environmental Science & Technology 51: 7378–7385
- [5] Doppler, T. et al. (2017): Hohe PSM-Belastung in Schweizer Bächen. NAWA-SPEZ-Kampagne untersucht Bäche in Gebieten intensiver landwirtschaftlicher Nutzung. Aqua & Gas 4/2017: 46–56
- [6] Spycher, S. et al. (2018): Pesticide Risks in Small Streams-How to Get as Close as Possible to the Stress Imposed on Aquatic Organisms. Environmental Science & Technology 52: 4526–4535
- [7] Wittmer, I. et al. (2014): Über 100 Pestizide in Fliessgewässern – Programm NAWA SPEZ zeigt die hohe Pestizidbelastung der Schweizer Fliessgewässer auf. Aqua & Gas 3/2014: 32–43
- [8] Moschet, C. et al. (2014): How A Complete Pesticide Screening Changes the Assessment of Surface Water Quality. Environmental Science & Technology 48: 5423–5432
- [9] BAFU (2013): Gewässerabschnittsbasierte Einzugsgebietsgliederung der Schweiz (GAB-EZGG-CH)
- [10] Leu, C. et al. (2005): Comparison of atrazine losses in three small headwater catchments. Journal of Environmental Quality 34: 1873–1882
- [11] Wittmer, I. et al. (2014): Mikroverunreinigungen – Beurteilungskonzept für organische Spurenstoffe aus diffusen Einträgen. Studie im Auftrag des BAFU. Eawag, Dübendorf, 105 S.
- [12] Huntscha, S. et al. (2012): Multiresidue analysis of 88 polar organic micropollutants in ground, surface and wastewater using online mixed-bed multilayer solid-phase extraction coupled to high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. Journal of Chromatography A 1268: 74–83
- [13] BLW (2019): Verkaufsmengen je Pflanzenschutzmittel-Wirkstoff (Grössenordnungen), Stand 20.1.2019, Bundesamt für Landwirtschaft
- [14] Rösch, A. et al. (2019): Ultra-sensitive Analysis of Pyrethroid and Organophosphate Insecticides in Surface Waters: a Result of Large Enrichment with Liquid-Liquid Extraction and Gas Chromatography Coupled to Mass Spectrometry using Atmospheric Pressure Chemical Ionization. Analytical and Bioanalytical Chemistry. Submitted
- [15] SR 814.201 (1998): Gewässerschutzverordnung, Schweiz
- [16] European Commission (2011): Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards
- [17] Oekotoxzentrum. Qualitätskriterienvorschläge Oekotoxzentrum. Aufgerufen am: 31.8.2018. <https://www.oekotoxzentrum.ch/expertenservice/qualitaetskriterien/qualitaetskriterienvorschlaege-oekotoxzentrum/>
- [18] Spycher, S. et al. (2015): Gewässerbelastung durch Pestizide – Ansätze zur Verminderung landwirtschaftlich bedingter Einträge in Oberflächengewässer. Aqua & Gas 12: 56–71
- [19] de Baan, L.; Spycher, S.; Daniel, O. (2015): Einsatz von Pflanzenschutzmitteln in der Schweiz von 2009 bis 2012. Agrarforschung Schweiz 6: 48–54
- [20] Langer, M. et al. (2017): Hohe ökotoxikologische Risiken in Bächen. Aqua & Gas 4/2017: 58–68

## > SUITE DU RÉSUMÉ

2017. En moyenne, les niveaux de pollution de l'eau devraient donc y être plus élevés que lors de la précédente étude.

Les résultats des trois études de NAWA SPEZ réalisées jusqu'à présent sur les produits phytosanitaires ont par ailleurs été évalués et comparés entre eux (voir encadré). Cette analyse a révélé l'existence, souvent durable, de fortes concentrations et d'un risque écotoxicologique élevé dans tous les cours d'eau étudiés, soit 13 au total. Il s'agit donc d'un problème de qualité de l'eau de grande étendue. En comparant l'utilisation du sol dans les bassins versants étudiés avec les conditions régnant dans toute la Suisse, il paraît raisonnable de penser que ce problème de pollution par les PPH concerne une part importante des cours d'eau du Plateau. Ces données montrent clairement que des efforts importants doivent encore être fournis dans de nombreux bassins versants afin que que les objectifs du Plan d'action visant à la réduction des risques et à l'utilisation durable des produits phytosanitaires puissent être atteints. Cela nécessitera la mise en œuvre concomitante de toute une série de mesures fortes.

Une version française de cet article est disponible en ligne: [www.aquaetgas.ch/fr](http://www.aquaetgas.ch/fr)

**WASSER ▼ BODEN ▼ LUFT**  
Analytische Untersuchungen und Beratung

**envilab**

ANALYTIK AUS LEIDENSCHAFT

ENVILAB AG  
Mühlethalstrasse 25, 4800 Zofingen  
T 062 745 70 50, [www.envilab.ch](http://www.envilab.ch)