



Departement für Wirtschaft, Soziales und Umwelt des Kantons Basel-Stadt

Amt für Umwelt und Energie

► Umweltlabor

carbotech 
Umweltprojekte und Beratung

Bericht Pilotprojekt

Pilot-Messungen von Pflanzenschutzmitteln in Luft und Regen in der Schweiz

Basel, 24. Juni 2021

Carbotech AG
www.carbotech.ch
info@carbotech.ch

Büro Basel
St. Alban-Vorstadt 19, 4052 Basel
T +41 61 206 95 25

Büro Zürich
Gasometerstrasse 9, 8005 Zürich
T +41 44 444 20 10

Impressum

Auftraggeber

Bundesamt für Umwelt (BAFU), Oekotoxzentrum, Lufthygieneamt beider Basel und OSTLUFT

Autor*innen

Carbotech AG, Basel: Kurt Schläpfer, Numa Farronato, Nora Zoller, Amira Tiefenbacher;
Umweltlabor, Amt für Umwelt und Energie Basel-Stadt: Florine Winter, Jan Mazacek, Steffen Ruppe;
Kapitel 6: SwissTPH: Meltem Kutlar Joss, Ron Kappeler, Zoe Roth, Samuel Fuhrmann,
Nicole Probst-Hensch

Begleitgruppe

Lukas Kohli (Hintermann & Weber AG), Etienne Vermeirssen (Oekotoxzentrum), Hugo Amacker (BAFU),
René Glanzmann (Lufthygieneamt beider Basel), Franz Ludwig (Amt für Umwelt TG) und Jörg Sintermann
(AWEL ZH)

Hinweis

Diese Studie wurde im Auftrag oben genannter Auftraggeber verfasst.
Für den Inhalt sind allein die Autor*innen verantwortlich.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	5
1 Anlass und Zielsetzung	10
2 Einleitung	17
3 Vorgehen und Methodik	19
3.1 Auswahl der Wirkstoffe	19
3.2 Messstandorte	21
3.3 Probenahmen	23
3.3.1 Messperiode und Sammelintervalle	23
3.3.2 Probenahmen Regenwasser	23
3.3.3 Probenahmemethode Luft	29
3.4 Analytik	37
3.4.1 Messmethode Regenwasserproben	37
3.4.2 Messmethode Luftproben	37
3.5 Ausbreitungsversuch	39
3.6 Qualitätssicherung	42
3.6.1 Regenwasser	42
3.6.2 Luft	42
3.7 Datenbereinigung und Fehlerabschätzung	42
3.8 Einheiten und Daten	43
4 Ergebnisse	45
4.1 Regenwasser	45
4.2 Luft	54
4.3 Verteilung Regenwasser/Luft	59
4.4 Ergebnisse Einzelstoffe	61
4.5 Ferntransporte	66
4.6 Ausbreitungsversuch	69
5 Diskussion	71
5.1 Probenahmemethoden	71
5.1.1 Charakteristik Regensammler	71
5.1.2 Charakteristik Passivsammler	71
5.2 Vergleich mit aktuelleren PSM-Messungen in Europa	72
6 Humantoxikologische Betrachtung	80
7 Schlussfolgerungen und Ausblick	85
8 Empfehlungen	87
9 Literatur	89

Anhang

A1 Dampfdruck und Verbrauchsmengen

A2 Wiederfindungsraten

A3 Probenahmevermögen und -dauer

A4 Summenwerte

A5 Analysewerte Regenproben

A6 Analysewerte Luftproben

A7 Luftproben Konzentrationen

Zusammenfassung

Mit dem Begriff Pflanzenschutzmittel (PSM) werden chemische und biologische Produkte bezeichnet, deren Zweck der Schutz von Kulturpflanzen oder Erntegütern vor Pflanzenkrankheiten, Schadinsekten, Milben, Fadenwürmern, Nacktschnecken, Unkräutern, Feldmäusen, anderen Säugern oder Vögeln ist. Zu den PSM gehören ferner Produkte, welche das Wachstum von Pflanzen beeinflussen. PSM werden zu einem grossen Teil in der Landwirtschaft angewendet, um Ernte- und Qualitätsverluste zu reduzieren, finden aber in geringerem Mass auch Anwendung in der Forstwirtschaft, dem Vorratsschutz, auf öffentlichen Flächen wie z. B. Eisenbahngleisen, Parkanlagen, Sportflächen, öffentlichen Erholungsflächen und in Privatgärten.

Neben den erwünschten Auswirkungen haben Pflanzenschutzmittel erhebliche Umweltauswirkungen. Sie können verfrachtet, im Boden gespeichert, in der Nahrungskette angereichert oder ins Grundwasser ausgewaschen werden und so das ökologische Gleichgewicht stören.

Mit dem vorliegenden Pilotprojekt sollen einerseits die Methoden und Analysen für die Erfassung von luftverfrachteten PSM geprüft und optimiert werden und andererseits sollen die Messungen Informationen liefern, inwieweit die verfrachteten PSM mengenmässig und wirkungsmässig für Mensch und Umwelt relevant sind und ob solche Messungen auch in Zukunft weitergeführt werden sollen.

Ausgangslage

Neuere Untersuchungen aus den umliegenden Ländern zeigen, dass die **Belastung** von Luft und Regen mit Pflanzenschutzmitteln¹ (PSM) grösser ist, als bisher angenommen. Die Untersuchungen zeigen, dass neben Drift von Aerosolen bei Applikationen und Aufwirbelungen von belasteten Partikeln bei der Bodenbearbeitung, die Verflüchtigung von PSM von Oberflächen eine grosse, bisher unterschätzte Quelle für PSM-Belastungen in Luft und Regen darstellt. Die Verflüchtigung von PSM gilt gemäss den neueren Untersuchungen als wesentliche Emissionsquelle für Ferntransporte und damit verbundenen Regendepositionen. Die unterschiedlichen Prozesse, welche die PSM Ausbreitung beeinflussen, sind aus der Abbildung I ersichtlich.

Da in der Schweiz bisher keine systematischen Untersuchungen von PSM in Regen und Luft durchgeführt worden waren, wurde im Frühling 2019 von einzelnen Lufthygienefachstellen, dem Labor des Amtes für Umweltschutz, Kanton Basel-Stadt, zusammen mit dem Bundesamt für Umwelt BAFU und der Carbotech AG ein mögliches **Pilotprojekt** skizziert. In Zusammenarbeit mit Hintermann und Weber AG, welche für die Planung des im Rahmen des Aktionsplans Pflanzenschutzmittel vorgesehenen Monitorings² von Böden, Fliess- und Oberflächengewässer beauftragt waren, wurde das Pilotprojekt auf die entsprechenden Fragestellungen angepasst und detailliert geplant und im 2020 realisiert.

¹ In diesem Bericht wird die Bezeichnung Pflanzenschutzmittel (PSM) für die Wirkstoffe und deren Metaboliten, die als Herbizide, Fungizide und Insektizide eingesetzt werden, verwendet.

² <https://www.blw.admin.ch/blw/de/home/nachhaltige-produktion/pflanzenschutz/aktionsplan/massnahmen-aktionsplan.htm>

Zielsetzung

Die primäre **Zielsetzung** des Pilotprojektes war es, adäquate Methoden zu entwickeln und gleichzeitig erste Messungen von PSM in der Luft und im Regen zu erheben. Das Pilotprojekt sollte Antworten auf die folgenden Fragen geben:

- Wie geeignet sind die eingesetzten Probenahme- und Analysemethoden von PSM in Luft und Deposition?
- Welche Stoffe sind relevant und sollen in einem künftigen Monitoring zuverlässig erfasst werden?
- Welche PSM-Belastungen gelangen via Luft/Deposition in die verschiedenen Biotope?
- Welche PSM-Belastungen sind an lufthygienisch relevanten Standorten vorhanden?
- Sind die PSM-Belastungen in humantoxikologisch relevanten Grössenordnungen?
- Wie weit entfernt ist die Luftbelastung nach einer PSM-Applikation noch messbar?

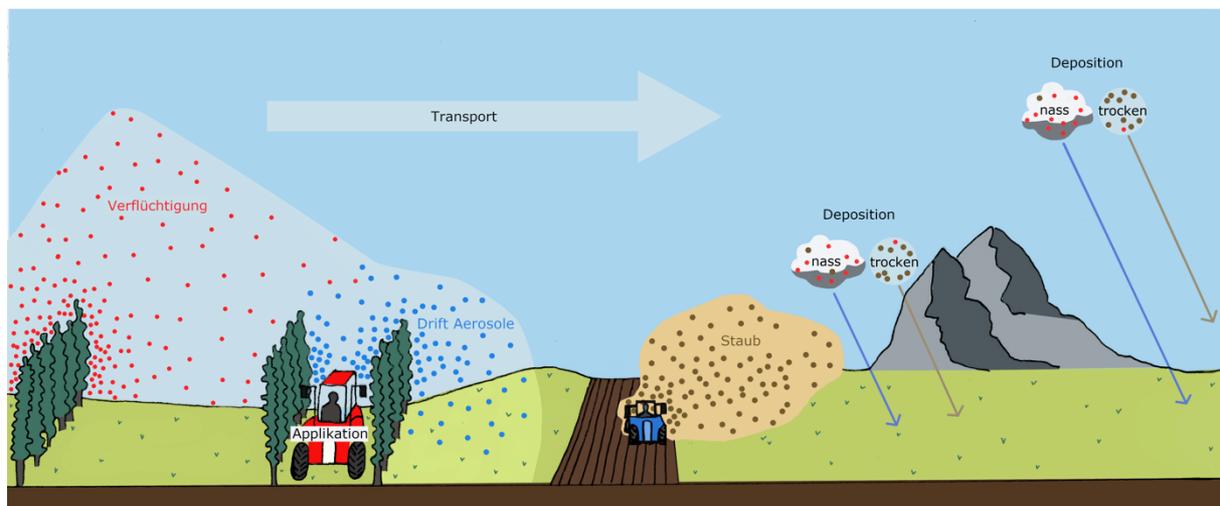


Abbildung I: Emissionen, Verfrachtung und Immissionen – Prozesse zur Ausbreitung von PSM

Messmethode

Die Untersuchungen wurden an neun **Standorten** in den Kantonen Basel-Landschaft, Jura, Thurgau und Wallis vom März bis September 2020 durchgeführt. Probenahmestandorte wurden sowohl in Biotopen (Trockenwiesenstandorte) als auch nahe an landwirtschaftlichen Kulturen (Wein- und Obstbau) betrieben. An zwei unterschiedlich belasteten Standorten wurden zudem methodische Untersuchungen (Einfluss von Kühlung, Probenahmedauer, Probenahmemethoden etc.) durchgeführt.

Die **Probenahmen** erfolgten mit in anderen Untersuchungen verwendeten Luft-Passivsammlern und Bulk Regensammlern, welche stromlos betrieben werden können. Die einzelnen Probenahmen erstreckten sich über 2–4 Wochenperioden.

Das analytische **Untersuchungsprogramm** beinhaltete 109 Einzelstoffe (Herbizide, Insektizide und Fungizide) für Regen- bzw. 83 für Luftproben, welche zusammen mit der gleichen analytischen Methode erfasst werden konnten. Dem Ziel des Pilotprojektes war es, mit den vorhandenen Mitteln prioritär eine breite Übersicht mit unterschiedlichen Standorten und Sammelmethode (Regen/Luft) zu erhalten, und nicht eine vollständige analytische Erfassung aller rund 350 in der Schweiz zugelassenen PSM. Deshalb fehlen auch einzelne, derzeit breit diskutierte PSM bzw. Wirkstoffgruppen wie z. B. Glyphosat, Pyrethroide und Neonicotinoide.

Resultate

Die **methodischen Untersuchungen** zeigten, dass die Probenahme und Analytik der Regenproben im Gegensatz zu den Luftproben einfacher und zuverlässiger ist. Als Probleme der Luftprobenahme zeigten sich die Wind-Abhängigkeit der Aufnahme rate des Sammlers sowie die analytischen Schwierigkeiten mit den exponierten Probenahmeschäumen.

In den **Regenproben** wurden gegenüber den **Luftproben** eine grössere Anzahl Einzelstoffe nachgewiesen. Während die Luftproben die Nähe zu den Obst- und Weinbaukulturen mit deutlich höheren Belastungen anzeigten, waren die Unterschiede zwischen den Standorten in den Regenproben weniger ausgeprägt. Dies zeigt auch Abbildung II, in welcher die berechneten³ Regen- und Luft-Depositionen für die gemessenen PSM an den einzelnen Standorten gegenüber gestellt sind.

Primär wurden **Herbizide** und **Fungizide** bzw. deren Metaboliten in den Proben gefunden. In den Regenproben wurden am häufigsten der Metabolit Terbutylazin-desethyl und das Fungizid Propamocarb nachgewiesen. In den Luftproben waren das Herbizid Metolachlor und das Fungizid Cyprodinil die am meisten nachgewiesenen PSM.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass PSM grossräumig **verfrachtet** werden und mit dem Regen weit entfernte Böden und Gewässer belasten. So sind die Belastungsunterschiede zwischen den Standorten beim Regen geringer als in der Luft.

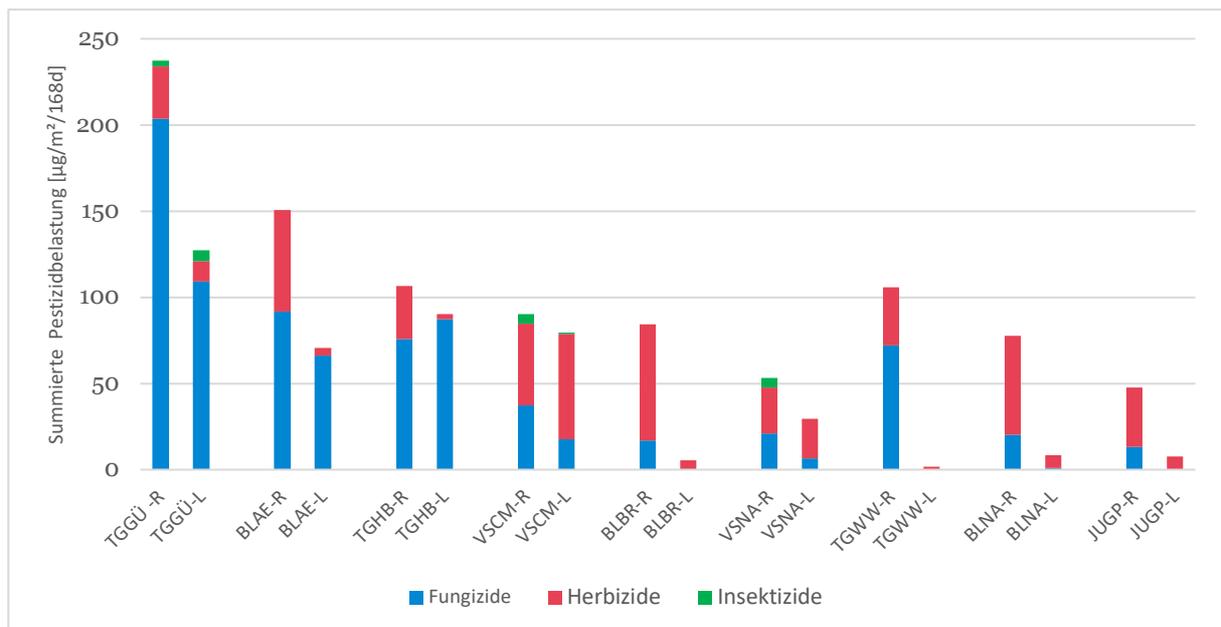


Abbildung II: Berechnete Deposition der gemessenen PSM via Regen und Luft über die gesamte Messperiode (R= Regen, L= Luft); Standorte: TGGÜ nahe an Obst-/Beerenkultur, BLAE, TGHB und VSCM nahe an Rebbau, andere Standorte nicht in unmittelbarer Nähe von Obst-/Weinanbau.

Das Muster eines **Ferntransportes** zeigte sich in der PSM-Belastung der Regenproben vom März/April an den vier Standorten in der Nordwestschweiz (BL und JU). In dieser Periode wurden verschiedene, jeweils aus westlicher und südwestlicher Richtung stammende Regenereignisse registriert. In den Proben aller vier Standorten wurde Metolachlor sowie drei weitere PSM in hohen Konzentrationen und ähnlichen Verhältnissen gemessen.

³ Zu den verwendeten Grundlagen und Unsicherheiten dieser Depositionsberechnungen siehe Kapitel 3-5.

Ausbreitungsversuch

Als Teilprojekt des Pilotprojektes wurde ein **Ausbreitungsversuch** im Umfeld von zwei Obstbauparzellen in Roggwil (TG) realisiert. Während und nach der Applikation von PSM in den Parzellen wurde die Luft mit Passivsammlern in unterschiedlichen Distanzen gemessen. Die Ergebnisse des Ausbreitungsversuches zeigten, dass es nach einer Applikation des Fungizids Captan auch in rund 650 Metern Entfernung noch zu messbaren Belastungen in der Luft kommt. Die Ergebnisse des Versuchs deuten darauf hin, dass auch Stunden nach der Applikation im Feld eine Verflüchtigung der eingesetzten PSM stattfindet. Mit den linearen Luftmessungen in Bodennähe lassen sich aber die Gesamtemissionen, welche über die Verflüchtigung dreidimensional erfolgen, quantitativ nicht abschätzen.

Studien im Ausland

Die Mehrzahl dieser kürzlich publizierten Untersuchungen basieren auf Luftmessungen. Zur Deposition von PSM bzw. zur Konzentration im Regen gibt es weniger aktuelle Daten.

Ein **Vergleich** von Einzelstoffen ist nur bedingt möglich bzw. sinnvoll, da sich der Einsatz von Stoffen nach landwirtschaftlicher Kultur, dem kommerziellen Angebot etc. unterscheidet. Zudem sind die Untersuchungsprogramme der publizierten und vorliegenden Untersuchungen unterschiedlich. Daher können meist keine vergleichbaren Summen nach Stoffgruppen (Herbizide, Fungizide etc.) gebildet werden. Darüber hinaus erschweren auch die unterschiedlichen Methoden der Luftprobenahmen quantitative Vergleiche.

Dort, wo Daten mit gleichen PSM und Probenahmemethoden publiziert wurden, sind die gemessenen Belastungen in der Regel in ähnlichen **Größenordnungen**. Dass die gemessenen Luftbelastungen meist mit lokalen bis regionalen Quellen in Verbindung gebracht werden können, während die im Regen gemessenen PSM primär aus entlegeneren Gebieten stammen, ist ebenfalls ein übereinstimmendes Ergebnis aus Publikationen und diesem Pilotversuch.

So wiesen die PSM-Belastungen von Regenproben an abgelegenen Standorten in Bayern und Schweden darauf hin, dass ein relevanter Anteil von PSM über grössere Distanzen verfrachtet wird und zu **quellfernen** Depositionen führen.

Die wenigen ganzjährigen Messkampagnen im europäischen Umfeld zeigen auch im **Winter** Spitzenbelastungen. Diese sowohl in den Luft- wie in den Regenproben festgestellten winterlichen Belastungen stehen mit dem Anbau von Wintergetreide in Zusammenhang.

Dass die Verflüchtigung und **Verteilung** von PSM-Belastungen in der Luft eine bedeutendere Rolle für die gemessenen Belastungen von Regen und Luft einnimmt, als Drift durch die Applikation, wird durch verschiedene Studien gestützt.

Gesundheitliche Relevanz

Für die Abschätzung der **gesundheitlichen** Relevanz der gemessenen Stoffe in der Luft wurde die lufthygienische Dokumentationsstelle LUDOK am Schweizerischen Tropen- und Public Health Institute (Swiss TPH) beauftragt, die zehn in diesem Projekt in den höchsten Konzentrationen gemessenen Substanzen zu beurteilen.

Die Analyse von arbeitsmedizinischen und epidemiologischen Studien hat gezeigt, dass wenig zu einzelnen PSM-Wirkstoffen geforscht wird und eine **isolierte** Betrachtung einzelner PSM und der Luftbelastung in den seltensten Fällen vorgenommen werden kann.

Für die Beurteilung der Luftbelastung wurde jeweils auch ein Worst-Case-Szenario berechnet. Dazu wurde von jedem Stoff die Vierwochen-Messperiode mit der höchsten gemessenen Belastung vollständig einem Tageswert zugeordnet. Auch diese maximalen Tagesmittelwerte scheinen unter dieser Worst-Case-Annahme d. h. unter der Annahme von langfristig andauernden Konzentrationen in der Höhe des festgestellten Tagesspitzenwerts auch unter Berücksichtigung diverser Messunsicherheiten für die **Allgemeinbevölkerung** gesundheitlich weniger relevant zu sein. Es können bisher keine Aussagen zu den gemessenen aber hier nicht beurteilten Wirkstoffen bzw. zu den im Messprogramm nicht enthaltenen PSM gemacht werden.

Es kann aufgrund der Literatur davon ausgegangen werden, dass die gemessenen PSM-Konzentrationen in der Luft generell unproblematisch für die Gesundheit sind und die Aufnahme über die Nahrung und über das Trinkwasser relevanter für die menschliche Belastung sind. Weitere **Belastungspfade** stellen die Aufnahme über den persönlichen Gebrauch von PSM in Haushalt und Garten dar.

Fazit

Das Pilotprojekt hat zu wichtigen **Erkenntnissen** hinsichtlich Probenahme- und Analysemethoden, PSM-Belastungen in Regen und Luft an unterschiedlichen Standorten und Emissions- und Transportvorgängen geführt sowie eine erste humantoxikologische Beurteilung der Luftbelastung ermöglicht. Die gemessenen Konzentrationen in der Aussenluft scheinen dabei für die Allgemeinbevölkerung eher weniger relevant zu sein.

Das Projekt und die im Kontext ausgewertete Literatur zeigen aber auch, dass es Verbesserungen und Erweiterungen bei den Messmethoden und dem Messprogramm braucht und dass weitere spezifische Untersuchungen nötig sind, um die verschiedenen Prozesse und Pfade bei der Verfrachtung der PSM besser zu verstehen und zu quantifizieren.

Résumé

Le terme de produits phytosanitaires (PPh) est utilisé pour décrire les produits chimiques et biologiques dont le but est de protéger les cultures ou les produits récoltés contre les maladies des plantes, les insectes nuisibles, les acariens, les nématodes, les limaces, les mauvaises herbes, les mulots, les autres mammifères ou les oiseaux. Les PPh comprennent également des produits qui influencent la croissance des plantes. Les PPh sont utilisés dans une large mesure dans l'agriculture pour réduire les pertes de récolte et de qualité, mais aussi dans une moindre mesure en sylviculture, pour la protection des stocks de denrées alimentaires, sur les zones publiques telles que les voies ferrées, les parcs, les terrains de sport, les zones récréatives publiques et dans les jardins privés.

En plus de leurs effets attendus, les PPh ont des impacts environnementaux importants. Ils peuvent être transportés, stockés dans le sol, enrichis dans la chaîne alimentaire ou lessivés dans les eaux souterraines, perturbant ainsi l'équilibre écologique.

Le présent projet pilote a pour but, d'une part, de tester et d'optimiser les méthodes et les analyses pour l'enregistrement des PPh aéroportés et, d'autre part, de fournir des informations sur la pertinence de la quantité et des impacts des PPh transportés sur l'homme et l'environnement et si ces mesures doivent être poursuivies à l'avenir.

Situation initiale

Des études récentes menées dans les pays voisins montrent que la **pollution** de l'air et de la pluie par les produits phytosanitaires⁴ (PPh) est plus importante qu'on ne le pensait. Les études montrent qu'en plus de la dérive des aérosols lors de l'application et de la dispersion des particules contaminées lors du travail du sol, la volatilisation des PPh à partir des surfaces est une source majeure de contamination par les PPh dans l'air et la pluie, jusqu'ici sous-estimée. Selon des études récentes, la volatilisation des PPh est considérée comme une source majeure d'émissions pour le transport sur de longues distances et les dépôts pluviaux associés. Les différents processus influençant la dispersion aérienne des PPh sont illustrés dans la figure I.

Étant donné qu'aucune étude systématique des PPh dans la pluie et l'air n'avait été réalisée en Suisse jusqu'à présent, un **projet pilote** a été esquissé au printemps 2019 par les différentes agences d'hygiène de l'air, le laboratoire de l'Office de la protection de l'environnement du canton de Bâle-Ville, ainsi que l'Office fédéral de l'environnement OFEV et Carbotech AG. En collaboration avec la société Hintermann und Weber AG, chargée de planifier la surveillance des sols, des cours d'eau et des eaux de surface prévue dans le plan d'action sur les produits phytosanitaires⁵, le projet pilote a été adapté aux questions pertinentes, planifié en détail et mis en œuvre en 2020.

⁴ Dans ce rapport, l'appellation « produit phytosanitaire (PPh) » fait référence aux substances actives et leurs métabolites qui sont utilisés comme herbicides, fongicides ou insecticides.

⁵ <https://www.blw.admin.ch/blw/fr/home/nachhaltige-produktion/pflanzenschutz/aktionsplan/massnahmen-aktionsplan.htm>

Objectif

L'**objectif principal** du projet pilote était de développer des méthodes adéquates et en même temps de collecter les premières mesures de PPh dans l'air et la pluie. Le projet pilote devrait fournir des réponses aux questions suivantes :

- Dans quelle mesure les méthodes d'échantillonnage et d'analyse utilisées pour les PPh dans l'air et les dépôts sont-elles adaptées ?
- Quelles substances sont pertinentes et doivent être enregistrées de manière fiable dans le cadre d'une surveillance future ?
- Quelles charges de PPh pénètrent dans les différents biotopes via l'air/les dépôts ?
- Quelles charges de PPh sont présentes sur les sites pertinents pour l'hygiène de l'air ?
- Les charges de PPh sont-elles pertinentes du point de vue toxicologique pour l'homme ?
- À quelle distance la pollution atmosphérique est-elle encore mesurable après l'application d'un PPh ?

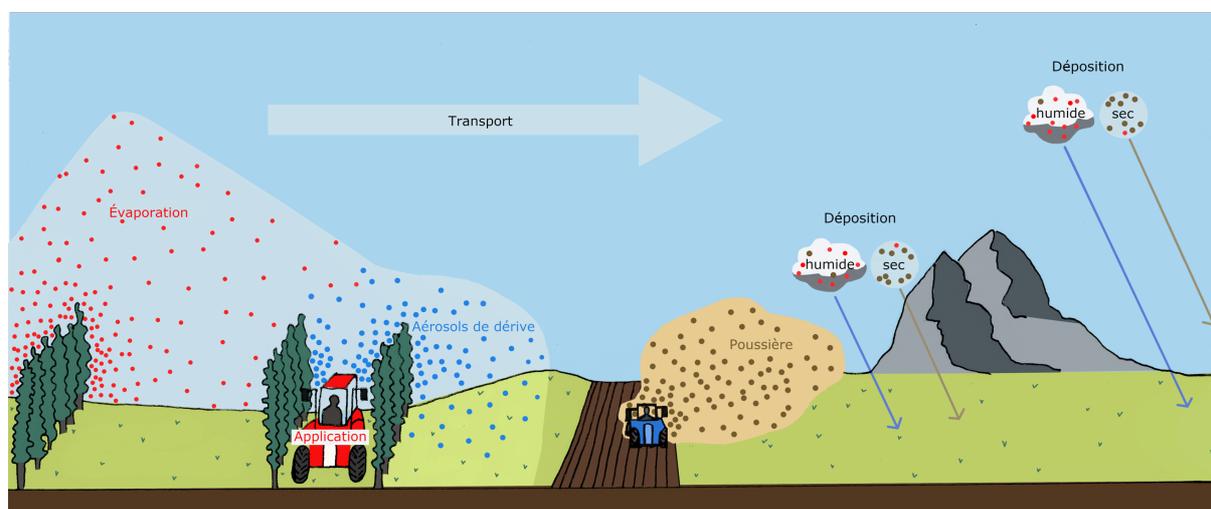


Figure 1 : Émissions, transport et immissions - processus de dispersion des PPh par l'air

Méthode de mesure

Les investigations ont été menées sur **neuf sites** dans les cantons de Bâle-Campagne, du Jura, de Thurgovie et du Valais de mars à septembre 2020. Les sites d'échantillonnage ont été exploités à la fois dans des biotopes (sites de prairies sèches) et à proximité de cultures agricoles (vignobles et vergers). Des enquêtes méthodologiques (influence du refroidissement des échantillons, durée de l'échantillonnage, méthodes d'échantillonnage, etc.) ont également été menées sur deux sites.

L'**échantillonnage** a été effectué avec des capteurs passifs dans l'air et des collecteurs de pluie « en vrac » utilisés dans d'autres études, qui peuvent fonctionner sans courant électrique. Les échantillonnages individuels ont eu lieu sur des périodes de 2 à 4 semaines.

Le **programme de tests analytiques** comprenait 109 substances individuelles (herbicides, insecticides et fongicides) pour les échantillons de pluie et 83 pour les échantillons d'air, qui ont pu être enregistrées ensemble en utilisant la même méthode analytique. L'objectif du projet pilote était d'obtenir une vue d'ensemble avec différents lieux et méthodes de collecte (pluie/air) en fonction des ressources disponibles en priorité, et non une étude analytique complète de l'ensemble des quelque 350 PPh approuvés en Suisse. C'est pourquoi les PPh individuels ou les groupes de substances actives qui font actuellement l'objet d'un large débat, comme le glyphosate, les pyréthroïdes et les néonicotinoïdes, sont également absents.

Résultats

Les **études méthodologiques** ont montré que l'échantillonnage et l'analyse des échantillons de pluie sont plus simples et plus fiables que ceux des échantillons d'air. La dépendance du taux de collecte du collecteur par rapport au vent et les difficultés d'analyse avec les mousses d'échantillonnage exposées se sont avérées être problématiques pour l'échantillonnage de l'air.

Un plus grand nombre de composés individuels a été détecté dans les **échantillons de pluie** par rapport aux **échantillons d'air**. Alors que les échantillons d'air indiquaient la proximité de vergers et de vignobles avec des charges significativement plus élevées, les différences entre les sites étaient moins prononcées dans les échantillons de pluie. Ceci est également illustré par la figure II, qui compare les précipitations et les dépôts atmosphériques calculés⁶ pour les PPh mesurés sur chaque site.

Les échantillons contenaient principalement des **herbicides** et des **fongicides** ou leurs métabolites. Dans les échantillons de pluie, le métabolite terbutylazine-desethyl et le fongicide propamocarb ont été le plus fréquemment détectés. Dans les échantillons d'air, l'herbicide métolachlore et le fongicide cyprodinil étaient les PPh les plus détectés.

Les résultats indiquent que les PPh sont **transportés** sur de grandes distances et polluent les sols et les eaux éloignés avec la pluie. Ainsi, les différences de contamination entre les sites sont plus faibles dans la pluie que dans l'air.

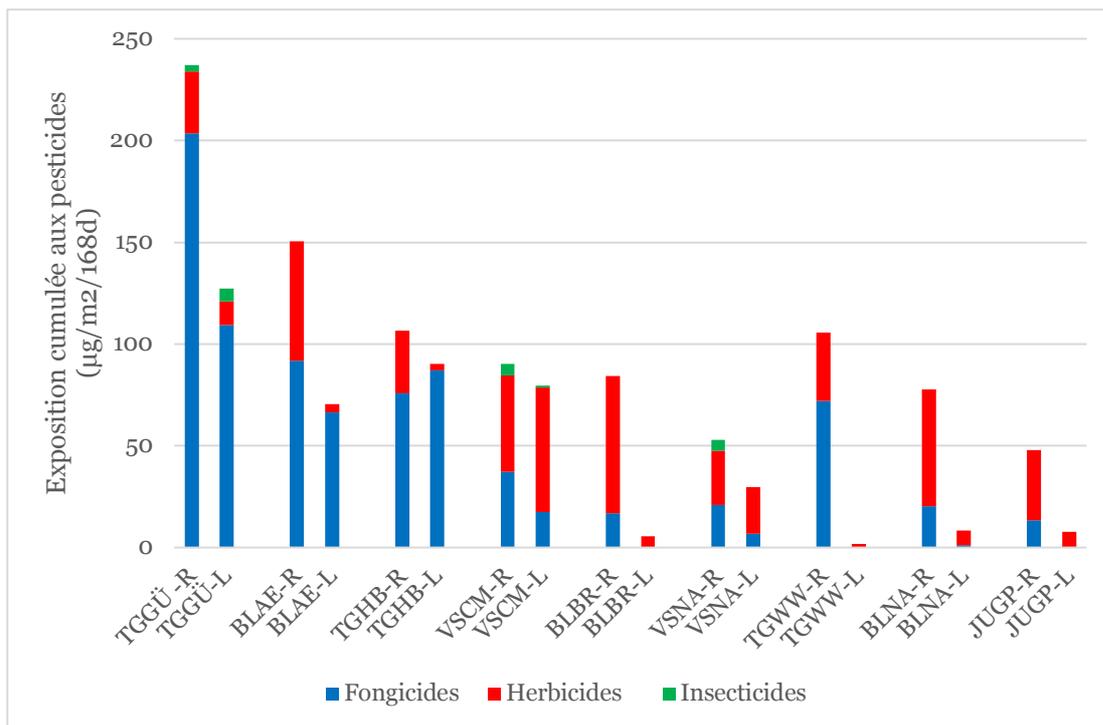


Figure II : Dépôt calculé des PPh mesurés via la pluie et l'air sur toute la période de mesure (R= pluie, L= air) ; sites : TGGÜ près des cultures de fruits/baies, BLAE, TGHB et VSCM près des vignobles, autres sites ne se trouvant pas à proximité immédiate des fruits/vignobles.

⁶ Pour les bases utilisées et les incertitudes de ces calculs de dépôt, voir le chapitre 3-5.

Le modèle de **transport à longue distance** était mesurable dans la charge en PPh des échantillons de pluie de mars/avril sur les quatre sites du nord-ouest de la Suisse (BL et JU). Au cours de cette période, plusieurs événements de précipitations, chacun provenant d'une direction ouest et sud-ouest, ont été enregistrés. Le métolachlore et trois autres PPh ont été mesurés à des concentrations élevées et dans des rapports similaires dans les échantillons des quatre sites.

Essai de propagation

En tant que sous-projet du projet pilote, un **essai de dispersion** a été réalisé à proximité de deux parcelles de vergers à Roggwil (TG). Pendant et après l'application des PPh dans les parcelles, l'air a été mesuré avec des échantillonneurs passifs à différentes distances. Les résultats de l'expérience de dispersion ont montré qu'après une application du fongicide captan, une contamination mesurable de l'air se produit encore à une distance d'environ 650 mètres. Les résultats de l'expérience indiquent que la volatilisation du PPh appliqué a lieu même plusieurs heures après l'application sur le terrain. Cependant, avec les mesures linéaires de l'air près du sol, les émissions totales, qui se produisent en trois dimensions par volatilisation, ne peuvent être estimées quantitativement.

Etudes à l'étranger

La majorité de ces études récemment publiées sont basées sur des mesures dans l'air. Il existe moins de données actuelles sur le dépôt de PPh ou sur les concentrations dans la pluie.

Une **comparaison** de substances individuelles n'est possible ou significative que dans une mesure limitée, car l'utilisation des substances diffère selon la culture agricole, l'approvisionnement commercial, etc. En outre, les programmes d'investigation des études publiées et disponibles diffèrent. Par conséquent, il n'est généralement pas possible de former des valeurs comparables selon les groupes de substances (herbicides, fongicides, etc.). En outre, les différentes méthodes d'échantillonnage de l'air rendent également les comparaisons quantitatives difficiles.

Lorsque des données ont été publiées avec les mêmes PPh et méthodes d'échantillonnage, les charges mesurées sont généralement d'une **ampleur** similaire. Le fait que la pollution atmosphérique mesurée puisse être associée à des sources locales ou régionales, alors que les PPh mesurées dans la pluie proviennent principalement de zones plus éloignées, est également une conclusion cohérente des publications et de cet essai pilote.

Ainsi, les charges de PPh des échantillons de pluie prélevés sur des sites éloignés des sites d'application, en Bavière et en Suède, indiquent qu'une proportion importante de PPh est transportée sur de plus longues distances et conduit à des dépôts **loin de la source**.

Les quelques campagnes de mesure menées tout au long de l'année dans l'environnement européen montrent également des pics de charge **en hiver**. Ces charges hivernales, détectées à la fois dans les échantillons d'air et de pluie, sont associées à la culture des céréales d'hiver.

Le fait que la volatilisation et la **distribution** des charges de PPh dans l'air jouent un rôle plus important pour les charges mesurées dans la pluie et l'air que la dérive par l'application est soutenu par diverses études.

Pertinence pour la santé

Afin d'évaluer la **pertinence sanitaire** des substances mesurées dans l'air, le centre de documentation sur l'hygiène de l'air LUDOK de l'Institut tropical et de santé publique suisse (Swiss TPH) a été chargé d'évaluer les dix substances mesurées dans les concentrations les plus élevées dans le cadre de ce projet.

L'analyse des études épidémiologiques et de santé au travail a montré que peu de recherches sont menées sur les substances actives individuelles des PPh et qu'il est rarement possible de considérer de manière **isolée** les PPh individuels et la pollution atmosphérique.

Pour l'évaluation de la pollution atmosphérique, un scénario le plus défavorable a également été calculé dans chaque cas. À cette fin, la période de mesure de quatre semaines où la pollution mesurée est la plus élevée a été entièrement attribuée à une valeur journalière pour chaque substance. Dans cette hypothèse la plus défavorable, c'est-à-dire dans l'hypothèse où les concentrations à long terme sont au niveau de la valeur de pointe journalière enregistrée, ces valeurs moyennes journalières maximales semblent également peu pertinentes pour la santé de la **population générale**, même si diverses incertitudes de mesure sont prises en compte. Pour l'instant, aucune déclaration ne peut être faite sur les substances actives mesurées mais non évaluées ici ou sur les PPh non inclus dans le programme de mesure.

Sur la base de la littérature, on peut supposer que les concentrations de PPh mesurées dans l'air ne posent généralement pas de problème pour la santé et que l'absorption par les aliments et l'eau potable est plus importante pour l'exposition humaine. Les autres **voies d'exposition** sont l'absorption par l'utilisation personnelle des PPh dans le ménage et le jardin.

Conclusion

Le projet pilote a permis d'obtenir des **résultats** importants en ce qui concerne les méthodes d'échantillonnage et d'analyse, la contamination par les PPh dans la pluie et l'air à différents endroits, ainsi que les processus d'émission et de transport, et a permis une première évaluation toxicologique humaine de la pollution atmosphérique. Les concentrations mesurées dans l'air extérieur semblent être peu pertinentes pour la population générale.

Cependant, le projet et la littérature évaluée dans ce contexte montrent également que des améliorations et des extensions sont nécessaires dans les méthodes et le programme de mesure, et que d'autres investigations spécifiques sont requises afin de mieux comprendre et quantifier les différents processus et voies de transport des PPh.

1 Anlass und Zielsetzung

Neuere Berichte aus umliegenden Ländern (LfU 2018 und 2019, Umweltinstitut München 2019) haben gezeigt, dass an Orten fernab vom Einsatz von Pflanzenschutzmitteln⁷ (PSM), viele der Stoffe zum Teil in beträchtlichen Konzentrationen in der Luft und/oder im Regen nachgewiesen werden können. In einer gemeinsamen Initiative haben im Winter 2019 verschiedene Institutionen beschlossen, erste Abklärungen zur Situation in der Schweiz durchzuführen.

Da die Auswertung der aktuellen Literatur zu Luft- und Deposition gezeigt hat, dass noch eine Reihe von methodischen Fragen zu Probenahmemethoden und Analytik offen sind, wurden in einem ersten Schritt die Untersuchungen als einjähriges Pilotprojekt geplant und durchgeführt.

Dank der Zusammenarbeit mit Lukas Kohli, Hintermann und Weber AG, welcher im Zusammenhang mit dem Aktionsplan PSM⁸ im Auftrag des BAFU ein Konzept für ein Monitoring von Pflanzenschutzmitteln in Biotopen von nationaler Bedeutung erarbeitete, konnten die beiden Vorhaben abgestimmt werden. Im Rahmen des Monitorings in den Biotopen sollen die Böden und Gewässer untersucht werden.

Mit den nun geplanten Luft- und Regenuntersuchungen soll auch die Relevanz dieser Eintragswege abgeklärt werden. Daher wurden bei der Auswahl der Messstandorte für Luft und Deposition auch Standorte an fünf Trockenwiesen und -weiden von nationaler Bedeutung (TWW) ausgewählt.

Im Rahmen des Pilotprojektes wurde auch ein Ausbreitungsversuch eingeplant. Mit Luftmessungen in unterschiedlichen Abständen zur behandelten Fläche, sollte eine Applikation von PSM messtechnisch begleitet werden. Dieser Ausbreitungsversuch sollte in einer Obstkultur stattfinden und zeigen, wie weit noch messbare Belastungen in der Luft nachzuweisen sind.

Als methodische Basis des Pilotprojektes dienten Messungen mit Passivsammlern und Depositionssammlern, welche in den vergangenen Jahren im Vinschgau (Umweltinstitut München e.V. 2019) und Deutschland (Köhler et al. 2020, LfU 2019) sowie im 2019 auch im Kanton Graubünden (ANU GR 2020) durchgeführt wurden. In diesen Projekten wurden die PSM, welche gasförmig sowie am Feinstaub adsorbiert sind, mit Passivsammlern (Vinschgau, Münstertal) erfasst. Mit den Depositionssammlern (LfU 2019) werden die PSM im Regen sowie grössere Partikeln/Aerosole gesammelt.

Im PSM-Pilotprojekt ging es in erster Linie darum, adäquate Methoden zu entwickeln und erste Monitoringdaten zu erheben. Daneben sollen auch folgende Fragen beantwortet werden:

- Wie geeignet sind die eingesetzten Probenahme- und Analysemethoden von PSM in Luft und Deposition?
- Welche Stoffe sind relevant und sollen in einem künftigen Monitoring zuverlässig erfasst werden?
- Welche PSM-Belastungen gelangen via Luft/Deposition in die verschiedenen Biotope?
- Welche PSM-Belastungen sind an lufthygienisch relevanten Standorten vorhanden?
- Sind die PSM-Belastungen in humantoxikologisch relevanten Grössenordnungen?
- Wie weit entfernt ist die Luftbelastung nach einer PSM-Applikation noch messbar?

⁷ In diesem Bericht wird die Bezeichnung Pflanzenschutzmittel für die Wirkstoffe und deren Metaboliten die für den Pflanzenschutz d. h. als Herbizide, Fungizide und Insektizide eingesetzt werden, verstanden. Teilweise sind im Bericht auch die zwei im Analysenprogramm enthaltene Repellents mitgemeint.

⁸ <https://www.blw.admin.ch/blw/de/home/nachhaltige-produktion/pflanzenschutz/aktionsplan.html>

Das Pilotprojekt wurde vom Bundesamt für Umwelt, dem Oekotoxinstitut, dem Lufthygieneamt beider Basel (LHA), der OSTLUFT sowie den Kantonen Thurgau und Jura unterstützt und finanziert.

Das Labor des Amtes für Umwelt Kanton Basel-Stadt ermöglichte das Projekt, indem es die Depositionssammler und die analytischen Methoden entwickelte und signifikante Eigenleistungen bei der Analytik der Proben erbrachte.

Das Pilotprojekt wurde anfangs 2020 gestartet, die Probenahmen und Messungen erfolgten im Zeitraum von März bis September 2020. Anschliessend wurden die Proben analysiert und ausgewertet. Im Anschluss an diese Arbeiten wurde ergänzend eine Beurteilung der gesundheitlichen Relevanz, gewisser im Rahmen dieses Pilotprojektes gemessener Wirkstoffe, vorgenommen (siehe Kapitel 6).

2 Einleitung

Dass Pflanzenschutzmittel nicht nur auf dem Feld oder in der Kultur wo sie appliziert werden auftreten, sondern zum Beispiel nach der Ausbringung als Aerosole auf benachbarte Flächen gelangen, ist keine neue Erkenntnis, sondern wird auch im Rahmen der Zulassungsverfahren berücksichtigt. Dabei wird der Drift von Aerosolen unmittelbar nach der Applikation und in einer Entfernung von 3–100 Meter betrachtet (Schweizer et al. 2014). Um den Drift zu minimieren, dürfen PSM nur bei bestimmten Bedingungen (Windgeschwindigkeit, Temperatur, etc.) ausgebracht werden (AGRIDEA 2018, 2020). Ein Minimalabstand zu bewohnten Parzellen hingegen besteht nicht.

Verschiedene Studien (Vermeulen et al. 2019; Hofmann et al. 2020; FOCUS 2008) zeigen, dass es neben diesem Drift nach Applikation eine Reihe anderer Vorgänge gibt, die die Ursache für die vorhandenen PSM-Belastungen in Luft, Regen, Boden, Gewässern und biologischen Materialien sind.

Während die erwähnte Abdrift eher zu kleinräumigen Verfrachtungen führt (Løfstrøm et al. 2003, Bundesanzeiger 2020), ist die Verflüchtigung auch lokal und regional als Luftbelastung bedeutend und Ursprung für Ferntransporte über Luft, nasse oder trockene Deposition. Auf belasteten Oberflächen, sei es durch Applikation oder durch einen anderen Eintrag verursacht, können die PSM verdampfen und gelangen so in die Luft. Dieser Prozess wird in erster Linie von der Temperatur und Feuchte der Oberfläche und Luft, dem Wind, dem Dampfdruck und der Beschaffenheit der Oberfläche beeinflusst. Geschieht die Verflüchtigung nach einer Applikation, können die diversen Zusatzstoffe in der Formulierung ebenfalls einen Einfluss auf die Verflüchtigung haben.

In der Studie von Vermeulen et al. (2019) wird die kumulative Menge, die während der PSM-Applikation an die Luft emittiert, auf 0.2 % der Dosierung geschätzt. Die nachgelagerten Emissionen, aufgrund von Verflüchtigung werden hingegen auf mehrere zehn Prozent der Dosierung geschätzt – dies auch für weniger flüchtige Verbindungen.

Bei persistenten PSM kann die Verflüchtigung über Jahrzehnte andauern – so werden auch heute noch Lindan und DDT in der Luft und im Regen nachgewiesen – obwohl diese Stoffe seit Jahrzehnten nicht mehr eingesetzt werden (ANSES 2020, Boye et al. 2019). Dieser «ewige» Kreislauf und globale Transport funktioniert über Verflüchtigung bei hohen Temperaturen, Verfrachtung, Anlagerung an Oberflächen bei Abkühlung, usw. Daher werden diese Stoffe in der Luft auf dem ganzen Erdball gemessen.

Eine weiterer Mobilitätspfad von PSM ist die Verfrachtung über Partikel. Einzelne PSM haben einen so tiefen Dampfdruck, dass sie auch bei warmen Temperaturen wenig oder nicht verdampfen (z. B. Glyphosat). Neben Drift sind die Aufwirbelung und Transport von mit PSM kontaminierten Partikeln (Boden, abgestorbene Pflanzenteile etc.) für diese Stoffe relevant. Die Bodenbearbeitung und die Winderosion sind wichtige Ursachen für solche Verfrachtungen.

Gasförmige und in geringerem Masse auch partikelgebundene PSM werden mit den Luftströmungen horizontal aber auch vertikal transportiert. Sie werden je nach meteorologischen Gegebenheiten verfrachtet und gelangen lokal, regional oder weit entfernt, wieder als trockene oder nasse Deposition auf die Erdoberfläche.

In Abbildung 1 sind die wichtigsten Elemente von Emissionen, Verfrachtung und Deposition der PSM dargestellt.

Für detailliertere Betrachtungen und Informationen zu den einzelnen Prozessen und weiteren Faktoren, welche zur Ausbreitung von PSM führen, sei auf entsprechende Publikationen verwiesen (Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Deutschland 2020, FOCUS 2008).

In der Schweiz sind über 350 Wirkstoffe für den Pflanzenschutz zugelassen⁹. 2019 wurden rund 1'000 Tonnen Fungizide (davon rund 500 Tonnen Schwefel), 500 Tonnen Herbizide und 300 Tonnen Insektizide eingesetzt. In der Landwirtschaft werden die Mittel in der Regel fein versprüht, um die Pflanzenoberfläche optimal zu benetzen. Neben den Wirkstoffen enthalten die eingesetzten Produkte auch diverse Additive, welche Ausbringung, Benetzung, Wirkungsweise verbessern (Mesnage et al. 2018).

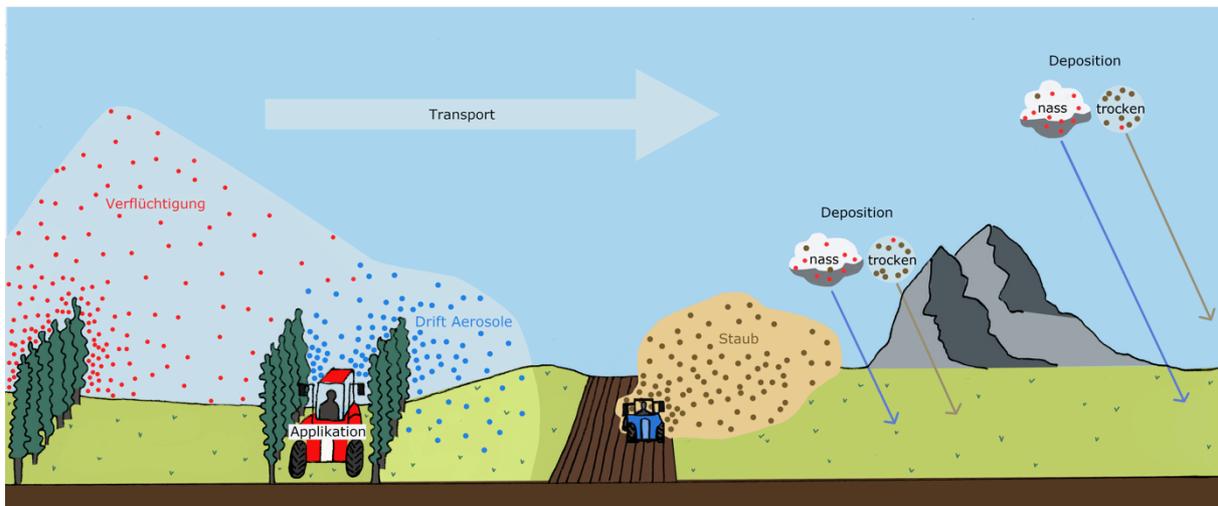


Abbildung 1: Emissionen, Verfrachtung und Immissionen – Prozesse zur Ausbreitung von PSM

⁹ <https://www.blw.admin.ch/blw/de/home/services/medienmitteilungen.msg-id-80866.html>

3 Vorgehen und Methodik

3.1 Auswahl der Wirkstoffe

Für die Auswahl der Wirkstoffe waren die beschränkten Ressourcen für das Pilotprojekt der limitierende Faktor. Vor dem Hintergrund der über 350 in der Schweiz zugelassenen Pflanzenschutz-Wirkstoffe erfolgte die Auswahl über mehrere Schritte.

Als Grundlage für eine erste Liste dienten der Aktionsplan Pflanzenschutzmittel des Bundes (Bundesrat 2017, BLW 2020) und die Verbrauchsmengen je Pestizid-Wirkstoff von 2018 (BLW 2019).

Zusätzlich wurden Ergebnisse ähnlicher Studien (Umweltinstitut, München e.V. 2019) und laufender Untersuchungen miteinbezogen.

Die Liste wurde anschliessend vom Labor für Umweltanalytik des Amtes für Umwelt und Energie (AUE) Basel-Stadt, welches die Messungen der Proben vornehmen sollte, geprüft. Die zu untersuchenden Pflanzenschutzmittel mussten mit einer einzigen Analysemethode erfassbar sein. Aufgrund des Analysenaufwandes und den damit verbundenen Kosten wurden die Proben nur mit einer Messmethode gemessen, der Flüssigchromatographie gekoppelt mit der Massenspektrometrie (LC-MS/MS).

Einzelne Pflanzenschutzmittel auf der Liste zeigten sich bei den Methodenentwicklungen für die Aufarbeitung der Regenwasserproben sowie den auf Polyurethan-Schäumen gesammelten Luftproben als nicht geeignet (z. B. wegen der Extraktionseffizienz von Wirkstoffen aus den PU-Schäumen) und mussten daher gestrichen werden.

Für die Luftproben musste nach der Analyse der ersten Proben die Liste nochmals angepasst bzw. gekürzt werden, da unerwartet hohe Matrixeffekte auftraten (siehe dazu Kapitel 3.4).

So verblieb im Untersuchungsprogramm der Regenwasserproben eine finale Liste mit 109 Pflanzenschutzmitteln, die 17 Metaboliten beinhaltet. Das Untersuchungsprogramm für die Luftproben umfasst 83 Wirkstoffe, wovon 10 Substanzen Metaboliten darstellen.

In Tabelle 1 sind die analysierten Wirkstoffe und der Status der Nachweise in den Regen- und Luftproben des Pilotprojektes zusammengestellt. Die Verbrauchsmengen und Dampfdrücke der nachgewiesenen PSM sind in Anhang A1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Liste der zu untersuchenden PSM (P) und Metaboliten (M). Die Tabelle zeigt, um welche Wirkstoffklasse (Fungizid (F), Herbizid (H), Insektizid (I) Biozide (B) oder Repellent (R)) es sich handelt und ob die Substanz in mindestens einer Probe nachgewiesen wurde. "n." bedeutet, dass der Wirkstoff in der PU-Matrix nicht nachweisbar war. Die PSM mit einem Eintrag "ja (2W)" wurden nur in den zweiwöchigen Luftproben nachgewiesen.

Targets	Klasse		Nachweis Regen	Nachweis Luft
2,4-D	P	H	nein	ja
2,6-Dichlorbenzamid	M	H	nein	nein
Atrazin	P	H	nein	nein
Atrazin-desethyl	M	H	nein	nein
Atrazin-desisopropyl	M	H	nein	nein
Azoxystrobin	P	F	ja	nein
Bentazon	P	H	nein	nein
Boscalid	P	F	ja	n.
Bupirimat	P	F	ja	nein
Carbendazim	P	F	ja	nein
Chloridazon	P	H	nein	nein
Chloridazon-desphenyl	M	H	nein	n.
Chloridazon-methyldesphenyl	M	H	nein	nein
Chlorpyrifos-ethyl	P	I	nein	n.
Chlorthalonil-TP (R 417888)	M	F	nein	n.
Chlorthalonil-TP (SYN 507900)	M	F	nein	n.
Chlortoluron	P	H	nein	nein
Clothianidin	P	I	nein	nein
Cyanazin	P	H	nein	nein
Cyproconazol	P	F	nein	nein
Cyprodinil	P	F	ja	ja
DEET	P	B R	ja	ja
Dicamba	P	H	nein	nein
Dichlorprop	P	H	nein	nein
Difenoconazol	P	F	ja	n.
Diflubenzuron	P	I	nein	n.
Diflufenican	P	H	nein	n.
Dimethachlor	P	H	ja	ja
Dimethenamid	P	H	ja	ja (2W)
Dimethenamid-ESA	M	H	nein	n.
Dimethoat	P	I	ja	nein
Dimethomorph	P	F	ja	nein
Dimoxystrobin	P	F	nein	n.
Dinoterb	P	H	nein	ja
Diuron	P	H	ja	nein
Diuron-desdimethyl	M	H	nein	nein
Diuron-desmethyl	M	H	ja	n.
Epoxyconazol	P	F	nein	nein
Ethofumesat	P	H	ja	n.
Fenamidon	P	F	nein	nein
Fenhexamid	P	F	ja	ja
Fenoxycarb	P	I	nein	n.
Fenpropidin	P	F	ja	ja
Fenpropimorph	P	F	ja	ja
Fluazifop	P	H	nein	n.
Fludioxonil	P	F	ja	ja
Flufenacet	P	H	ja	ja
Fluoxastrobin	P	F	nein	n.
Fluquinconazol	P	F	nein	n.
Flurtamone	P	H	nein	nein
Icaridin	P	B R	ja	ja
Imidacloprid	P	I	nein	nein
lprovalicarb	P	F	ja	ja
Irgarol	P	F	nein	nein
Isoproturon	P	H	nein	nein

Targets	Klasse		Nachweis Regen	Nachweis Luft
Isoproturon-desmethyl	M	H	nein	nein
Isoproturon-didesmethyl	M	H	nein	nein
Kresoxim-methyl	P	F	ja	n.
Linuron	P	H	ja	nein
Mandipropamid	P	F	ja	n.
MCPA	P	H	nein	nein
MCPB	P	H	nein	n.
Mecoprop	P	H	ja	ja
Mesotrion	P	H	nein	nein
Metalaxyl	P	F	ja	ja
Metamitron	P	H	ja	nein
Metamitron-desamino	M	H	ja	nein
Metazachlor	P	H	ja	nein
Metconazol	P	F	nein	nein
Methabenzthiazuron	P	H	nein	nein
Methiocarb	P	I	nein	nein
Methomyl	P	I	nein	nein
Methoxyfenozid	P	I	ja	n.
Methylmetsulfuron	P	H	nein	nein
Metobromuron	P	H	nein	nein
Metolachlor	P	H	ja	ja
Metolachlor-ESA	M	H	nein	n.
Metolachlor-OXA	M	H	nein	n.
Metribuzin	P	H	nein	nein
Myclobutanil	P	F	ja	ja (2W)
Napropamid	P	H	ja	ja (2W)
Penconazol	P	F	ja	ja
Pendimethalin	P	H	ja	n.
Pethoxamid	P	H	nein	nein
Pirimicarb	P	I	ja	ja
Prochloraz	P	F	nein	nein
Propamocarb	P	F	ja	nein
Propiconazol	P	F	ja	nein
Propyzamid	P	H	nein	nein
Prosulfocarb	P	H	ja	n.
Prothioconazol-desthio	M	F	ja	ja (2W)
Pymetrozin	P	I	nein	nein
Pyraclostrobin	P	F	nein	n.
Pyrimethanil	P	F	ja	ja
Quinmerac	P	H	nein	nein
Simazin	P	H	nein	nein
Spiroxamin	P	F	ja	ja
Tebuconazol	P	F	ja	nein
Terbumeton	P	H	nein	nein
Terbuthylazin	P	H	ja	ja
Terbuthylazin-desethyl	M	H	ja	ja
Terbutryn	P	H	nein	nein
Thiacloprid	P	I	ja	nein
Thiamethoxam	P	I	nein	nein
Thifensulfuron-methyl	P	H	nein	nein
Triadimenol	P	F	nein	nein
Trifloxystrobin	P	F	ja	n.
Triflusaluron-methyl	P	H	nein	nein
Tritosulfuron	P	H	nein	nein

3.2 Messstandorte

Aufgrund der Zielsetzungen des Pilotversuches, wurden die Standorte nach verschiedenen Kriterien ausgesucht. Die insgesamt neun Standorte des Pilotprojektes verteilen sich auf vier Kantone (siehe Tabelle 2).

Damit die geplanten vertiefenden Untersuchungen zu Probenahmen und Analytik durchgeführt werden konnten, wurden zwei Standorte mit Stromanschluss ausgewählt. Dies waren der Standort NABEL in Basel-Binningen (Agglomeration mit Familiengärten) und der Standort Güttingen (intensive Bewirtschaftung mit Obst- und Beerenkulturen) im Thurgau. Damit erfüllten diese Methodikstandorte auch die Bedingung nach unterschiedlichen Belastungssituationen.

Neben Güttingen wurde in Aesch ein weiterer Standort unmittelbar neben einer Bewirtschaftung (Reben) ausgewählt.

Um die Situation in Biotopen zu erfassen, wurden Standorte an fünf Trockenwiesen und -weiden von nationaler Bedeutung (TWW) ausgesucht. Drei dieser TWW-Standorte Brügglingen, Grand Prés und Weierste, liegen ausserhalb eines direkten Einflussbereiches von intensiven Landwirtschaftskulturen. Zwei TWW-Standorte, Hintere Bärig und Crêtes des Maladaires liegen ebenfalls nahe an grösseren Rebbauf Flächen. Am Standort Weierste befindet sich zudem noch eine Luftmessstation der OSTLUFT.

Die vier Standorte Güttingen, Aesch, Crêtes des Maladaires und Hintere Bärig können aufgrund der Nähe zu den Wein- und Obstkulturen (< 100 Meter) auch von direkter Abdrift beeinflusst werden.

Die Installation und der Betrieb der Standorte erfolgten ohne grössere Störungen. Lediglich an einem Standort kam es zu Beginn der ersten Messperiode zu einer Manipulation¹⁰, dank rascher Einflussnahme der Behörde konnte eine Wiederholung verhindert werden.

¹⁰ Wir gehen davon aus, dass durch diese Manipulation die Ergebnisse nicht verfälscht wurden.

Tabelle 2: Übersicht der Messstationen (Koordinaten) und deren Umgebung



BLNA: Basel-Binningen (NABEL) (BL)
2'610'888, 1'265'604

Intensivstandort; Luftmessstation,
Umgebung: Margaretenpark,
Schrebergärten



BLAE: Aesch, Klus (BL)
2'610'217, 1'257'341

Standort liegt inmitten Rebbaugesbiet



BLBR: TWW Brüglingen (BL)
2'613'151, 1'264'588

Standorte liegt inmitten der Merian
Gärten, Naherholungsgebiet



JUGP: TWW Grand Prés (JU)
2'591'745, 1'244'100

Standort liegt inmitten
Landwirtschaftsgebiet (Ackerbau/Wiesland)



VSNA: Sion (NABEL) (VS)
2'592'551, 1'118'748

Luftmessstation, Flugplatz



TWW Crêtes des Maladares VS
2'590'828, 1'119'036

Standort liegt nahe (30 Meter) an
darunterliegendem Rebbaugesbiet



TGWW: TWW Weierste (Weerswilen) (TG)
2'727'746, 1'271'198

Luftmessstation OSTLUFT, Standort am
Waldrand, Landwirtschaftsgebiet



TGHB: TWW Hintere Bärg (TG)
2'725'018, 1'271'178

Standort liegt nahe (50 Meter) am
Rebbaugesbiet



TGGÜ: Güttingen (TG)
2'740'097, 1'273'019

Intensivstandort, Standort liegt
inmitten Obst- und Beerenkulturen

3.3 Probenahmen

3.3.1 Messperiode und Sammelintervalle

Die Messperiode für die Regenwasser- und Luftprobenahmen begann am Dienstag, 23. März 2020 und endete am Dienstag, 8. September 2020. In der Regel wurden die Standorte zweiwöchentlich am Dienstag besucht und die Probenahmen gemäss Tabelle 3 durchgeführt. In wenigen Fällen verlängerten sich die Probenahmen um maximal einen Tag.

Für die vertiefenden methodischen Untersuchungen wurden an den beiden Standorten Güttingen und Binningen und teilweise in Aesch, mehr Proben erhoben als an den andern Standorten. Es waren Doppelprobenahmen, unterschiedliche Probenahmezeiten, zusätzliche aktive Probenahmen sowie ein Vergleich von gekühlten und ungekühlten Regenprobenahmen (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3: Auflistung der Messstandorte mit den geplanten Probenahmen. W = Wochen

Standort	Kanton	Regenwasserproben			Luftproben			
		2 W (gekühlt)	2 W	4 W	2 W (aktiv/passiv)	4 W	4 W (doppelt)	12 W
BLNA , Basel-Binningen (NABEL)	BL	x	x		x	x	x	x
BLAE , Aesch	BL			x		x	x	x
BLBR , Brüglingen	BL			x		x		x
JUGP , Grand Prés	JU			x		x		x
VSNA , Sion (NABEL)	VS			x		x		x
VSCM , Crêtes des Maladaires	VS			x		x		x
TGWW , Weerswilen	TG			x		x		x
TGHB , Hintere Bärig	TG			x		x		x
TGGÜ , Güttingen	TG		x		x	x	x	x

3.3.2 Probenahmen Regenwasser

Auf eine separierte Probenahme von nasser und trockener Deposition wurde verzichtet, da der Nutzen gegenüber dem zusätzlichen grossen Aufwand als klein beurteilt wurde. Für die Probenahme wurde daher ein Regenwassersammler nach der Bulk-Sammelmethode eingesetzt. Dieser Sammler erfasst neben dem Regen auch die Trockendeposition auf dem Trichter des Sammlers, welche mit dem Regen ins Probenahmegefäss mit geschwemmt wird.

Die methodischen Untersuchungen umfassten Versuche zu Stabilität der PSM, Parallelmessungen mit einem elektrisch gekühlten Probenehmer und sind inklusive Resultate in Kapitel 3.3.2.2 dokumentiert.

3.3.2.1 Geräte

Basierend auf dem Bulk-Regenwassersammler der LfU Bayern¹¹, wurde für das Pilotprojekt ein modifiziertes Modell (Bulk-Regenwassersammler Mazacek) verwendet (Abbildung 2). Dieser vom Umweltlabor gebaute Sammler kann auf einem Pfosten (ohne Grabarbeiten) befestigt werden. Die Probenahme erfolgt direkt in die für den Probenversand bestimmte Glasflasche. Der Trichter wurde aus Chromstahl gefertigt. Der Probenehmer ist zweiwandig, wobei die Aussenhülle mit einer dicken Alufolie abgedeckt ist. Zudem ist im inneren Rohr, unter der Probenahmeflasche, ein Wasservorrat von rund 1.5 Liter der frei verdunsten kann. Diese Massnahmen sorgen für einen gewissen Schutz vor Wärme und Licht. Vogelschutzgitter, Schutzgitter und feines Gitter eines freiliegenden Teesiebes aus Edelstahl schützen vor Verschmutzungen.

Die Bulk-Probenehmer werden auf einer Höhe von ca. 1.5 m montiert, damit eine Bedienung ohne Leiter möglich ist. Die Grundfläche des Trichters mit 15 cm Durchmesser beträgt 176 cm² und das Flaschenvolumen ca. 1'080 ml. Somit können maximal 61 mm Niederschlag in der Flasche gefasst werden.



Abbildung 2: Bulk-Regenwassersammler Mazacek

¹¹ https://www.lfu.bayern.de/luft/schadstoffe_luft/eutrophierung_versauerung/deposition/index.htm

Bei sehr regenreichen Messperioden kam es vor, dass einzelne Probenflaschen überfüllt wurden. Bei einer Weiterführung des Projekts könnten kleinere Trichter verwendet werden oder sogar eine Doppelbeprobung mit zwei unterschiedlich grossen Trichtern durchgeführt werden, denn die Kosten für die Regensammler und deren Probenahme sind verhältnismässig gering.

Alle Messstationen wurden von Mitarbeitern der Carbotech AG errichtet. Die Probenwechsel und die Betreuung der Standorte erfolgt durch die Carbotech AG oder dafür instruierte Probenehmer*innen.

Da davon ausgegangen werden muss, dass einzelne Pflanzenschutzmittel im Regenwasser über längere Zeit im Sommer mit hohen Temperaturen und Sonneneinwirkungen nicht stabil sind, wurden die Regenwasserproben zweiwöchentlich ausgetauscht und in einer gekühlten Box mit Expressversand ins Labor geschickt. Die Proben aus dem Kanton Basel-Landschaft wurden wegen der kurzen Distanz noch am selben Tag durch den Probenehmer ins Labor gebracht.

Im Anhang A3 sind die Voluminas der einzelnen Vierwochenproben aufgeführt. Ein Vergleich der Regenprobenmengen mit den offiziellen Regendaten an der Messstation Binningen zeigt für die normalen Vierwochenproben eine Abweichung von -12 % für die ungekühlten und von -4 % für die gekühlten Regenproben.

3.3.2.2 Methodischen Untersuchungen

Gekühlte Probenahme

Um den Einfluss der Temperatur auf die Probenahme zu erfassen, wurde am Intensivstandort BLNA neben dem normalen Sammler auch ein Regenwassersammler in einem Kühlschrank installiert (Abbildung 3).

Aufgrund der hohen Preise kommerzieller Produkte wurden für den Versuch zwei gekühlte Probenehmer gebaut. Der Erste mit Peltierkühlung und 12 V Betriebsspannung brachte nicht die geforderte Kühlleistung. Der Zweite auf Basis eines Kühlschranks hielt die Proben unter 6 °C.



Abbildung 3: gekühlter Regenwassersammler nach Mazacek

Am Standort NABEL in Basel-Landschaft (BLNA) wurde eine Doppelbeprobung durchgeführt. Neben einem gewöhnlichen Regenwassersammler wurde unmittelbar daneben ein zweiter Probennehmer mit einem Kühltank ausgestattet. Mit der ersten Konfiguration vom 7. April 2020 bis 16. Juni 2020 konnte nicht der gewünschte Effekt erreicht werden. Es wurde keine genügend effiziente Kühlung erzielt, sondern lediglich eine Abflachung der Temperaturschwankungen. Verglichen mit den Aussentemperaturen waren am Tag die Temperaturen im Kühltank ca. 5 °C tiefer und in der Nacht dafür ca. 5 °C höher. Aus diesem Grund wurde am 16. Juni 2020 eine modifizierte Variante installiert. Abhängig von der Aussentemperatur lagen sie im Innern des neuen Kühltanks bei -3 bis 5 °C (Abbildung 4).

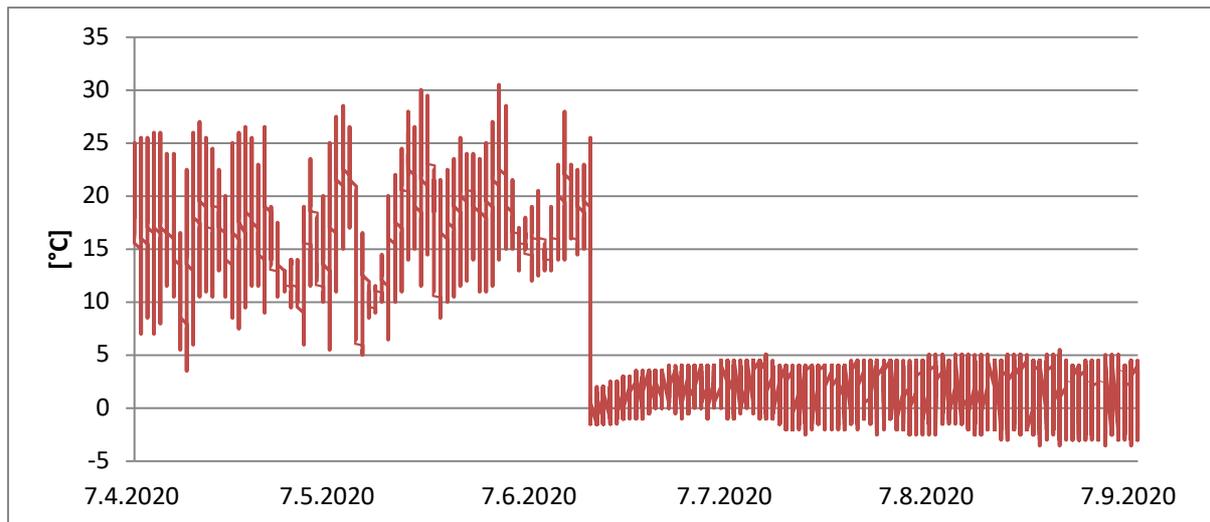


Abbildung 4: Temperaturverlauf im gekühlten Regenwassersammler beim Standort BLNA

Leider war während der Zeit vom April bis Juni, mit den umfangreicheren PSM-Konzentrationen in den Regenproben, der Vergleich zwischen den gekühlten und ungekühlten Proben nicht aussagekräftig.

Nach dem 16. Juni 2020, mit dem zweiten Kühlschranks, wurden dann kaum noch grössere Befunde von Pflanzenschutzmitteln im Regenwasser nachgewiesen, was den Vergleich einschränkte. Einzig von den beiden Repellents, DEET und Icaridin, wurden erhöhte Werte gemessen und einmal wurde das Insektizid Thiacloprid nachgewiesen. Diese Befunde sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Tabelle 4: Zusammenstellung der Befunde über die sechs zweiwöchigen Messperioden nach dem 16. Juni 2020 der beiden Regenwassersammler (ungekühlt und gekühlt) am Standort NABEL in Basel-Land (BLNA). Alle Werte in ng/Probe, Werte unter der Bestimmungsgrenze sind als < gekennzeichnet.

Ort	Basel-Landschaft NABEL (BLNA) / Regensammler (2 Wochen)						
		16.06.– 30.06.	30.06.– 14.07.	14.07.– 28.07.	28.07.– 11.08.	11.08.– 25.08.	25.08.– 08.09.
DEET	ungekühlt	18	2	9	64	32	21
	gekühlt	14	4	12	80	54	26
Icaridin	ungekühlt	8	< 5	< 5	11	7	6
	gekühlt	9	< 5	11	33	17	9
Thiacloprid	ungekühlt	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
	gekühlt	70	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5

Der Messbeginn der nachträglich platzierten Temperaturlogger variiert zwischen dem 7. April bis 5. Mai 2020. Bei den Standorten in der Nordwest-Schweiz wurden ab Messbeginn Temperaturen bis 35 °C gemessen, mit einigen Temperatureinbrüchen Ende April/Anfang Mai 2020. Ab Mitte Juni bis Ende August 2020 erzielten die Temperaturen Werte bis 40 °C. Im Wallis waren die Temperaturen bereits ab Messbeginn (21. April 2020) höher, mit Werten bis 35 °C. Im Thurgau wurden im Schnitt 5 °C kühlere Temperaturwerte gemessen.

Da die Temperaturlogger den Luftraum zwischen Flasche und Aussenwand gemessen haben, dürften die maximalen und minimalen Temperaturen der Wasserprobe bzw. der Temperaturverlauf weniger ausgeprägt gewesen sein.

Bei den beiden Repellents sieht man einen Trend, dass in den gekühlten Proben höhere Werte nachgewiesen wurden. Entsprechend hat in den gekühlten Proben weniger Abbau der PSM stattgefunden. Ausserdem wurde in einer gekühlten Regenwasserprobe 70 ng des Insektizids Thiacloprid nachgewiesen, während in der parallelen ungekühlten Probe dieser Wirkstoff nicht gefunden wurde. Dieser Befund erstaunt, ist doch Thiacloprid vergleichsweise gut wasserlöslich, hat einen sehr tiefen Dampfdruck und gilt als hydrolytisch stabil.

Stabilitätsversuch

Über die Stabilität der 109 untersuchten Pflanzenschutzmittel im Regenwasser war sehr wenig bekannt. Dazu kam die Expositionszeit von zwei Wochen bei grossen Temperaturschwankungen während den Sommermonaten. Um einen ersten Eindruck zu erlangen, wie sich diese Bedingungen auf die Stabilität der PSM auswirken, wurde im Labor ein Stabilitätsversuch durchgeführt. Eine Flasche mit frisch gesammeltem Regenwasser wurde mit einer bekannten Konzentration der 109 Pflanzenschutzmittel dotiert und am 16. Juni 2020 in einem eigenen Regenwassersammler vor dem Labor den ambienten Temperaturschwankungen ausgesetzt. Die Flasche wurde verschlossen, damit keine neuen PSM aufgenommen werden konnten. Damit hin und wieder ein Luftaustausch stattfinden konnte, wurde die Flasche an regenf freien Tagen für kurze Zeit geöffnet. Nach 14 Tagen wurde die dotierte Probe aufgearbeitet und ausgewertet. Parallel wurden zwei Referenzproben analysiert, die während den zwei Wochen im Kühlschrank gelagert worden waren. Bei der einen Probe wurde analysiert, welche Pflanzenschutzmittel in welchen Konzentrationen bereits vor der Dotierung im Regenwasser vorhanden waren und bei der anderen Probe wurde vor der Aufarbeitung dieselbe Menge dotiert und diente so als Kontrolle für die Wiederfindungen.

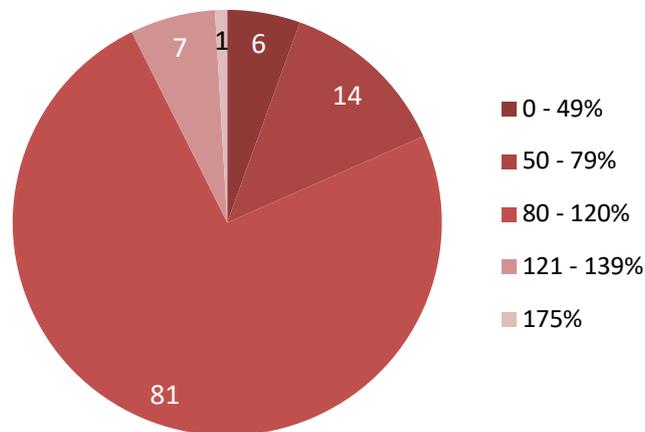


Abbildung 5: Verteilung der Wiederfindungsraten der untersuchten PSM (109) nach einer zweiwöchigen Lagerung bei sommerlichen Temperaturen (Juni) im Regenwassersammler.

Die Ergebnisse (Abbildung 5) zeigen, dass bei 81 der untersuchten PSM die Wiederfindung zwischen 80–120 % lag. Bei diesen Wirkstoffen kann angenommen werden, dass während der Expositionszeit kein Abbau stattgefunden hat.

Bei 14 Pestizid-Wirkstoffen wird vermutet, dass sich bereits ein Teil abgebaut hat, da die Wiederfindung nur noch im Bereich von 50–79 % lag. Von sechs PSM wird angenommen, dass sich in den zwei Wochen über die Hälfte ihrer Anfangskonzentration abgebaut hat, da die entsprechende Wiederfindung < 50 % zeigte. Zwei dieser PSM (MCPB und Fenoxycarb) haben sich sogar vollständig abgebaut. Auf der anderen Seite trat bei sieben PSM ein Überbefund auf, was sich mit analytischen Ursachen erklären lässt, wie zum Beispiel das Fehlen eines passenden internen Standards (siehe auch Anhang A2) für die Quantifizierung der Wirkstoffe. Ein Pflanzenschutzmittel, MCPA, lag mit der Wiederfindung bei 175 %. Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass das Herbizid MCPB als Abbauprodukt den chemisch ähnlichen Wirkstoff MCPA bildet. Alle Wiederfindungen der 109 untersuchten PSM sind im Anhang A2 aufgelistet.

3.3.3 Probenahmemethode Luft

Im Hinblick auf die Anforderungen an ein Monitoring mit Geräten die ohne Stromanschluss etc. auch in Biotopen betrieben werden können, kam für die Luftprobenahmen nur ein Passivsammler in Frage. Da verschiedene aktuelle Studien zur Erfassung der PSM-Belastung mit dem Passivsammler von der Firma Tisch, welcher als Sammelmedium Polyurethanschäume verwendet, durchgeführt wurden, fiel die Wahl auf diesen kommerziell verfügbaren Sammler.

Die methodischen Untersuchungen umfassten Versuche mit Doppelproubenahmen, unterschiedlicher Probenahmedauer und einem Vergleich von aktiver und passiver Probenahme und sind in Kapitel 3.3.3.2 dokumentiert. Die Ergebnisse dieser methodischen Untersuchungen sind ebenfalls in diesem Kapitel zusammengefasst.

3.3.3.1 Geräte

Für die Luftproben wurden Passivsammler des Typs TE-200-PAS von der Firma Tisch Environmental, Inc., bezogen (siehe Abbildungen 6 und 7). Die Polyurethan-Schäume mit 14 cm Durchmesser und 1,35 cm Höhe wurden ebenfalls bei der gleichen Firma bezogen. Vor ihrem Einsatz wurden die PU-Schäume im Labor der Gesellschaft für Umweltchemie in München, nach dem Verfahren von Shoeib et al. (2008), aufgereinigt. Die gereinigten Schäume wurden einzeln in Alufolie gewickelt und bis zur Probenahme in einem PE-Beutel luftdicht verpackt.

Für die Probenahme wurden die PU-Schäume mit Handschuhen und Pinzette in das Drahtgestell im Passivsammler montiert und der Passivsammler wieder verschlossen.

Nach den Probenahmen wurden die exponierten PU-Schäume wieder gleich entnommen, verpackt und zusammen mit den Regenwasserproben in einer gekühlten Box per Express über Nacht ins Labor versandt. Dort wurden die Proben ebenfalls im Kühlschrank bei 2–5 °C und vor Licht geschützt gelagert, bis die Proben aufgearbeitet wurden.



Abbildung 6: Passivsammler (TE-200-PAS)



Abbildung 7: Offener Sammler mit PU-Schaum Halterung

Bei allen Standorten wurden mindestens zwei Passivsammler für je eine vier- und zwölfwöchige Probenahmedauer aufgestellt. Die unterschiedlichen Probenahmezeiten sollten zeigen, ob es möglich ist, auch bei längerer Sammeldauer noch genügend gute und vergleichbare Ergebnisse zu erhalten. Ebenfalls um den Einfluss der Probenahmedauer auf die Ergebnisse abzuklären, wurde an den Intensivstandorten zusätzlich eine zweiwöchige Probenahme durchgeführt. Zur Qualitätssicherung wurden an den Intensivstandorten und in BLAE die 4-Wochenproben doppelt erhoben.

3.3.3.2 Methodischen Untersuchungen

Doppelproben

An den Standorten NABEL (BLNA) und Aesch (BLAE) im Kanton Basel-Landschaft und Güttingen im Thurgau (TGGÜ), wurden bei den vierwöchigen Luftproben Doppelmessungen durchgeführt. Anhand dieser Doppelproben sollte überprüft werden, ob Passivsammler, die unmittelbar nebeneinander aufgestellt sind, ähnliche Befunde liefern.

Da am Standort Güttingen eher hohe und damit für den Vergleich geeignete Belastungen gemessen wurden, sind in Tabelle 5 die Ergebnisse der Doppelprobenahmen für die PSM zusammengestellt, bei denen die Befunde über der Bestimmungsgrenze lagen.

Über die Hälfte der Doppelbefunde liegen nahe beieinander, d. h. mit einer Abweichung zwischen 0–15 %. Mit nur zwei Ausnahmen liegen alle weiteren Doppelwerte innerhalb einer 25 % Abweichung.

Da die erste Serie von Doppelproben unterschiedlich aufgearbeitet wurde, dürfen diese Ergebnisse nicht verglichen werden, da die Analytik und nicht die Probenahme als Ursache wahrscheinlich ist. Die grosse Abweichung beim Befund von Metalaxyl in der ersten Messperiode, liegt an der unterschiedlichen Probenaufarbeitung der beiden. Eine grosse Abweichung findet man beim Fungizid Fludioxonil. Dieser Stoff reagiert sehr stark auf die Matrix, und die Aufgabe Fludioxonil zu quantifizieren, ist eine grosse Herausforderung. Die Daten von Fludioxonil sind daher mit einer grösseren Messunsicherheit belastet.

Abgesehen von diesen beiden Abweichungen, die sich mit analytischen Ursachen begründen lassen, zeigen die Daten der Doppelproben, dass die Passivsammler in unmittelbarer Nähe dieselben Befunde liefern.

Tabelle 5: Zusammenstellung der Befunde über die sechs Messperioden des Passivsammlers 1 (PS1) und 2 (PS2) am Standort Güttingen (TGGÜ). Alle Werte werden in ng/Probe angegeben. Bei Werten > 1'000 ng/Probe wird in Klammern eine ungefähre Einschätzung des Labors mit angegeben. Bei der Probe, die für eine Wiederfindung verwendet wurde, wurde für die fehlenden Werte "-" eingetragen. Wenn die Störungen durch die Matrix zu gross waren und einzelne PSM in den Proben nicht bestimmt werden konnten, wurde ein "n." eingetragen. Graue Spalte: unterschiedliche Probenaufarbeitung für PS1 und PS2.

Ort / Deposition	Thurgau, Güttingen (TGGÜ) / Passivsammler						
	Periode	24.03.– 21.04.	21.04.– 19.05.	19.05.– 16.06.	16.06.– 14.07.	14.07.– 11.08.	11.08.– 08.09.
2,4-D	PS1	< 5	9	7	<5	< 5	11
	PS2	< 5	8	6	-	< 5	6
Cyprodinil	PS1	530	> 1'000 (2'900)*	230	230	n.	45
	PS2	450	> 1'000 (3'000)*	210	-	n.	62
Fenhexamid	PS1	n.	280	< 100	< 100	< 100	< 100
	PS2	< 100	300	< 100	-	< 100	< 100
Fludioxonil	PS1	< 20	210	110	< 20	< 20	61
	PS2	< 20	250	35	-	< 20	29
Mecoprop	PS1	11	28	<5	< 5	< 5	< 5
	PS2	11	25	<5	-	< 5	< 5
Metalaxyl	PS1	72	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
	PS2	120	< 10	< 10	-	< 10	< 10
Metolachlor	PS1	< 20	36	52	65	< 20	< 20
	PS2	< 20	31	56	-	< 20	< 20
Myclobutanil	PS1	n.	n.	n.	< 10	n.	< 10
	PS2	64	n.	n.	-	n.	< 10
Pirimicarb	PS1	< 10	13	170	64	< 10	< 10
	PS2	< 10	10	130	-	< 10	< 10
Pyrimethanil	PS1	32	> 1'000 (3'100)*	72	51	< 10	< 10
	PS2	25	> 1'000 (3'300)*	89	-	< 10	< 10
Terbuthylazin	PS1	< 25	< 25	130	31	< 25	< 25
	PS2	< 25	< 25	120	-	< 25	< 25
Terbuthylazin-desethyl	PS1	< 25	< 25	37	< 25	< 25	< 25
	PS2	< 25	< 25	32	-	< 25	< 25

Probenahmedauer (zwei vs. vier Wochen)

An der NABEL-Station Basel-Binningen (BLNA) und in Güttingen (TGGÜ) wurden parallel zu den vierwöchigen Probenahmen auch zweiwöchige Messungen durchgeführt. Anhand dieser Messungen sollte überprüft werden, ob die Proben mit unterschiedlicher Sammeldauer dieselben Befunde ergeben.

In Tabelle 6 sind die Ergebnisse der vierwöchigen und zweimal zweiwöchigen Proben vom Standort Güttingen, für die PSM mit Befunden über der Bestimmungsgrenze zusammengestellt.

Bei den PSM, welche nur wenig von den Matrixeinflüssen beeinflusst werden, wie Pyrimethanil und Terbuthylazin, stimmen die Gegenüberstellungen sehr gut überein.

Ein genereller Vergleich ist allerdings sehr schwierig, da bei den vierwöchigen Luftproben, infolge der stark belasteten Schäume, oft deutlich höhere Bestimmungsgrenzen (z. B. < 100 ng/Probe für Fenhexamid bei den vierwöchigen Proben) und vor allem grössere Messunsicherheiten vorliegen.

Zusätzlich waren in vielen Proben die einzelnen Stoffe nicht bestimmbar (n.). Dies war der Fall, wenn der entsprechende interne Standard von störenden Matrixeinflüssen komplett unterdrückt wurde und daher für die Quantifizierung des entsprechenden PSM nicht als Referenz zur Verfügung stand. Die internen Standards werden aufgrund der ähnlichen chemischen Eigenschaften (Struktur, funktionelle Gruppen, Retentionszeit, usw.) den zu untersuchenden Pflanzenschutzmitteln zugeordnet. So werden Verluste durch unterschiedliche Faktoren ausgeglichen. Wenn aber der interne Standard durch die Matrix so stark beeinflusst wird, dass sein Signal nicht mehr nachgewiesen werden kann, ist eine Quantifizierung nicht mehr möglich.

Da diese Matrixeffekte bei den vierwöchigen Luftproben bereits vermehrt auftraten, sollten die Schäume künftig nicht länger als zwei Wochen exponiert werden. Zudem beanspruchte die Probenaufarbeitung der zweiwöchigen Luftproben weniger Zeit im Labor als das bei den vierwöchigen Proben der Fall war und entsprechend war die Probenauswertung der zweiwöchigen Luftproben effizienter mit verhältnismässig kleinen Messunsicherheiten.

Nach den ersten vorliegenden Resultaten der vierwöchigen Luftproben, wurde im Juni die Weiterführung der zwölfwöchigen Probenahmen, die zu Beginn geplant waren, abgebrochen. Die vorhandenen 12-Wochenproben wurden trotzdem aufgearbeitet. In diesen Proben konnten nur noch ein bis zwei Pflanzenschutzmittel nachgewiesen werden und die Resultate zeigten keine Übereinstimmung mit den summierten Befunden aus den Vierwochenprobenahmen.

Die Ursachen für diese Matrixeffekte sind nicht bekannt. Mögliche Erklärungen wären der Abbau der Polyurethanschaumes (Oxidation) oder Adsorption von störenden Luftfremdstoffen. Offen ist auch, weshalb in anderen Studien (Hofmann et al. (2020)), mit ähnlicher und längeren Probenahmedauer der gleichen Sammler diese Probleme keine Erwähnung finden.

Tabelle 6: Vergleich der Befunde der Passivsammler mit zweiwöchiger Probenahmedauer (2W) vs. des Sammlers mit vierwöchiger Probenahmedauer (4W) am Standort Güttingen (TGGÜ). Die Befunde zweier zweiwöchiger Proben wurden summiert und der entsprechenden vierwöchigen Probe gegenüber gestellt. Da in Güttingen die Vierwochenproben doppelt erhoben wurden, wurde der Mittelwert verwendet. Alle Werte werden in ng/Probe angegeben. Bei Werten > 1'000 ng/Probe wird in Klammern eine ungefähre Einschätzung des Labors mit angegeben. Wenn die Störungen durch die Matrix zu gross waren und einzelne PSM in den Proben nicht mehr bestimmt werden konnten, wurde ein "n." eingetragen.

Ort / Deposition:		Thurgau, Güttingen (TGGÜ) / Passivsammler					
Periode		24.03.– 21.04.	21.04.– 19.05.	19.05.– 16.06.	16.06.– 14.07.	14.07.– 11.08.	11.08.– 08.09.
Cyprodinil	2W+2W	720	>1'000 (6'700)*	240	178	54	63
	4W	490	>1'000 (3'000)*	220	230	n.	54
Dimethenamid	2W+2W	<10	11	32	13	<10	<10
	4W	<30	<30	<30	<30	<30	<30
Fenhexamid	2W+2W	<7	600	<7	<7	<7	<7
	4W	n.	290	<100	<100	<100	<100
Fludioxonil	2W+2W	<20	198	<20	<20	<20	144
	4W	<20	230	73	<20	<20	45
Mecoprop	2W+2W	8	25	<5	<5	<5	<5
	4W	11	27	<5	<5	<5	<5
Metolachlor	2W+2W	<4	47	54	72	<4	<4
	4W	<20	34	54	65	<20	<20
Myclobutanil	2W+2W	74	28	<10	<10	<10	<10
	4W	n.	n.	n.	<10	n.	<10
Napropamid	2W+2W	12	<10	<10	<10	<10	<10
	4W	n.	n.	n.	n.	n.	n.
Pirimicarb	2W+2W	<10	<10	240	85	<10	<10
	4W	<10	12	150	64	<10	<10
Prothioconazol-desthio	2W+2W	<10	<10	16	<10	<10	<10
	4W	n.	n.	n.	<10	n.	<10
Pyrimethanil	2W+2W	20	>1'000 (8'400)*	96	59	<5	<5
	4W	29	>1'000 (3'200)*	81	51	<10	<10
Terbutylazin	2W+2W	<20	<20	104	23	<20	<20
	4W	<25	<25	125	31	<25	<25
Terbutylazin-desethyl	2W+2W	<8	<8	36	<8	<8	<8
	4W	<25	<25	35	<25	<25	<25

Aktiv- und Passivsammler

Zur Erfassung der Unterschiede zwischen aktiver und passiver Probenahme wurden an den beiden Intensivstandorten BLNA und TGGÜ Parallelmessungen mit aktiven 2-Wochenprobenahmen durchgeführt. Verwendet wurde ein Probenahmegerät von Leckl (Abbildung 8) mit einem Durchfluss von 2 Liter/Min. Die Probenahme erfolgte auf zwei vorgereinigte PU-Schäume, welche in einem Probenahmekopf gemäss VDI 2464 (Abbildung 9) exponiert wurden.



Abbildung 8: Pumpe eines Aktivsammlers (Leckl)



Abbildung 9: Aktivsammler

An der NABEL-Station Basel-Binningen (BLNA) und in Güttingen im Thurgau (TGGÜ), wurden Probenahmen mit einem Aktivsammler durchgeführt. Diese aktiven Beprobungen liefen parallel zu den zweiwöchigen Passivprobenahmen. Der Vorteil von den aktiven Probenahmen mittels einer Pumpe ist, dass anhand des bekannten Luftvolumens, welches über den PU-Schaum gesogen wird, die Pestizidkonzentration in der Luft berechnet werden kann. Neben einem generellen Vergleich der verschiedenen Probennehmer, war das Ziel der parallelen Beprobungen, dass anhand der Daten des Aktivsammlers analog auch die Befunde des Passivsammlers auf die Pestizidbelastung in der Luft umgerechnet werden können.

Basierend auf einer mittleren Aufnahme des Passivsammlers von 4 m³/Tag wie sie für ein trichloriertes PCB durch Herkert et al. (2019) ermittelt wurde, sind die Konzentrationen der beiden Methoden in Tabelle 7 für den Standort TGGÜ gegenübergestellt. Es zeigt sich, dass die Werte der Passivsammler bei den vergleichbaren 29 Wertepaaren in der Regel höher sind. Im Mittel liegen die berechneten Werte der Passivsammler um Faktor 3 (Min. 1.2, Max. 6.1) höher, was auf eine höhere Aufnahmerate hinweisen könnte.

Die Affinität der Pflanzenschutzmittel zu den PU-Schäumen scheint substanzspezifisch zu sein, denn es liess sich kein Faktor zwischen den Befunden der verschiedenen PSM ermitteln. Allerdings gelingt dies auch nicht beim Vergleich der Befunde des Aktiv- und Passivsammlers. Eine Ursache könnte sein, dass das verwendete PU-Material in den beiden Probennehmern nicht identisch war, sprich nicht von demselben Hersteller bezogen wurde. Vor allem bei den PU-Schäumen des Aktivsammlers wurde erkannt, dass PSM mit sauren funktionellen Gruppen wie Carbonsäuren, kaum bis gar nicht bestimmbar waren. Diese unterschiedliche PU-Matrix erschwerte dementsprechend einen Vergleich oder gar eine Umrechnung der Befunde. Zusätzlich war beim Vergleich der beiden Probennehmer, bezogen auf ein PSM über die verschiedenen Messperioden, ebenfalls kein Faktor erkennbar.

Eine weitere Erklärung ist, dass das Aufnahmeverhalten des Passivprobennehmers stark von Windstärken abhängt. Diese Ursachen verunmöglichen eine Umrechnung der gemessenen PSM-Werte auf eine Pestizidbelastung in der Luft. Die hier verwendete Einheit von $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{Messperiode}(\text{n})$ sagt etwas aus über die Adsorption von flüchtigen PSM und der Deposition von aerosolgebundenen PSM pro Oberfläche und Zeit (siehe auch Kapitel 3.8).

Tabelle 7: Zusammenstellung der Befunde über alle Messperioden des Aktivsammlers (Aktiv) und des Passivsammlers mit zweiwöchiger Probenahmedauer (Passiv) am Standort Güttingen (TGGÜ). Alle Werte werden in ng/m^3 angegeben. Bei Werten $> 1'000 \text{ ng}/\text{Probe}$ wird in Klammern eine ungefähre Einschätzung des Labors mit angegeben. Bei PSM, die nicht bestimmbar waren, wurde ein "n." eingetragen.

Ort / Deposition: Thurgau, Güttingen (TGGÜ) / Aktiv- und Passivsammler (2 Wochen)

Periode	24.03.	07.04.	21.04.	05.05.	19.05.	02.06.	16.06.	30.06.	14.07.	28.07.	11.08.	25.08.
	07.04.	21.04.	05.05.	19.05.	02.06.	16.06.	30.06.	14.07.	28.07.	11.08.	25.08.	08.09.
Luftvolumen(m^3),	40	41	40	40	40	40	40	40	40	41	40	40
Aktiv												

Periode		24.03.	07.04.	21.04.	05.05.	19.05.	02.06.	16.06.	30.06.	14.07.	28.07.	11.08.	25.08.
		07.04.	21.04.	05.05.	19.05.	02.06.	16.06.	30.06.	14.07.	28.07.	11.08.	25.08.	08.09.
Luftvolumen (m ³)		56	57	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56
Passiv (+/-50 %)													
Cyprodinil	Aktiv	<0.15	2.44	8.75	0.95	0.35	0.70	0.53	0.48	0.38	<0.15	0.20	0.23
	Passiv	<0.09	12.63	>18 (114)*	4.46	2.14	2.14	1.21	1.96	0.73	0.23	0.54	0.59
Dimethenamid	Aktiv	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25
	Passiv	<0.18	<0.18	<0.18	11	18	14	13	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18
Fenhexamid	Aktiv	<0.18	<0.18	8.75	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18
	Passiv	<0.13	<0.13	10.71	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13
Fenpropidin	Aktiv	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	0.38
	Passiv	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09
Fludioxonil	Aktiv	n.	<0.50	0.60	0.53	0.65	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50
	Passiv	n.	<0.35	0.86	2.68	<0.35	<0.35	<0.35	<0.35	<0.35	<0.35	1.96	0.61
Mecoprop	Aktiv	<0.13	<0.13	0.15	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13
	Passiv	0.14	<0.09	0.45	<0.09	<0.09	0.14	<0.09	0.14	<0.09	0.14	<0.09	0.14
Metalaxyl	Aktiv	<0.25	0.46	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25
	Passiv	<0.18	1.93	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18
Metolachlor	Aktiv	<0.18	<0.18	0.35	0.20	0.30	0.23	1.33	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18
	Passiv	<0.07	<0.07	0.52	0.32	0.55	0.41	1.29	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07
Myclobutanil	Aktiv	<0.13	0.29	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13
	Passiv	<0.18	1.3	0.5	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18
Pirimicarb	Aktiv	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	0.55	0.65	0.73	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13
	Passiv	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	2.32	1.96	1.52	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18
Pyrimethanil	Aktiv	<0.10	0.29	>25 (207)*	0.63	0.25	0.28	0.30	0.13	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
	Passiv	<0.09	0.35	>17 (148)*	2.5	0.61	1.11	0.68	0.38	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09
Terbuthylazin	Aktiv	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50	<0.50
	Passiv	<0.35	<0.35	<0.35	<0.35	1.11	0.75	0.41	<0.35	<0.35	<0.35	<0.35	<0.35
Terbuthylazin-desethyl	Aktiv	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13	<0.13
	Passiv	<0.14	<0.14	<0.14	<0.14	0.45	0.20	<0.14	<0.14	<0.14	<0.14	<0.14	<0.14

3.4 Analytik

3.4.1 Messmethode Regenwasserproben

Die Regenwasserproben wurden über einen Glasfaserfilter filtriert und dabei mit Reinstwasser ausgespült. Falls es keinen Niederschlag gab und die Probenflaschen leer waren, wurden die Flaschen ebenfalls gut ausgespült. Um allfällig an Partikel haftende Pflanzenschutzmittel zu erfassen, wurden die Filter im Ultraschallbad mit Methanol extrahiert. Das Extrakt, über Glaswolle filtriert und unter Stickstoff auf ca. 1 ml eingengt, wurde anschliessend mit der ursprünglichen Regenwasserprobe vermengt. Nach der Zugabe von internen Standards, Puffer und der Anpassung des pH-Wertes (6.5–7.0), folgte eine Anreicherung über selbstgepackte SPE-Kartuschen. Die von der EAWAG entwickelten Kartuschen bestehen aus zwei Phasen (Oasis HLB und einer Mischung aus Strata-X AW, Strata-X CW und ENV+ im Verhältnis 2:2:3) und werden sowohl basisch als auch sauer eluiert. Das Eluat wurde im Stickstoffstrom bei 50 °C eingengt und anschliessend mit einer hochaufgelösten Orbitrap Q Exactive HF (LC-MS/MS) auf die 109 Pflanzenschutzmittel untersucht. Die Proben wurden mit einer data-dependent acquisition (DDA), einer Auflösung von 120'000 und einer Massengenauigkeit von ± 5 ppm gemessen. Die Auswertung erfolgte mit einer Massengenauigkeit ≤ 10 ppm. Bei Befunden < 5 ng/Probe konnten oftmals keine MS/MS-Spektren generiert werden. Bei fehlenden MS/MS-Spektren wurde bei PSM mit Chlor im Molekül die Massenspur des ^{37}Cl -Isotops herangezogen.

Die Proben der beiden Intensivstandorte Binningen und Göttingen wurden jeweils sofort aufgearbeitet und gemessen, während die anderen Proben im Kühlschrank bei 2–5 °C und vor Licht geschützt gelagert wurden. Diese Proben wurden erst zusammen mit den nächsten zweiwöchigen Proben aufgearbeitet und so als vierwöchige Probe behandelt (siehe Tabelle 3).

3.4.2 Messmethode Luftproben

Die PU-Schäume wurden zuerst mit internen Standards dotiert und anschliessend während drei Stunden in der Soxhlet mit Dichlormethan extrahiert. Die Extrakte wurden auf ca. 2 ml eingengt und das Lösungsmittel wurde zu Methanol gewechselt. Nach einer Festphasenextraktion, die analog der Regenproben erfolgte, wurden die Eluate unter Stickstoffstrom bei 50 °C eingengt. Aufgrund eines Niederschlags wurde das Eluat zentrifugiert und der abgetragene Überstand bildete die Probe A. Der in Reinstwasser und Methanol gelöste Rückstand wurde über einen Spritzenfilter filtriert und bildete die Probe B. Beide Proben wurden mit der Orbitrap Q Exactive HF (LC-MS/MS) analysiert.

Bei der Auswertung der ersten vierwöchigen Probenahmen hatte das Labor mit unerwarteten Herausforderungen zu kämpfen. Bereits optisch war ein Unterschied sichtbar zwischen einem frisch aufgereinigten PU-Schaum und den exponierten Schäumen (Abbildung 10). Während der frisch aufgereinigte Schaum eine weisse Farbe hatte, waren die Proben je nach Expositionszeit unterschiedlich stark vergilbt. Die Schäume hatten sich auch teilweise begonnen zu zersetzen. Möglicherweise ist die Luftbelastung mit Ozon, Stickoxiden und flüchtigen Kohlenwasserstoffen hauptsächlich dafür verantwortlich. Ein weiterer Einfluss ist von den grossen Temperaturschwankungen und den in den Gehäusen vorgefundenen Insekten zu erwarten. Insbesondere Wespen wählten die Passivsammler öfters für den Aufbau eines Wabennestes, wobei die PU-Schäume davon nicht direkt betroffen waren.

Diese Verunreinigungen und Störstoffe in den Proben führten zu starken Matrixeffekten, die bei der Messung im LC-MS die gewünschten Signale der Pflanzenschutzmittel unterdrückten. Dieser Effekt war deutlich höher bei den vierwöchigen Proben gegenüber den Proben, welche nur zwei Wochen draussen exponiert waren. Es ging teilweise so weit, dass gewisse Pflanzenschutzmittel in den vierwöchigen Proben nicht mehr bestimmt werden konnten. Da diese Effekte bei den zwölfwöchigen Proben noch stärker ausgeprägt waren, wurde nach der ersten Probenahme entschieden, diese Probenahmen nur noch an zwei Standorten (BLBR und TGGÜ) weiterzuführen.



Abbildung 10: Polyurethan-Schäume (PU), links: frischer PU, Mitte: PU nach zweiwöchiger Exposition, rechts: PU nach vierwöchiger Exposition.

Messmethode Ausbreitungsversuch

Für die Luftproben des Ausbreitungsversuches wurde eine neue Methode auf der GC-MS/MS entwickelt, da das verwendete Fungizid Captan nicht auf der LC-MS/MS detektierbar ist. Die Probenaufarbeitung war bis zu der Festphasenextraktion identisch zu der Aufarbeitung der Luftproben. Das Eluat wurde dann allerdings halbiert und die eine Hälfte mit der Orbitrap Q Exactive HF (LC-MS/MS) auf die beiden Pflanzenschutzmittel Kresoxim-methyl und Methoxyfenozid untersucht und die andere Hälfte wurde mit der TSQ Quantum XLS (GC-MS/MS) auf Captan untersucht.

3.5 Ausbreitungsversuch

Im Rahmen des PSM-Pilotprojektes wurde ein Ausbreitungsversuch durchgeführt. Der Versuch sollte zeigen, wie stark sich die PSM nach einer Applikation in die Umgebung ausbreiten. Um einen solchen Versuch durchzuführen, musste ein geeignetes Gebiet sowie ein kooperativer Obstbauer gefunden werden.

Im Gebiet Roggwil/Hofen (TG) fand sich ein ideales Versuchsgebiet. Auf der Karte in Abbildung 11 sind die Flächen eingezeichnet, auf denen die Applikationen für den Versuch durchgeführt wurden. Die westliche Versuchsfläche ist eine Niederstammlantage ES¹² von rund 1 Hektare. Östlich, im Abstand von rund 1'000 Metern liegen die Pflanzungen OSS¹³ (Parzelle Süd und Mitte) mit Hochstammbäumen auf rund 1.5 Hektaren. Weiter in östlicher Richtung sind Landwirtschaftsland (Mais, Wiese) und Stauden, Gehölze vorherrschend.

Von Ost nach West wurden für den Versuch acht Messstellen zur Erfassung der Luftbelastung ausgewählt (Abbildung 11).

Bei dieser Konstellation musste der Versuch bei einer einigermaßen stabilen Westwindsituation durchgeführt werden.

Nach einem ersten erfolglosen Versuch im Juni 2020, welcher infolge drehendem Wind abgebrochen werden musste, konnte am 14. Juli 2020 der Versuch bei relativ stabilen Windverhältnissen (leichter Westwind mit 0–5 km/h) durchgeführt werden.

Zur Charakterisierung der Hintergrundbelastung wurde im Westen der ES, in einem Abstand von rund 150 Meter vom Feldrand, der Standort 0 ausgewählt. Zur Erfassung der Ausbreitungsbelastung wurden östliche der ES in einem Abstand von 200–1'650 Metern insgesamt sechs Standorte installiert. Die Parzellen OSS Mitte und Süd liegen in einem Abstand von rund 1'000 Meter vom ES entfernt und zwischen dem Standort 3 und 4. Damit konnte die Auswirkung der Applikation in den beiden Feldern in drei unterschiedlichen Abständen beprobt werden.

¹² Es handelt sich dabei um eine dem Obstbetrieb von Peter Heinzelmann angegliederte Einführungssammlung (ES), welche bis Herbst 2020 vom BLW finanziert wurde.

¹³ OSS steht für die Obstsortensammlung in Roggwil, eine Hochstammkultur mit rund 400 Kern- und Steinobstbäumen, welche von einem Verein unterhalten wird.

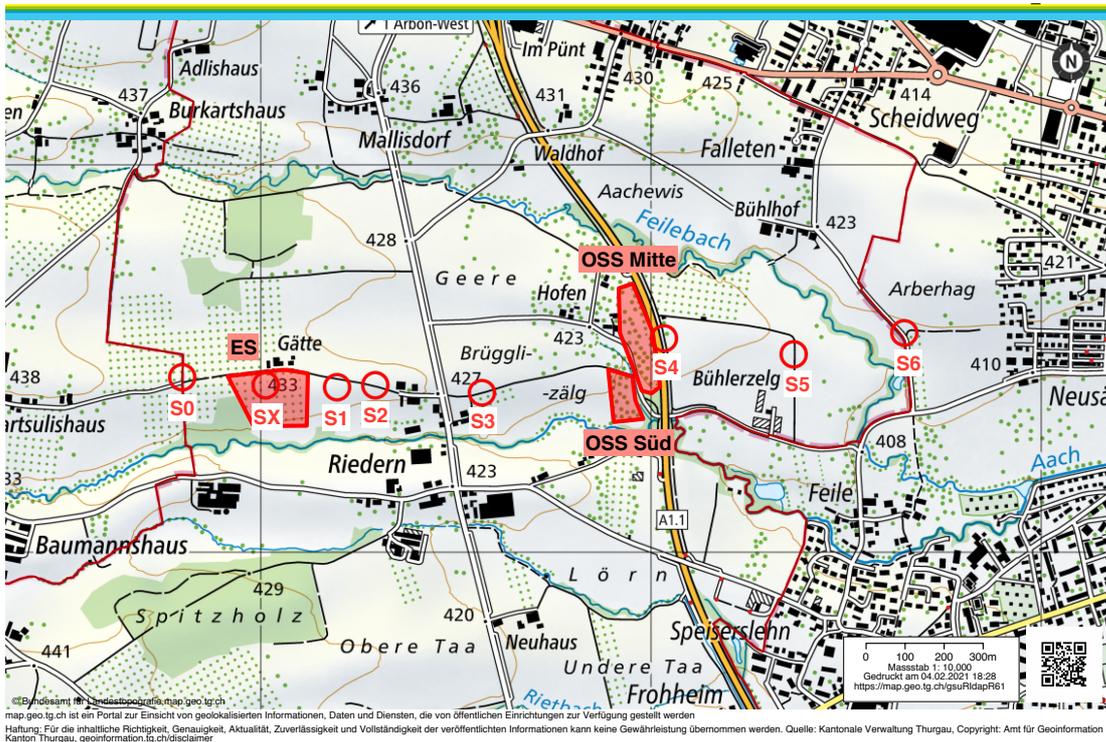


Abbildung 11: Übersicht Karte mit den PSM Applikationsflächen und den Probenahmestandorten

Der Versuch sollte möglichst realitätsnahe ausgeführt werden. Daher wurden die üblichen Spritzmittel in den dafür vorgesehenen Dosierungen verwendet. Der Versuch wurde am 14. Juli 2020 von 6:30 bis 12:00 Uhr, durchgeführt. Die Applikation ES fand von 06:35 bis 07:20 Uhr; bei 12–15 °C und sehr leichtem Westwind mit vereinzelt Phasen ohne Windbewegung statt. Ab 07:30 Uhr konnten auch kurze, wenige Minuten lange Episoden mit leichtem Südwestwind festgestellt werden.

Die Applikation der OSS Parzelle Süd dauerte von 07:44 bis 08:02 Uhr, der Parzelle Mitte von 08:05 bis 08:38 Uhr. Die Temperatur lag bei 15–18 °C, es herrschte schwacher Westwind, unterbrochen von windstillen Phasen.

Beim Versuch wurden die nachfolgenden PSM-Mengen bzw. Zubereitungen verwendet:

ES in 500 Liter Wasser gelöst und auf 1 ha:

- Captan (Fungizid) 80 %; 1.6 kg; Applikationsmenge 128 mg/m² Aktivsubstanz
- Strobil WG (Fungizid) 50 % Kresoxim Methyl 0.2 kg; Applikationsmenge 10 mg/m² Aktivsubstanz

OSS in 1'500 Liter Wasser gelöst und auf 1.5 ha:

- Captan (Fungizid) 80 %; 2.4 kg; Applikationsmenge 128 mg/m² Aktivsubstanz
- Prodigy (Insektizid) 22.7 % Methoxyfenozide, 0.96 Liter Applikationsmenge 15 mg/m² Aktivsubstanz

Im Obstbau werden die Applikationsmengen bezogen auf die Bodenfläche definiert. Es ist zu beachten, dass die Applikationsverfahren für Fungizide und Insektizide primär die Pflanzenoberflächen benetzen. Da bei Apfel/Birnenbäumen das Verhältnis von Kronengrund- zu Laubblattoberfläche bei rund 1:5 liegt, gelangt in diesen Kulturen eine deutlich kleinere Dosis auf die Oberfläche als dies die Applikationsmenge pro m² erscheinen lassen.

Die Spritzung in der Niederstammkultur erfolgte bis auf eine Höhe von rund 3 Metern. Bei den unterschiedliche hohen Hochstammäbäumen in den Parzellen OSS wurde mit der Applikationslanze manuell auf eine Höhe von rund 2–8 Metern gespritzt.

Die Probenahmen an den Standorten erfolgte mit den Passivsammlern auf rund 1.6 Meter Höhe. Die Probenahmen wurden um 06:30 Uhr gestartet. Die Probenahme an den Standorten 1, 2 und 3 wurden 2.5–3 Stunden nach Ende der Applikation ES beendet. Die Probenahme am Standort 0 wurde rund 1.5 Stunden nach Applikation beendet. Dieser Passivsammler wurde mit einem neuen Schaum bestückt und im Feld exponiert um die Luftbelastung nach dem Ende des Abdrift zu erfassen.

Die Probenahmen an den drei östlich der OSS-Fläche gelegenen Standorten 4, 5 und 6 wurden 3 Stunden nach der Applikation beendet.



ES Niederstamm



ES Niederstamm



ES Niederstamm



OSS Hochstamm



Abbildungen 12: Übersicht Applikationen



Standort X



Standort 1



Standort 4

Abbildungen 13: Standorte Ausbreitungsversuch

3.6 Qualitätssicherung

3.6.1 Regenwasser

Zu jeder Probensequenz wurde eine Blindprobe (Reinstwasser) sowie dotiertes Reinstwasser (10 ng/Probe) und Regenwasser (100 ng/Probe), gewonnen aus einem eigenen Regenwassersammler, aufgearbeitet. Zusätzlich wurde eine Wiederfindung mit Kontrollstandards durchgeführt.

3.6.2 Luft

Zu jeder Probensequenz wurde eine Blindprobe aufgearbeitet. Da die Verfügbarkeit der PU-Schäume begrenzt war, wurde ein Soxhlet-Blind gemessen. Reines Lösungsmittel ohne PU-Schaum wurde extrahiert und über das Gesamtverfahren aufgearbeitet. Wiederfindungen für die zweiwöchigen Proben der Passivsammler waren erst ab der 2. Hälfte des Pilotversuchs möglich, da ab dann beim Standort BLNA eine Doppelbeprobung durchgeführt wurde. Wiederfindungen auf einem frischen Schaum können nicht verwendet werden, da die Matrixeinflüsse entscheidend sind. Bei den vierwöchigen Proben wurde abwechselnd eine der Doppelproben BLNA, BLAE und TGGÜ für Wiederfindungen (Dotierung 100 ng/Probe) verwendet. Bei den Proben der Aktivsammler wurden keine Wiederfindungen gemessen, da keine Doppelmessungen durchgeführt wurden. Die Proben wurden zusammen mit den Luftproben aus dem Passivsammler ausgewertet.

3.7 Datenbereinigung und Fehlerabschätzung

Bei den Regenwasserproben lagen die Wiederfindungen in der Regel im Bereich von 80–120 %. Diese Werte waren zufriedenstellend und daher waren keine Korrekturen nötig. In den Blindproben wurden keine Verschleppungen detektiert. Die Wiederfindungen mit Kontrollstandards lagen ebenfalls in dem definierten Bereich von +/- 20 %.

Bei den Luftproben wurden die zweiwöchigen Doppelmessungen mit 100 ng der einzelnen PSM dotiert und die Wiederfindungen lagen im Bereich von 75–135 %. Bei den vierwöchigen Proben sind die Befunde durch die Matrix-Effekte auf den PU-Schäumen stark beeinflusst, weshalb die Messunsicherheit steigt. Die Wiederfindungen lagen im Bereich von 65–150 %. Korrekturen wurden nicht durchgeführt, da nicht angenommen werden kann, dass die jeweilige Matrix an den verschiedenen Standorten vergleichbar ist.

Auf der hochaufgelösten Orbitrap Q Exactive HF (LC-MS/MS) konnten für die Regenwasserproben Bestimmungsgrenzen bis 1 ng/Probe erreicht werden. Bei den Luftproben fielen die Bestimmungsgrenzen höher aus, aufgrund der erhöhten Matrixeinflüsse. Bei den zweiwöchigen Luftproben (aktiv und passiv), wurde als untere Grenze 5 ng/Probe angesetzt. Die vierwöchigen Luftproben erhielten eine Bestimmungsgrenze von 10 ng/Probe, bis auf drei PSM bei denen Befunde bis 5 ng/Probe bestimmt werden konnten. Die Bestimmungsgrenzen sind aus den Wertetabellen in den Anhängen A4 bis A6 ersichtlich.

Die quantitative Bestimmung der PSM-Konzentrationen erfolgte über eine Kalibration, welche den Bereich von 1 ng–1000 ng/Probe umfasste. In vier Fällen wurden mehr als 1'000 ng in den untersuchten Luftproben gefunden. Bei diesen Werten wurden in den Wertetabellen "> 1'000 ng/Probe" und in einer Klammer darunter eine Einschätzung des Labors miteingetragen. Diese Einschätzungen sind allerdings mit einer grossen Messunsicherheit belastet, da sie ausserhalb der Kalibrationskurve erfolgten. In diesen vier Fällen wurde für Grafiken und Berechnungen mit 1'000 ng/Probe gerechnet. Es ist zu beachten, dass die Luftproben mit >1'000 ng/Probe allesamt von Standorten stammen, die nahe d. h. weniger als 50 Meter an Rebbau-, Obst-/Beerenkulturen lagen und daher auch eine Beeinflussung durch Tröpfchen (Drift) möglich ist.

Aufgrund der Blindproben, den Wiederfindungen und den Ergebnissen der weiteren Versuche zur Stabilität und Probenahmedauer, schätzen wir für die Regenproben (zweiwöchige Probenahme, ungekühlt, vereinigt und analysiert als 4-Wochenprobe) einen analytischen Fehlerbereich von +/- 25 %. Für Luftproben beträgt der abgeschätzte Fehler +/- 30 % bei 2-Wochenprobenahmen und +/- 40 % bei 4-Wochenprobenahmen.

Neben dem analytischen Fehlerbereich ist bei den berechneten Luftkonzentrationen die Unsicherheit der Umrechnung, welche auf der Basis einer Aufnahme von 4 m³/Tag erfolgte, zu beachten. Basierend auf den Vergleichsmessungen mit der aktiven Probenahmemethode liegen die berechneten Luftkonzentrationen der Passivsammler im Mittel um einen Faktor 3 (Min. 1.2, Max. 6.1) über den mit Aktivprobenahmen gemessenen Konzentrationen.

3.8 Einheiten und Daten

Die Labordaten wurden soweit notwendig bereinigt und für die Ergebnisdarstellung und für die Auswertung als Excel-File bereitgestellt. Die Einheit dieser bereinigten Resultate ist ng/Probe.

Diese Daten sind in den Anhängen A4 bis A6 des Berichtes, gegliedert nach Stoffen, enthalten. Dabei wurden alle Daten auf der Basis der Vierwochenintervalle zusammengestellt.

Einzelne Auswertungen mit vergleichendem Charakter werden im vorliegenden Bericht auf Basis dieser Werte durchgeführt. In Studien von PSM-Messungen, insbesondere mit Passivsammlern, wird ebenfalls häufig die Konzentration pro Probe angegeben (siehe auch Kapitel 5).

Für die Darstellung der Ergebnisse werden teilweise Summen für die Stoffklassen Herbizide, Fungizide und Insektizide gebildet. Diese Darstellungen sind rein quantitativ, allfällige Beurteilungen hinsichtlich Toxizität sind daraus nicht möglich (siehe auch Kapitel 6).

Je nach Fragestellung sind aber andere funktionale Einheiten gefragt. Will man die Belastungen mit Grenzwerten oder Richtwerten vergleichen, müssen die Werte in ng/Liter (Regen) und ng/m³ (Luft) umgerechnet werden. So basiert die humantoxikologische Beurteilung in Kapitel 6 auf der Luftkonzentration (siehe auch Anhang A6). Da die Aufnahme der Passivsammler nur approximativ abgeschätzt werden kann, ist die Berechnung einer Konzentration mit grösseren Fehlern behaftet. Approximativ deshalb, weil die Aufnahme der Passivsammler nicht linear und von Wind abhängig ist (siehe Kapitel 3.3.3.2).

Um zu erfassen wie hoch der Eintrag von PSM ist, wird eine Umrechnung auf die Fläche notwendig. Deposition in µg/m² ist als Mass für Deposition und für Regenmessungen etabliert. Für die PSM-Belastung im Regenwasser wird die Deposition in µg/m² pro Probenahmedauer (Tage) angegeben. Für die Umrechnung wurde die Trichteroberfläche des Regenwassersammlers verwendet.

In der Diskussion betreffend sinnvoller funktionaler Einheiten, entstand die Überlegung die Ergebnisse der Luftproben in eine mit der Deposition vergleichbare Einheit umzurechnen. Da die Probenahme der Luft auf der Deposition/Adsorption von PSM auf einem regengeschützten PU-Schaum mit Gesamtoberfläche 362.3 cm² handelt, kann eine Angabe pro Fläche berechnet werden. Dabei wird die rauhe Struktur des Schaumes nicht berücksichtigt.

Für einzelne Angaben und Vergleiche zwischen Regen und Luft wurden daher auf der Basis der Deposition/Adsorption pro Fläche durchgeführt. Es zeigt eine Größenordnung von PSM, welche auf einer adsorptiven Fläche aufgenommen werden kann.

Da wir nicht wissen, ob und inwieweit die Aufnahme von PSM über sorptive Oberflächen wie z. B. Rinde, Blätter, Moose, Flechten, ähnlich ist, sind die Werte allerdings nur qualitativ zu gewichten.

Spezialfall Repellents

Der Ursprung der gemessenen Repellents ist nicht der Landwirtschaft zuzuweisen. Repellents werden auch in handelsüblichen Anti-Mückensprays aber auch von Imkern verwendet. Eine mögliche Verschleppung durch die Probenehmer*innen oder Passanten*innen kann daher nicht ausgeschlossen werden.

4 Ergebnisse

Die Auswertung erfolgte anhand von verschiedenen Fragestellungen. Zuerst wurde die Anzahl nachgewiesener Pflanzenschutzmittel pro Standort, jeweils als Summe aller analysierten Proben, über den gesamten Messzeitraum ermittelt. Die Daten wurden zusammengefasst in die vier Wirkstoffklassen Fungizide, Herbizide, Insektizide und Repellents. Analog wurde die Pestizidbelastung der vier Wirkstoffklassen pro Standort dargestellt. Für die Vergleichbarkeit wurden für diese und alle folgenden Grafiken nur die Daten der ungekühlten Regenwasserproben, respektive der vierwöchigen Luftproben verwendet.

Bei den Doppelmessungen der vierwöchigen Luftproben wurde jeweils der Mittelwert berechnet. Falls bei einer der Proben ein Befund eingetragen war, der bei der anderen Probe unter der Bestimmungsgrenze ($< BG$) lag, wurde mit der jeweiligen Bestimmungsgrenze (BG) gerechnet. Ansonsten wurden Werte unter der BG als Null behandelt. Zusätzlich wurden die zehn PSM mit der höchsten Belastung über den gesamten Messzeitraum, über alle Standorte dargestellt. Zudem ist die Anzahl Standorte (max. 9) angegeben, an denen die PSM nachgewiesen worden sind.

Des Weiteren wurde die Fungizid- und Herbizidbelastung für die einzelnen Messperioden (4 Wochen) pro Standort dargestellt. Bei den Standorten BLNA und TGGÜ wurden die entsprechenden zweiwöchigen Regenwasserproben zu einer vierwöchigen Probe aufsummiert.

Mit der verwendeten Methode ist eine Unterscheidung zwischen Metolachlor / S-Metolachlor, Dimethanamid / Dimethanamid-P und Metalaxyl / Metalaxyl-M aus analytischen Gründen nicht möglich. Da Metolachlor, Dimethanamid und Metalaxyl in der Schweiz schon lange nicht mehr zugelassen sind, werden die gemessenen Stoffe als die der zugelassenen Formen betrachtet.

Bei der Betrachtung der Einzelstoffe wurden die Regen- und Luftproben miteinander verglichen, zudem wurde versucht, offensichtlichen Mustern in den Belastungen möglichen Ursachen zuzuweisen.

4.1 Regenwasser

Über den Zeitraum vom 23. März bis 8. September 2020 wurden insgesamt 77 Regenwasserproben analysiert. Aus den Ergebnissen all dieser Analysen geht hervor, dass von den 109 untersuchten Pflanzenschutzmitteln und Metaboliten insgesamt 47 Pestizid-Wirkstoffe nachgewiesen werden konnten. Darunter sind 17 Fungizide, 24 Herbizide, 4 Insektizide und 2 Repellents. In der untenstehenden Grafik (Abbildung 14) ist die Anzahl nachgewiesener Wirkstoffklassen im Regenwasser pro Standort aufgeschlüsselt. Die grösste Anzahl nachgewiesener Pestizid-Wirkstoffe wurden an den drei Standorten im Kanton Thurgau gefunden, mit bis zu 35 verschiedenen Substanzen, wenn die Herbizid-Metaboliten (schraffierte Fläche) miteinbezogen werden.

Überraschenderweise lag das Maximum nicht am exponierten Standort in Güttingen (TGGÜ, $n=32$), sondern bei den beiden Trockenwiesen und -weiden im Kanton Thurgau (TGHB, $n= 35$ und TGWW, $n=33$). Eine ähnlich hohe Anzahl verschiedener Pflanzenschutzmittel wurde beim Rebbau in Aesch (BLAE, $n=30$) gefunden.

Die Anzahl Fungizide im Wallis (VSCM und VSNA, n=16-17) war ebenfalls vergleichbar. Neben der geringsten Anzahl Herbizide wurden im Wallis allerdings auch bis zu drei verschiedene Insektizide gefunden. Insektizide wurden ansonsten nur noch in Güttingen (TGGÜ, n=1) gemessen. Die geringste Anzahl verschiedener Pflanzenschutzmittel wurde bei den quellenfernen Standorten im Basel-Landschaft (BLNA, BLBR) und im Jura (JUGP) nachgewiesen.

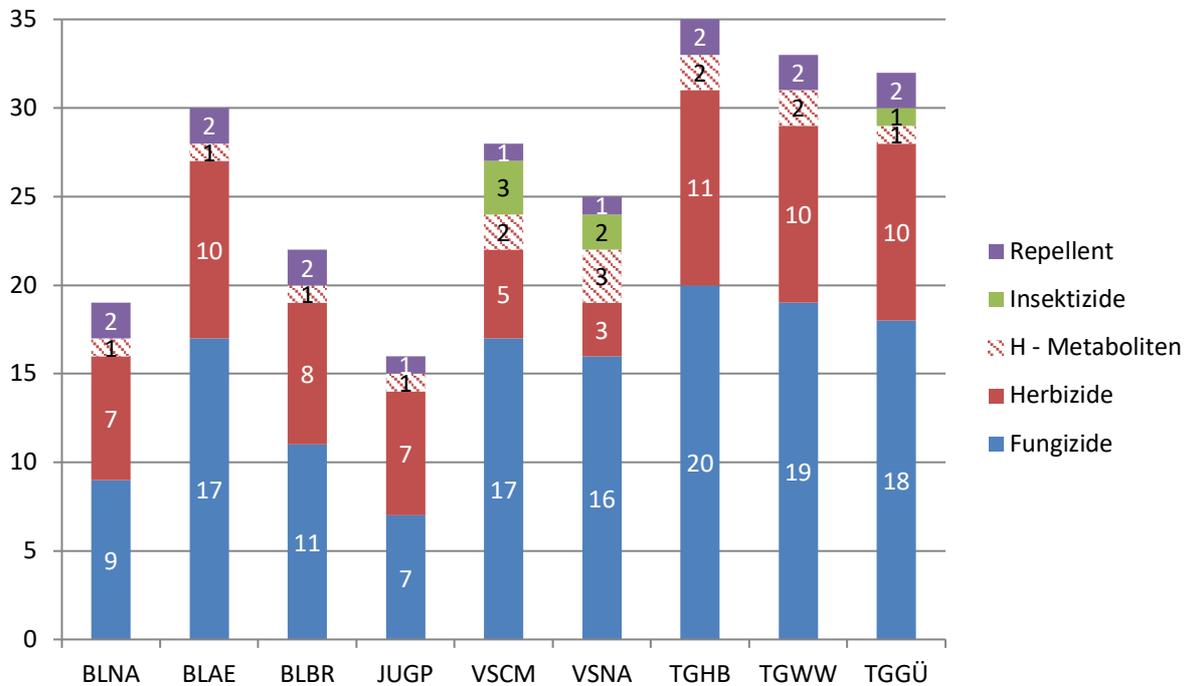


Abbildung 14: Anzahl nachgewiesener Fungizide, Herbizide, Insektizide und Repellents im Regenwasser, aufgeschlüsselt nach den Standorten. Die drei Herbizid-Metaboliten sind speziell gekennzeichnet (schraffierte Fläche), da die eigentlichen Wirkstoffe bereits bei den Herbiziden miteinberechnet sind.

Beim Vergleich der Pestizidbelastung im Regenwasser an den verschiedenen Standorten, über den gesamten Messzeitraum (Abbildung 15), zeigt der Standort TGGÜ mit Abstand die höchste Belastung ($> 250 \mu\text{g}/\text{m}^2/168\text{d}$). Auffällig ist die starke Fungizidbelastung. Infolge der Nähe zu den Beeren- und Obstkulturen ist es denkbar, dass in Güttingen auch eine Depositionen von Drift oder Staub erfolgt ist. Ein ähnliches Verhältnis zwischen Fungiziden und Herbiziden, allerdings in einer deutlich geringeren Gesamtbelastung, wurde bei den anderen beiden Standorten im Thurgau (TGHB, TGWW) nachgewiesen. Abgesehen vom Standort BLAE waren die Belastungen tiefer. Bei den quellenfernen Standorten BLNA, BLBR und JUGP gab es eine hohe Herbizidbelastung verglichen mit den anderen Wirkstoffklassen. Die Insektizidbelastung im Wallis und in Güttingen war um einiges tiefer als die Fungizid und Herbizidbelastungen, allerdings weisen diese Wirkstoffe bereits in geringen Konzentrationen eine hohe Wirkung auf.

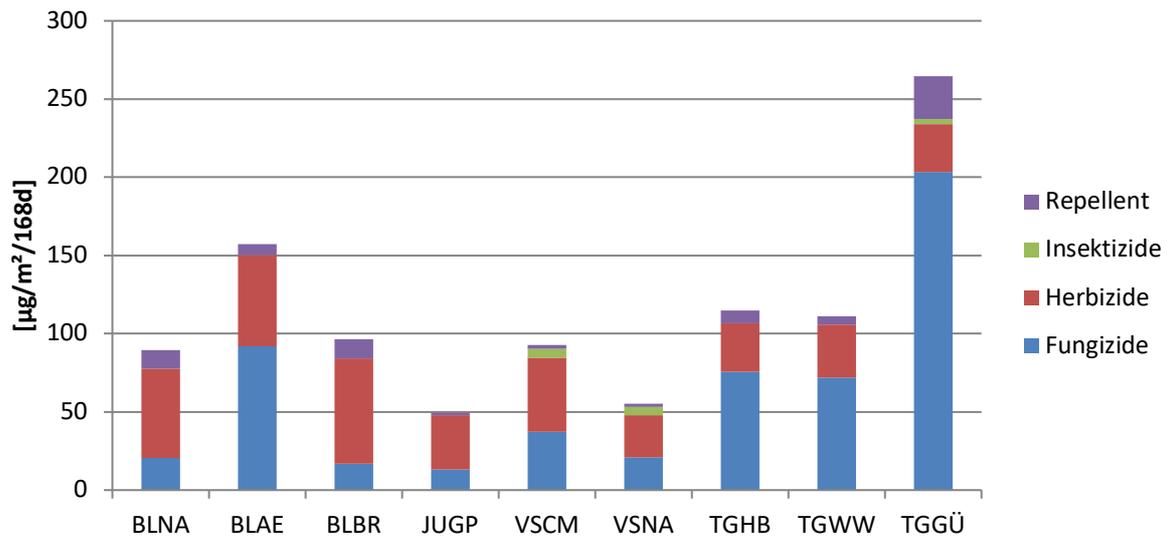


Abbildung 15: Summierte Pestizidbelastung im Regenwasser in $\mu\text{g}/\text{m}^2$ über den gesamten Messzeitraum (168 Tage), dargestellt für alle neun Standorte.

In der folgenden Grafik (Abbildung 16) sind die zehn PSM mit der höchsten Belastung über die Summe aller Regenwasserproben dargestellt. Die Zahl über einer Säule gibt an, an wie vielen der neun Messstandorte das jeweilige Pestizid mindestens einmal über der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden konnte. Das Herbizid Metolachlor wurde mit der höchsten Gesamtbelastung an allen Standorten, ausser bei den beiden Messstationen im Wallis, nachgewiesen. Terbuthylazin und sein Metabolit Terbuthylazin-desethyl wurden in einer hohen Gesamtbelastung ausnahmslos an allen neun Messstationen gefunden. Von den drei Fungiziden Fludioxonil, Cyprodinil und Pyrimethanil wurden ähnlich hohe Gesamtbelastungen nachgewiesen. Ausgenommen sind die zwei Standorte BLNA und JUGP und bei Cyprodinil auch BLBR. Das Repellent DEET wurde an allen Standorten mit einer verhältnismässig hohen Belastung gefunden. Da der Ursprung der Repellents nicht eindeutig in der Landwirtschaft liegt, wird dieser Befund hier nicht weiter diskutiert. An den Standorten TGHB und TGWW wurde eine hohe Gesamtbelastung vom Fungizid Mandipropamid gefunden, während erstaunlicherweise bei der Messstation in Güttingen keine Befunde vorliegen. Im Anhang 0 sind die Gesamtbelastungen und Anzahl Standorte für alle nachgewiesenen PSM aufgelistet.

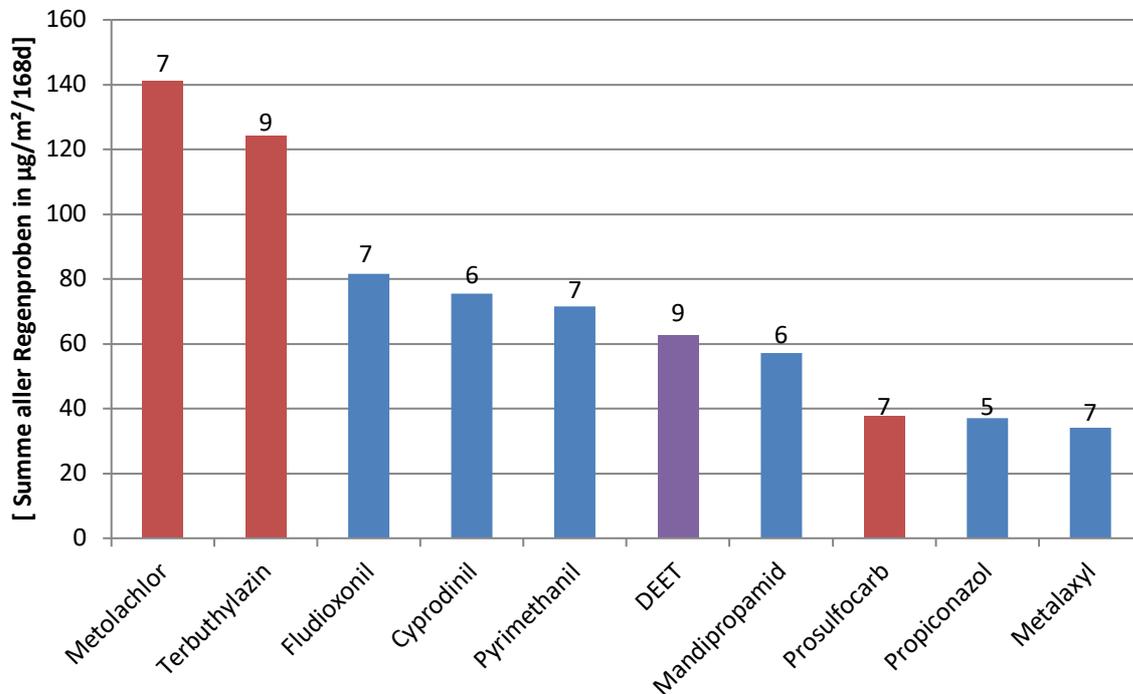


Abbildung 16: Summierte Pestizidbelastung über alle Regenwasserproben und Standorte. Abgebildet sind die zehn PSM (rot = Herbizid, blau = Fungizid, Violett = Repellent) mit der grössten Belastung. Der Wert oberhalb der Säule steht für die Anzahl der Standorte (max. 9), an denen das PSM nachgewiesen werden konnte.

Im folgenden Abschnitt wurden die Fungizid- und Herbizidbelastungen über die einzelnen Messperioden für die Standorte in der Nordwest-Schweiz, im Wallis und im Thurgau zusammengefasst. Eine ausführliche Darstellung mit der summierten Fungizid- und Herbizidbelastung pro Messperiode (28 Tage) für jeden der neun Messstationen sind in Grafiken im Anhang 0 abgebildet. An dieser Stelle ist anzumerken, dass in der ersten Messperiode zwischen dem 24. März bis 21. April 2020 schweizweit kaum Niederschläge auftraten. Der Grund für die tiefe PSM-Belastung in dieser Periode ist nicht bekannt. Da geringe Regenvoluminas häufig zu höheren PSM-Konzentrationen durch Auswaschung führen (Bucheli 1996), wäre ein geringerer PSM-Einsatz in dieser Periode eine mögliche Erklärung. Die Volumen der Regenwasserproben sind in den Wertetabellen im Anhang A3 aufgelistet.

Während die Fungizidbelastung an den Standorten Basel-Landschaft NABEL (BLNA), Brüglingen (BLBR) und im Jura (JUGP) vergleichbar gering war, wurden in Aesch (BLAE) erhöhte Befunde nachgewiesen (siehe Abbildung 17). Die hohe Belastung zwischen dem 14. Juli bis 11. August 2020 beruht hauptsächlich auf den drei Fungiziden Fenhexamid, Fludioxonil und Pyrimethanil, welche allesamt gegen Graufäule (*Botrytis cinerea*) bei Reben eingesetzt werden.

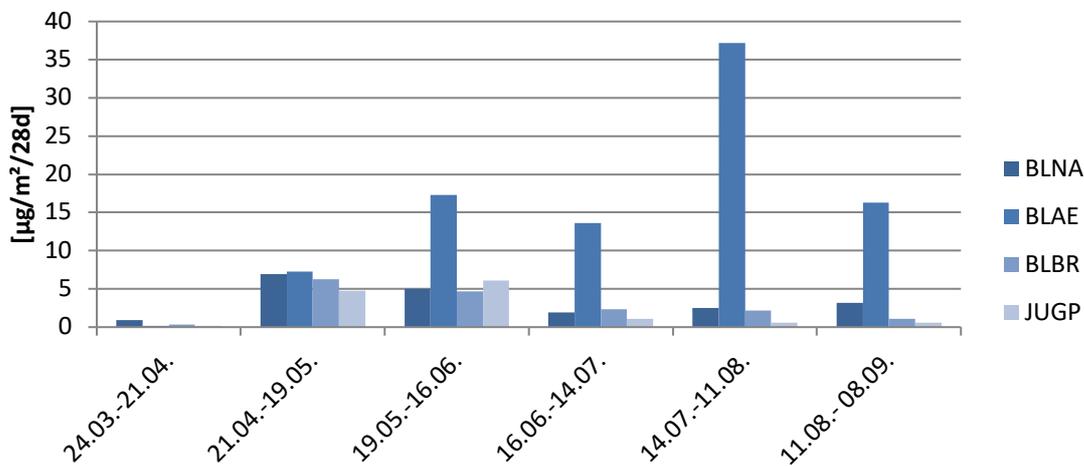


Abbildung 17: Summierte Fungizidbelastung im Regenwasser pro Messperiode (28 Tage), dargestellt für die vier Standorte in der Nordwest-Schweiz

Die Herbizidbelastung in der Nordwest-Schweiz zeigt ein ganz anderes Bild (Abbildung 18). Eine hohe Belastung wurde bei allen Standorten in Basel-Landschaft zwischen dem 21. April bis 19. Mai 2020 nachgewiesen. Diese hohen Befunde liegen hauptsächlich dem Herbizid Metolachlor zugrunde. Überraschenderweise lag das Maximum nicht bei der exponierten Messstation in Aesch (BLAE), bei den beiden Trockenwiesen und -weiden in Brüglingen (BLBR) und bei der NABEL-Station (BLNA) wurden höhere Werte gemessen. Wahrscheinlich handelte es sich hier um grossräumige Transporte und nicht um lokale Anwendungen der Pflanzenschutzmittel. Die Belastung im Jura beruht ebenfalls auf Metolachlor, allerdings kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob diese Belastung derselben Quelle wie in Basel-Landschaft zugrunde liegt. Eine Messperiode später (19.05.–16.06.2020) wurde im Jura vermehrt Terbutylazin nachgewiesen.

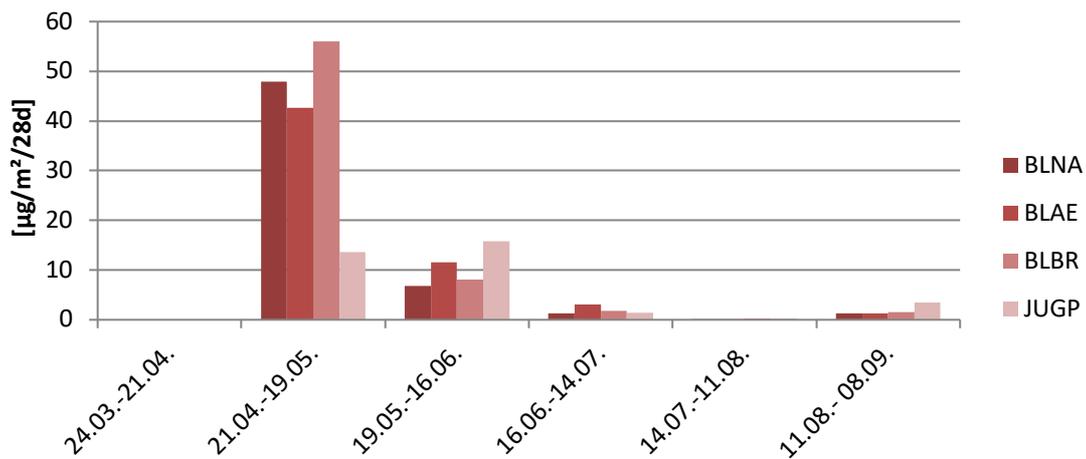


Abbildung 18: Summierte Herbizidbelastung im Regenwasser pro Messperiode (28 Tage), dargestellt für die vier Standorte in der Nordwest-Schweiz.

Die Pestizidbelastung im Wallis (Abbildung 19) war am Standort Crêtes des Maladaires (VSCM) allgemein höher als bei der NABEL-Station (VSNA). Das lässt sich damit erklären, dass die Messstation VSCM über einem nahegelegenen Rebberg errichtet wurde, während sich die Messstation VSNA unten im Tal auf dem Militärflugplatz befand. Die Fungizidbelastung war im Wallis eher tief. Vermehrt wurde eine Belastung der Fungizide Mandipropamid, Metalaxyl und Penconazol gemessen, welche alle gegen den echten und falschen Mehltau der Reben eingesetzt werden. Obwohl die Probenflaschen vom 24. März bis 21. April 2020 aufgrund von ausbleibenden Niederschlägen beinahe leer waren, konnte durch das Ausspülen der Flaschen doch eine Herbizidbelastung nachgewiesen werden. Eine deutliche Herbizidbelastung wurde dann in der Messperiode darauf (21.04.–19.05.2020) gemessen. Diese Befunde entstammen hauptsächlich von Terbutylazin und Diuron, welche zum Teil auch als Gemisch gegen einjährige Unkräuter und Gräser eingesetzt werden. Die Pestizidbelastung nahm nach dem 16. Juni 2020 rasant ab, bis in der letzten Messperiode nur noch minimale Befunde gemessen wurden.

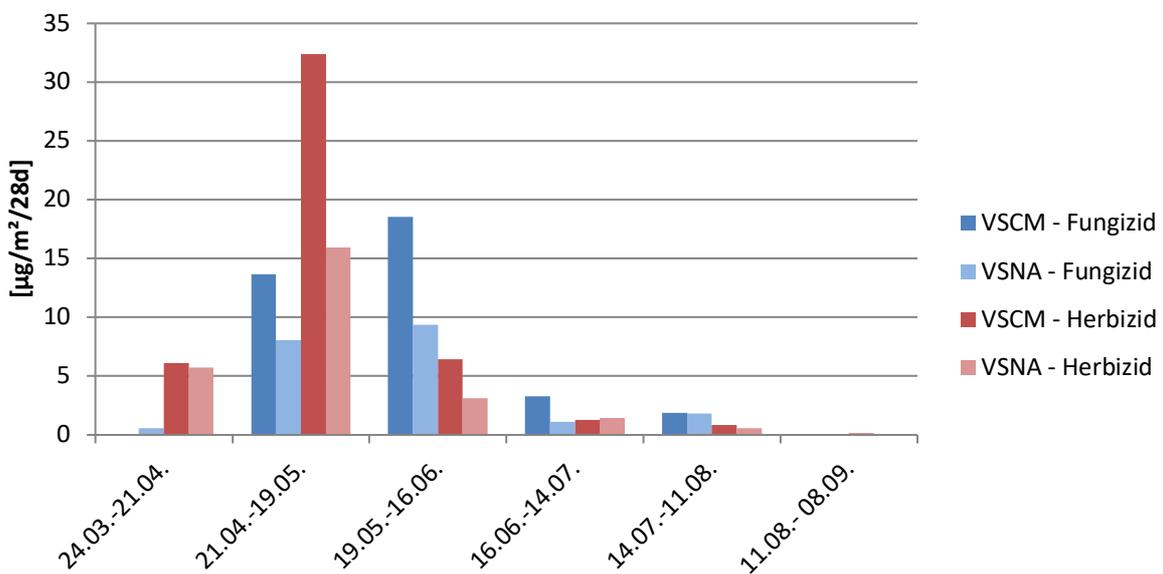


Abbildung 19: Summierte Fungizid- (blau) und Herbizidbelastung (rot) im Regenwasser pro Messperiode (28 Tage), dargestellt für die beiden Standorte im Wallis.

Die Fungizidbelastungen im Thurgau (Abbildung 20) zeigten die höchsten Werte der neun Messstationen. Die Befunde bei den Standorten TGHB und TGWW waren nur wenig höher als beim Standort in Aesch (BLAE), jedoch stand dort die Messstation direkt zwischen den Reben, während die Messstationen bei TGHB und TGWW auf Trockenwiesen und -weiden installiert waren. Die Maxima der beiden Standorte liegen um eine Messperiode versetzt. Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass die Regenfälle an den beiden Standorten versetzt waren und/oder, dass die Applikation der Pflanzenschutzmittel gerade zeitlich nahe am Probenahmewechsel stattgefunden hatte. Abgesehen von den Fungiziden Mandipropamid, Iprovalicarb und Metalaxyl wurden an den beiden Standorten nicht dieselben PSM nachgewiesen, was eine gemeinsame Quelle in Frage stellt.

Die mit Abstand höchste Fungizidbelastung wurde beim Standort Güttingen (TGGÜ) im Zeitraum zwischen dem 21. April bis 19. Mai 2020 gemessen. Neben hohen Befunden von den Fungiziden Cyprodinil und Pyrimethanil wurden auch in geringeren Mengen Fenhexamid und Fludioxonil nachgewiesen. Diese Wirkstoffe werden unter anderem gegen Graufäule (*Botrytis cinerea*) bei Erdbeeren eingesetzt. Der Nachweis dieser Wirkstoffe kann dadurch erklärt werden, dass die Messstation in Güttingen nur wenige Meter von einem Erdbeerfeld entfernt positioniert war.

Während die Belastung durch Fungizide im Thurgau verglichen mit den anderen Standorten in der Schweiz die höchste war, wurde bei den Herbiziden die tiefste Belastung gemessen (Abbildung 21). Selbst im mitten von Obst/Beerenkulturen gelegenen Standort in Güttingen wurden keine hohen Befunde nachgewiesen. Möglicherweise handelt es sich bei diesen tiefen Befunden eher um Ferntransporte als um direkte, lokale Anwendungen. Die drei häufigsten Herbizide im Thurgau waren Prosulfocarb, Terbuthylain und Metolachlor.

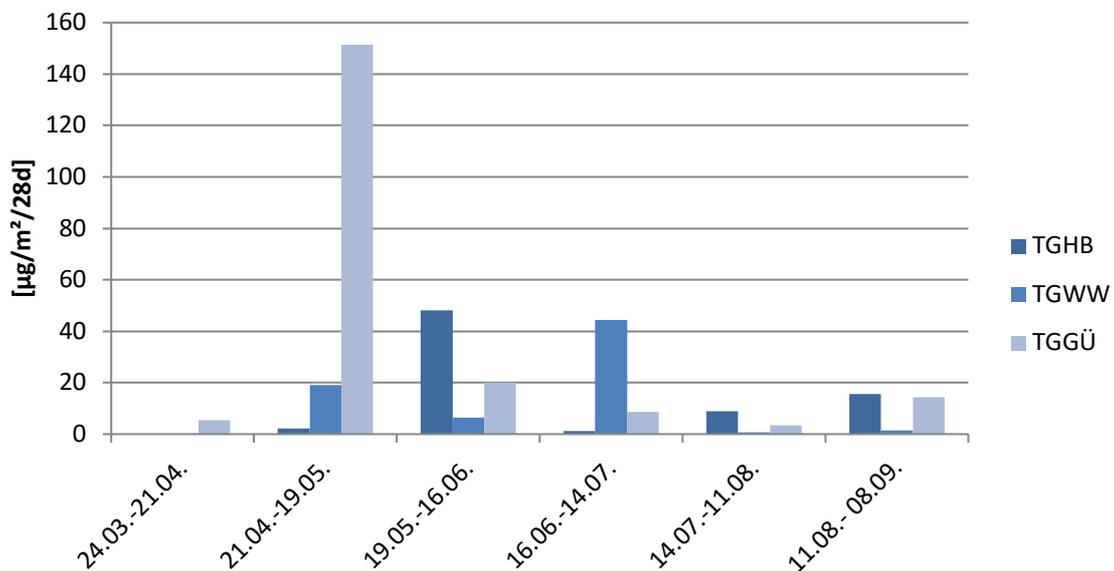


Abbildung 20: Summierte Fungizidbelastung im Regenwasser pro Messperiode (28 Tage), dargestellt für die drei Standorte im Thurgau.

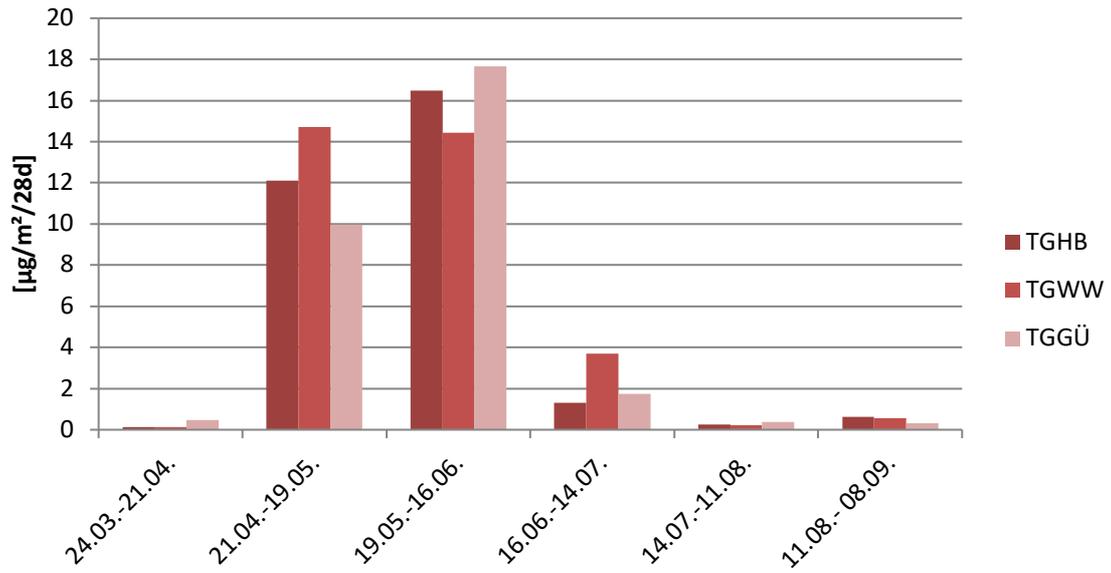


Abbildung 21: Summierte Herbizidbelastung im Regenwasser pro Messperiode (28 Tage), dargestellt für die drei Standorte im Thurgau

4.2 Luft

Während des gesamten Messzeitraums vom 24. März bis 8. September 2020 wurden insgesamt 115 Luftproben aus den Aktiv- und Passivsammlern analysiert. Von den 83 untersuchten Pflanzenschutzmitteln und Metaboliten konnten insgesamt 26 PSM nachgewiesen werden. Aufgeteilt in die vier Wirkstoffklassen waren das zwölf Fungizide, elf Herbizide, ein Insektizid und zwei Repellents. Mit einem Befund von 17 verschiedenen Pflanzenschutzmitteln, davon 8 Fungizide, lag die höchste Anzahl nachgewiesener Pestizide in der Luft in Güttingen TGGÜ (Abbildung 22). Die exponierten Standorte VSCM und BLAE im Rebbau, aber auch die TWW, TGHB im Thurgau, folgten mit einer etwas geringeren Anzahl nachgewiesener Fungiziden. Dieser Befund stellte einen markanten Unterschied zu der analogen Trockenwiese und -weide TGWW dar, wo gerade mal zwei Herbizide der 83 untersuchten PSM nachgewiesen wurden. Während der Standort TGHB von der nahgelegenen Applikationsquelle im Rebbau betroffen schien, lag der Standort TGWW fern von möglichen Belastungsquellen. Dasselbe Bild wurde in Brüglingen, Basel-Landschaft (BLBR) gefunden. Eine leicht höhere Anzahl Herbizide (JUGP) und ein weiteres Fungizid (BLNA), wurden bei den abgelegenen Standorten in der Nordwest-Schweiz gefunden.

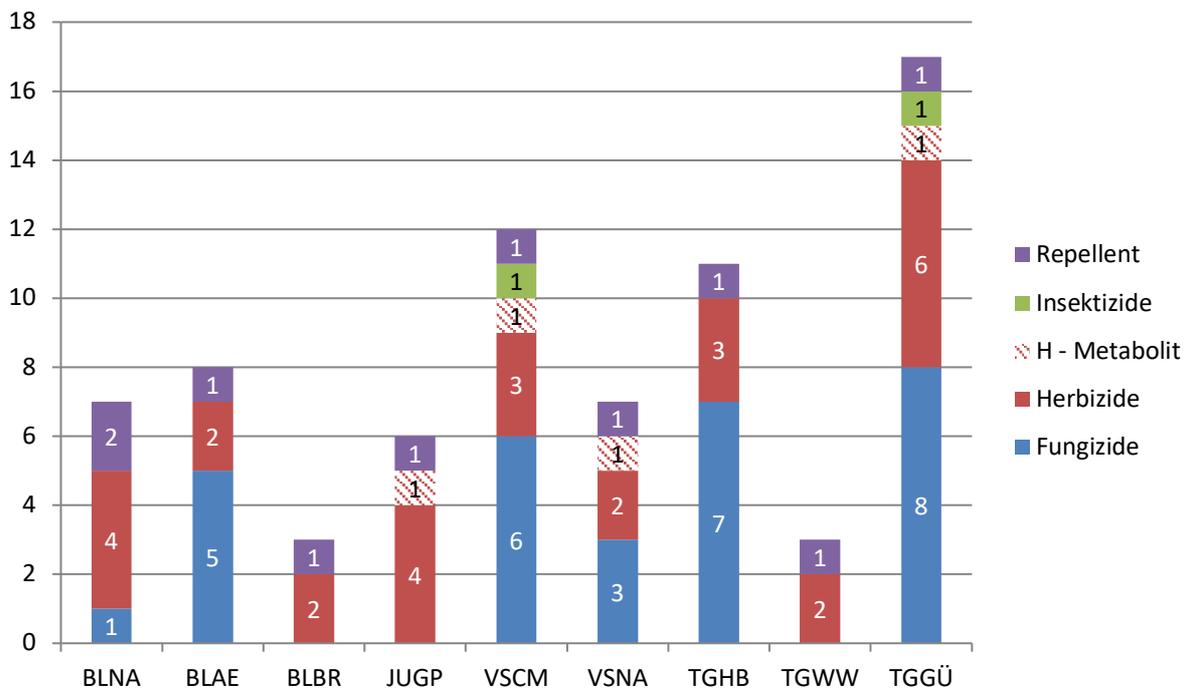


Abbildung 22: Anzahl nachgewiesener Fungizide, Herbizide, Insektizide und Repellents in der Luft, aufgeschlüsselt nach den Standorten. Der Herbizid-Metabolit ist speziell gekennzeichnet (schraffierte Fläche), da der eigentliche Wirkstoff bereits in den Herbiziden miteinberechnet ist.

Die Grafik der summierten Pestizidbelastung von allen vierwöchigen Luftproben pro Standort (Abbildung 23), zeigte ein sehr ähnliches Bild wie Abbildung 22. Bei der Trockenwiese und -weide TGWW und den drei quellenfernen Standorten in der Nordwest-Schweiz (BLNA, BLBR, JUGP), wurden nur geringe Belastungen in der Luft, hauptsächlich durch Herbizide, nachgewiesen. Der Standort VSNA ist etwas stärker belastet, dennoch deutlich weniger als der exponierte Standort VSCM auf dem Rebberg. Auch im Wallis überwiegt die Belastung durch Herbizide. Bei den Standorten BLAE, TGHB und TGGÜ wurden teils grössere Belastungen nachgewiesen, mit einem sehr hohen Anteil von Fungiziden. Insgesamt weisen die vier Standorte, welche in der Nähe von Obst- und Weinkulturen liegen, deutliche höhere PSM-Luftbelastungen auf.

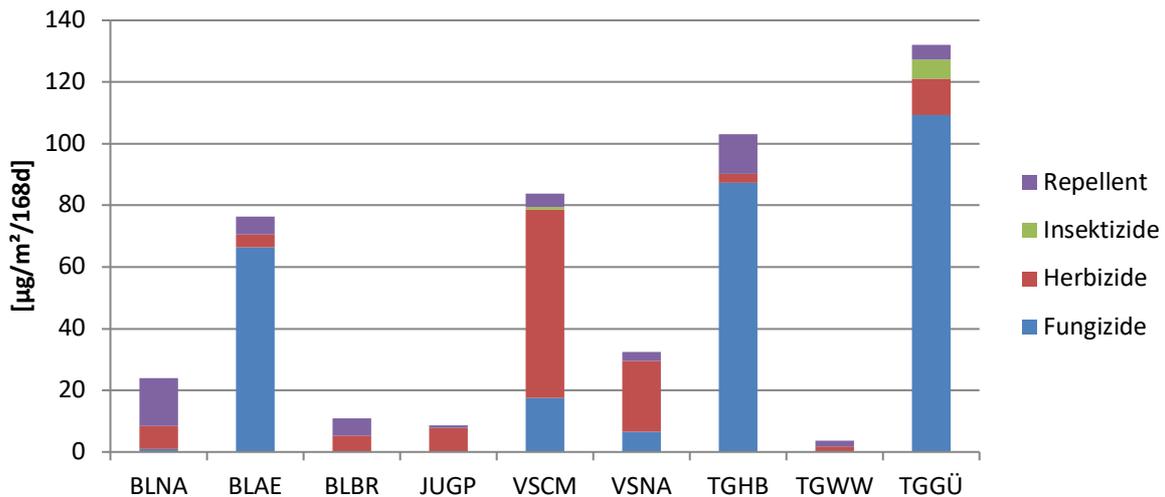


Abbildung 23: Summierte Pestizidbelastung aller vierwöchigen Luftproben in $\mu\text{g}/\text{m}^2$ über die gesamte Messdauer (168 Tage), dargestellt für alle neun Standorte.

Das Pflanzenschutzmittel mit der höchsten Belastung über die Summe aller vierwöchigen Luftproben ist das Breitband-Fungizid Cyprodinil (Abbildung 24). Es wurde allerdings nur an fünf von neun Messstationen nachgewiesen, dafür dann teils in sehr hohen Mengen. Von Cyprodinil unbelastet blieben die Standorte BLNA, BLBR, JUGP und TGWW. Wie bereits bei den Regenwasserproben steht auch bei den Luftproben das Herbizid Terbuthylazin an zweiter Stelle, allerdings mit dem Unterschied, dass das PSM nicht an allen Standorten nachgewiesen wurde. Alle drei Messstationen in Basel-Landschaft (BLNA, BLAE, BLBR) blieben unbelastet. Die beiden Fungizide Metalaxyl und Pyrimethanil traten analog zu Cyprodinil auf, lediglich in einer geringeren Gesamtbelastung. Das Herbizid Metolachlor, welches im Regenwasser mit der höchsten Gesamtbelastung gemessen wurde, belastete die Luft deutlich weniger. Auch in den Luftproben wurde das Herbizid an allen Standorten ausser im Wallis nachgewiesen. Dafür wurde das Herbizid Diuron ausschliesslich im Wallis gemessen. Im Anhang 0 sind die Gesamtbelastungen und Anzahl Standorte für alle nachgewiesenen PSM aufgelistet.

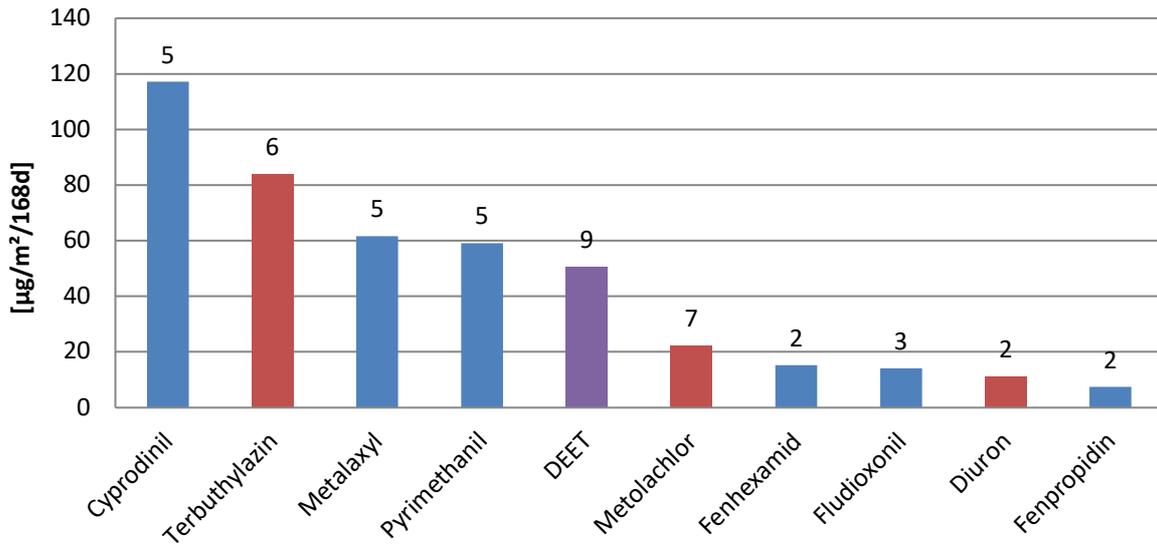


Abbildung 24: Summierte Pestizidbelastung über alle vierwöchigen Luftproben und Standorte. Abgebildet sind die zehn PSM (rot = Herbizid, blau = Fungizid, Violett = Repellent) mit der grössten Belastung. Der Wert oberhalb einer Säule steht für die Anzahl der Standorte (max. 9), an denen das PSM nachgewiesen werden konnte.

Im Folgenden sind die Fungizid- und Herbizidbelastungen in der Luft über die einzelnen Messperioden (28 Tage) für die Standorte in der Nordwest-Schweiz, im Wallis und im Thurgau zusammengefasst. Eine ausführliche Darstellung mit der summierten Fungizid- und Herbizidbelastung pro Messperiode für jeden der neun Messstationen wurde in Grafiken abgebildet, welche im Anhang 0 zu finden sind.

Die drei Standorte BLNA, BLBR und die Messstation im Jura (JUGP) blieben während dem gesamten Messzeitraum von Fungiziden unbelastet, mit einer Ausnahme der NABEL-Station bei Basel-Binningen (BLNA), wo in der ersten Messperiode vom 24. März bis 21. April 2020 das Fungizid Fenpropimorph nachgewiesen wurde. Eine hohe Fungizidbelastung in der Luft wurde in der Klus bei Aesch (BLAE) gemessen. Die fünf Fungizide Metalaxyl, Fenhexamid, Fludioxonil, Pyrimethanil und Cyprodinil wurden in unterschiedlich hohen Belastungen und Messperioden nachgewiesen (Abbildung 25).

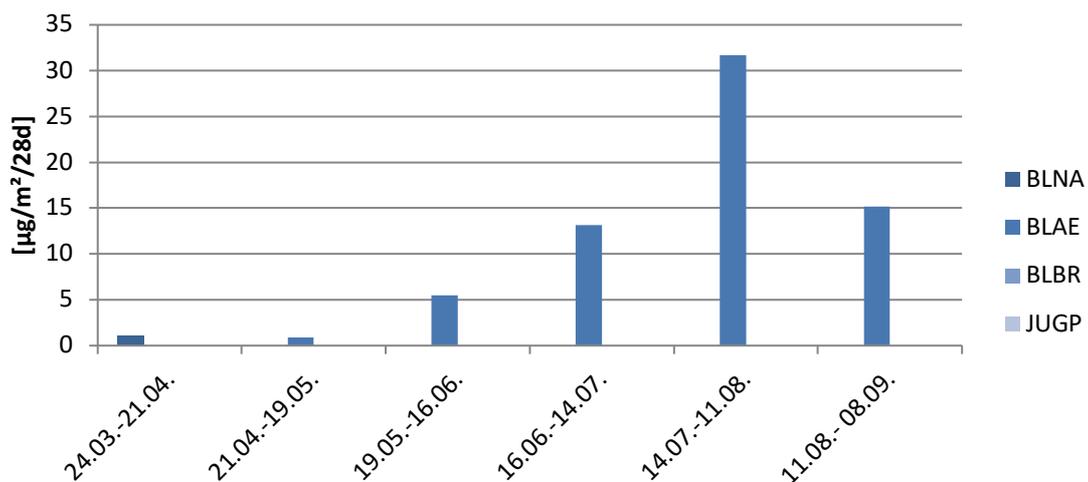


Abbildung 25: Summierte Fungizidbelastung in der Luft pro Messperiode (28 Tage), dargestellt für die vier Standorte in der Nordwest-Schweiz.

Die Herbizidbelastung in der Luft an den vier Standorten in der Nordwest-Schweiz, über den gesamten Messzeitraum gesehen, war sehr gering (Abbildung 26). Die Hauptquelle der Belastung war Metolachlor, welches allerdings nicht in annähernd so grossen Mengen, wie im Regenwasser gefunden wurde (vergleiche Abbildung 18). Diese Beobachtung liefert einen weiteren Hinweis darauf, dass dieses Herbizid durch Ferntransport in die Nordwest-Schweiz gebracht und weniger lokal angewendet wurde.

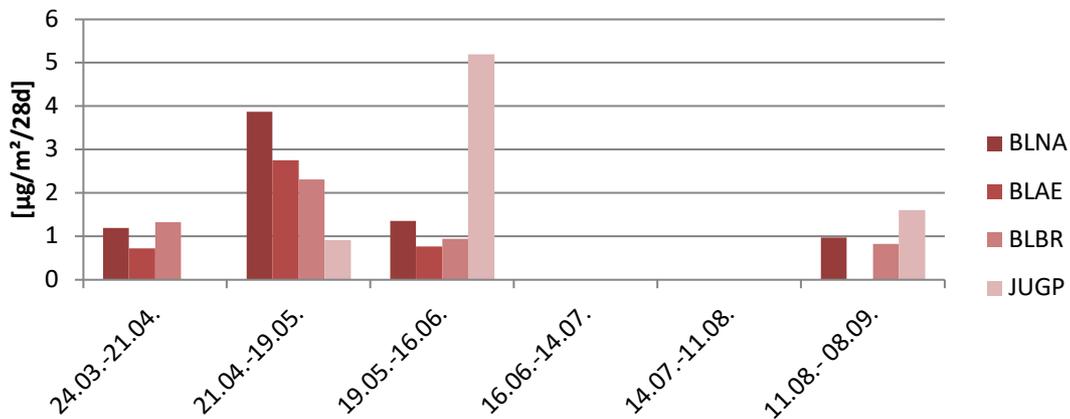


Abbildung 26: Summierte Herbizidbelastung in der Luft pro Messperiode (28 Tage), dargestellt für die vier Standorte in der Nordwest-Schweiz.

Bei den beiden Standorten im Wallis wurde über den gesamten Messzeitraum nur eine geringe Fungizidbelastung in der Luft gemessen (Abbildung 27). Die grösste Belastung am Standort VSNA, die durch das Fungizid Cyprodinil verursacht wurde, wurde in der ersten Messperiode vom 24. März bis 21. April 2020 gemessen. Beim Standort VSCM scheint diese Belastung zu fehlen, allerdings war Cyprodinil in der entsprechenden vierwöchigen Luftprobe nicht bestimmbar.

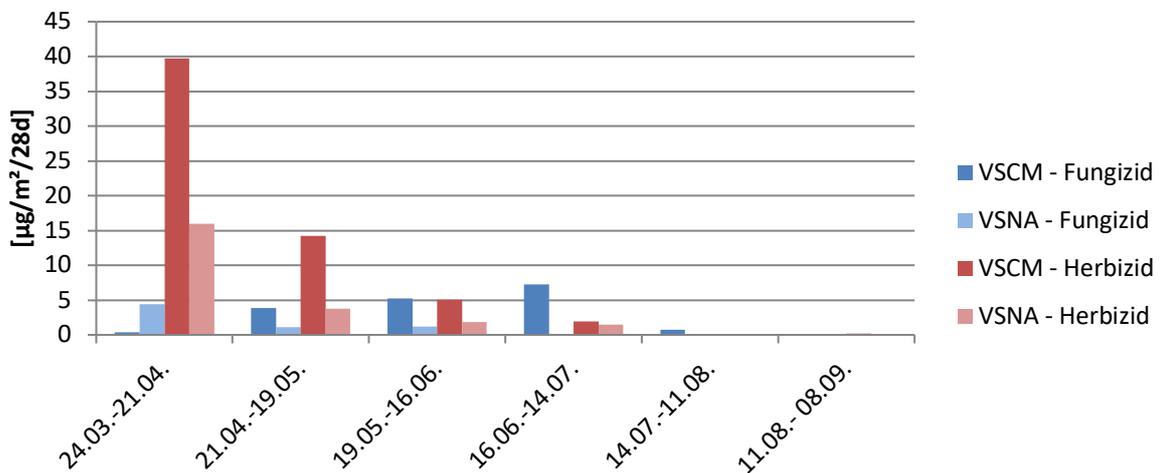


Abbildung 27: Summierte Fungizid- (blau) und Herbizidbelastung (rot) in der Luft pro Messperiode (28 Tage), dargestellt für die beiden Standorte im Wallis.

Analog zu den Regenwasserproben wurde auch bei den Luftmessungen eine deutlich höhere Belastung bei der Messstation Crêtes des Maladaires (VSCM) gemessen, als bei der NABEL-Station (VSNA) unten im Tal auf dem Militärflugplatz. Die Herbizidbelastung in der Luft war in der ersten Messperiode (24.03.–21.04.2020) am höchsten und nahm anschliessend exponentiell ab, bis in den letzten beiden Messperioden kaum noch Pflanzenschutzmittel in der Luft nachgewiesen wurden. Für die Herbizidbelastung war neben Diuron hauptsächlich Terbuthylazin verantwortlich. Terbuthylazin erreichte beim Standort VSCM sogar Werte, die über der Kalibration des Labors lagen und deshalb eine Quantifizierung nicht mehr zuliesse. In dieser Grafik wurde mit der oberen Kalibrationsgrenze gerechnet (1'000 ng/Probe was 27.6 µg/m²/28d entspricht). Eine ungefähre Einschätzung des Labors zu der eigentlichen Terbuthylazin-Belastung wurde in der Wertetabelle im Anhang A6 aufgeführt. Bei den Regenwasserdaten fiel dieser Befund in der ersten Messperiode deutlich kleiner aus, wahrscheinlich aufgrund der geringen Niederschläge. Die Luftprobennehmer haben gegenüber den Regenwassersammlern den Vorteil, dass sie kontinuierlich messen und nicht auf Niederschlagsmengen angewiesen sind.

Bei der Betrachtung der Fungizidbelastung der drei Standorte im Kanton Thurgau während allen sechs Messperioden (Abbildung 28), sticht sogleich der Befund zwischen dem 21. April bis 19. Mai 2020 in Güttingen heraus. Neben einer Belastung durch die Fungizide Fenhexamid und Fludioxonil wurden grosse Mengen an Cyprodinil und Pyrimethanil gefunden. Auch diese beiden Pflanzenschutzmittel überschritten die Kalibrationsgrenze des Labors und sind in dieser Darstellung nur mit der oberen Grenze (27.6 µg/m²/28d) miteinberechnet. Während beim Standort in Weerswilen (TGWW) keine Fungizide gemessen wurden, waren die Luftbelastungen bei der Trockenwiese und -weide beim Hinteren Bär (TGHB) über drei Messperioden (21.04.–14.07.2020) hinweg sehr hoch. In den ersten beiden Messperioden wurde hauptsächlich Metalaxyl nachgewiesen und Cyprodinil war für die sehr hohe Fungizidbelastung zwischen dem 16. Juni bis 14. Juli 2020 verantwortlich. Sogar hier bei diesem Standort ragte die Cyprodinilbelastung über die Kalibrationsgrenze hinaus.

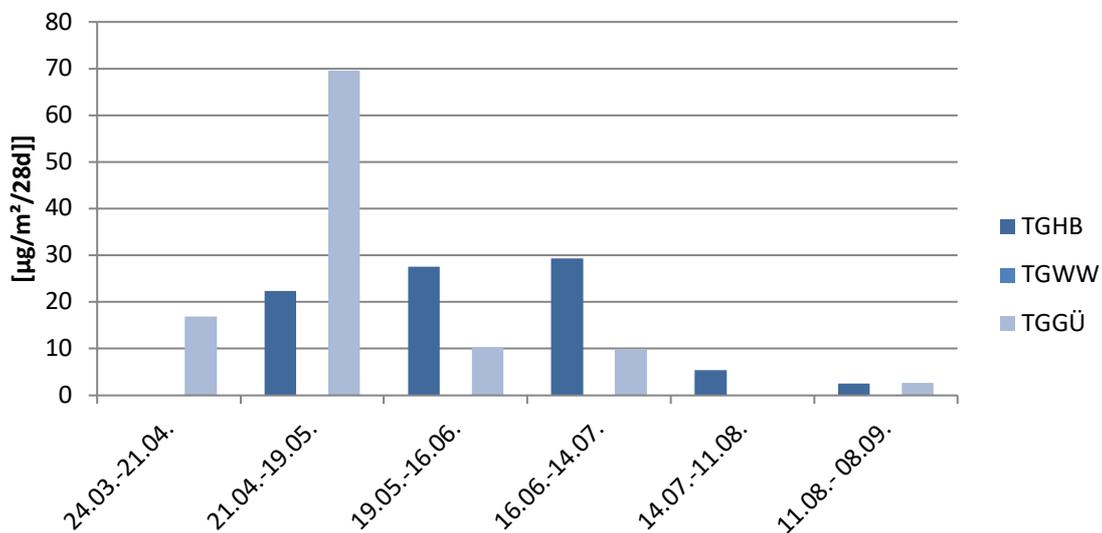


Abbildung 28: Summierte Fungizidbelastung in der Luft pro Messperiode (28 Tage), dargestellt für die drei Standorte im Thurgau.

Die Herbizidbelastung zeigte bei beiden TWW (TGHB und TGWW) tiefe Werte, verursacht durch Metolachlor und Terbuthylazin. Bei der Messstation in Güttingen erzielten diese beiden Herbizide eine etwas höhere Luftbelastung (Abbildung 29).

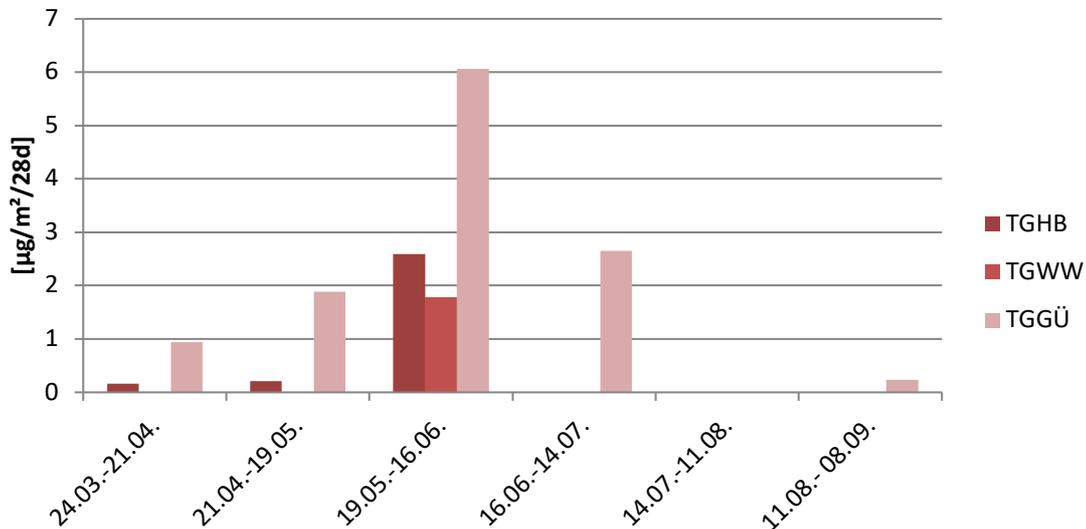


Abbildung 29: Summierte Herbizidbelastung in der Luft pro Messperiode (28 Tage) dargestellt für die drei Standorte im Thurgau.

4.3 Verteilung Regenwasser/Luft

Ein direkter Vergleich der nachgewiesenen Pflanzenschutzmittel in der Luft gegenüber dem Regenwasser ist nur begrenzt möglich, da in der Luftmatrix etliche Pflanzenschutzmittel in der Luft nicht analysiert werden konnten (83 PSM Luft, vs. 109 im Regen).

Während bei den Fungiziden prozentual dieselbe Anzahl Wirkstoffe wie im Regenwasser nachgewiesen werden konnte (Anzahl nachgewiesener Fungizide pro Anzahl untersuchte Fungizide), war es bei den Herbiziden und Insektiziden deutlich weniger. Zum Teil waren genau jene Stoffe, welche im Regenwasser gefunden wurden, auf dem Polyurethan-Schaum nicht nachweisbar. Zusätzlich resultierten bei den Luftproben, speziell bei den vierwöchigen Proben, deutlich höhere Bestimmungsgrenzen. Die geringen Mengen einiger PSM, welche im Regenwasser nachgewiesen wurden, würden in den Extrakten der Luftmatrix unter der jeweiligen Bestimmungsgrenze liegen. Allerdings kann es auch sein, dass sich gewisse Pestizid-Wirkstoffe während der Probenahme gar nicht erst auf dem Polyurethan-Schaum anreichern, durch den ständigen Luftstrom nicht lange am PU-Schaum haften bleiben oder abgebaut werden. Allgemein kann gesagt werden, dass in der Regenwassermatrix eine höhere Anzahl an Pflanzenschutzmitteln und Metaboliten nachweisbar ist und die jeweiligen Bestimmungsgrenzen deutlich tiefer liegen als dies bei der Luftmatrix der Fall ist.

Die Anzahl der nachgewiesenen Pflanzenschutzmittel im Regen (Abbildung 14) ist deutlich höher als in der Luft (Abbildung 22). Vor allem ist die Anzahl nachgewiesener Fungizide in der Luft geringer. So konnte an den Standorten BLBR, JUGP und TGWW kein einziges Fungizid in der Luft nachgewiesen werden.

Während der eher abgelegene Standort TGWW im Regenwasser die meisten nachgewiesenen Pflanzenschutzmittel aufwies, waren es in der Luft nur noch drei Pflanzenschutzmittel. Das Maximum an nachgewiesenen PSM in der Luft lag bei 17 am Standort Güttingen (TGGÜ). Demgegenüber wurden in den Regenwasserproben an den drei Standorten im Thurgau 32–35 verschiedene Wirkstoffe nachgewiesen.

Vergleicht man die berechnete Deposition von Regen und Luft (PSM auf PU-Schaum) zeigt sich, dass über den Regenpfad höhere Depositionen resultieren. Je näher ein Standort zu den Applikationsflächen liegt desto kleiner sind die Unterschiede zwischen Regen und Luftdeposition (siehe Abbildung 30). Allgemein scheinen Luftmessungen nahegelegene Quellen stärker zu erfassen als dies bei den Regenwasserproben der Fall ist. Mit dem Regen werden die PSM aus grösseren Entfernungen eingetragen, diese Belastungen werden mit den Luftmessungen nicht abgebildet.

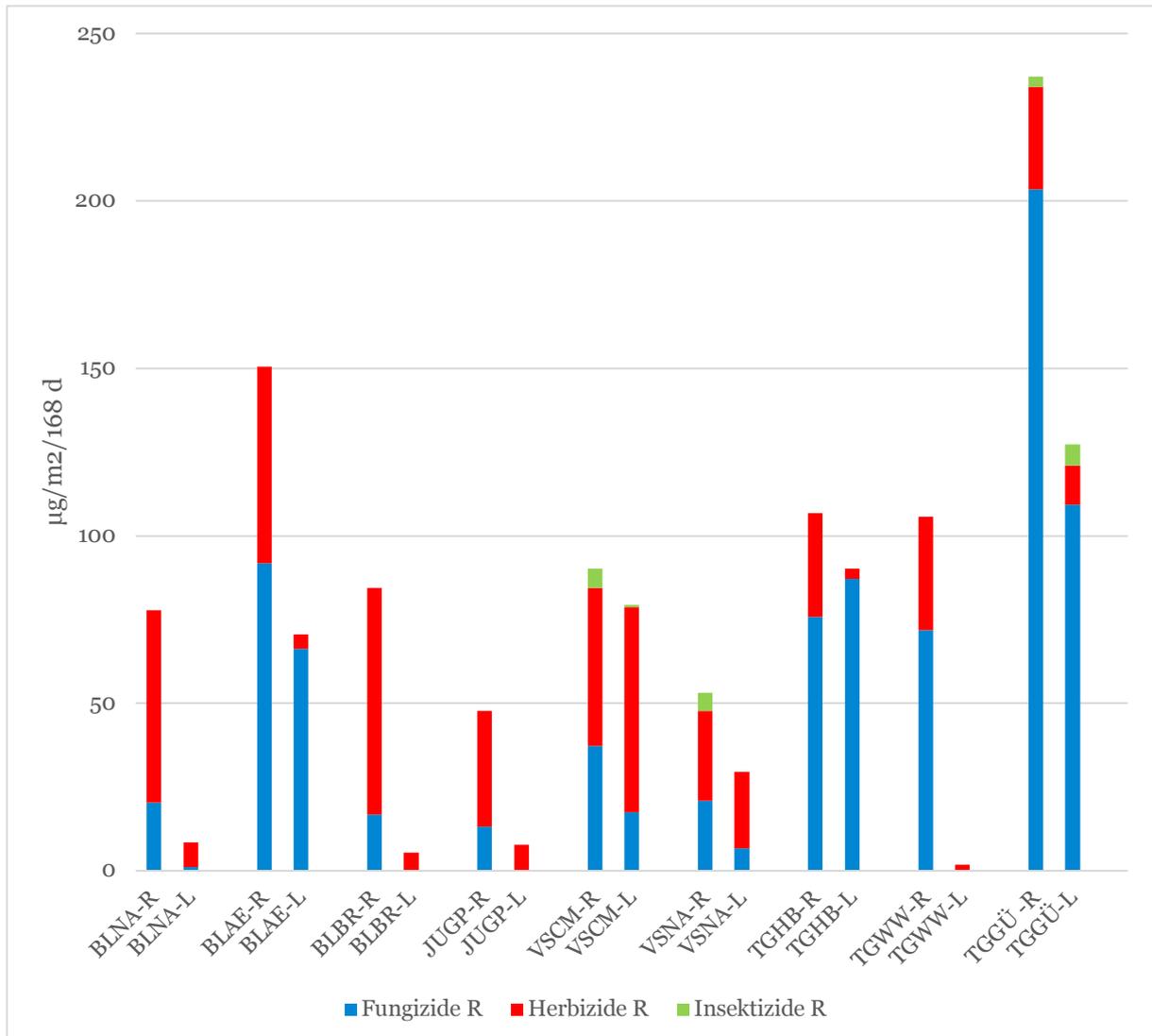


Abbildung 30: Berechnete Deposition via Regen und Luft über die gesamte Messperiode (R= Regen, L= Luft)

4.4 Ergebnisse Einzelstoffe

Neben der Frage nach den am häufigsten nachgewiesenen Einzelstoffen im Regen und in der Luft stellt sich die Frage, ob im Vergleich mit den Einsatzmengen und Dampfdrücken der einzelnen Stoffe Muster erkennbar sind.

Die zehn Pflanzenschutzmittel mit der grössten nachgewiesenen Pestizidbelastung, als Summe über alle ungekühlten Regenwasserproben und als Summe über alle vierwöchigen Luftproben, sind in den Tabellen 8 und 9 dargestellt.

Während die Anzahl nachgewiesener PSM und die Summen der Klassen, bezogen auf die Standorte, bereits in Kapitel 4.1 und 4.2 dargestellt wurden, werden in Tabelle 8 und 9 die maximalen und durchschnittlichen Konzentrationen pro Probe (Gesamtmenge aus allen Proben geteilt durch die Anzahl Proben mit positiven Nachweisen) dargestellt. Zusätzlich wurde die Anzahl Standorte (Total 9) und die Anzahl Proben (Total 66) angegeben, an denen das jeweilige PSM nachgewiesen werden konnte.

Neben dem Repellent DEET konnte das Herbizid Terbutylazin und sein Metabolit (Terbutylazin-desethyl) an allen Standorten im Regenwasser nachgewiesen werden. Von Terbutylazin wurde zwar ein grösserer maximaler Befund analysiert, jedoch wurde der Metabolit in einer grösseren Gesamtmenge und vor allem in beinahe dreimal so vielen Regenwasserproben nachgewiesen.

Dieses Verhältnis zwischen Terbutylazin und seinem Metaboliten verhält sich bei den Luftproben gerade umgekehrt. Terbutylazin wurde sowohl in grösseren Mengen als auch in mehreren Luftproben nachgewiesen. Je länger Terbutylazin sich in der Umwelt befindet desto kleiner wird das Verhältnis zu seinem Abbauprodukt Terbutylazin-desethyl. Ein hoher Anteil des Metaboliten deutet daher auf eine länger zurückliegende Applikation bzw. ein fernes Quellgebiet (LfU 2019) hin. Unklar ist, ob auch die Stabilität in den unterschiedlichen Sammelmedien oder unterschiedliche Aufnahmearten in den Luftproben das Verhältnis der beiden Stoffe beeinflusst.

Wie aus Abbildung 31 ersichtlich, wurden DEET, Terbutylazin-desethyl und Propamocarb in über 50 % der Regenproben aller Standorte (n=54) gefunden. Weitere 17 PSM wurden in mehr als einem Fünftel der Proben nachgewiesen.

Tabelle 8: Die zehn PSM mit der grössten nachgewiesenen Belastung als Summe über alle ungekühlten Regenwasserproben.

PSM	Klasse	Gesamtmenge aus allen Proben [ng]	Maximaler Befund [ng/Probe]	Durchschnitts- Wert pro Probe [ng/Probe]	In x Proben nachgewiesen (n=56)	Vorkommen an Standorten
Metolachlor	H	2'493	690	96	26	7
Fludioxonil	F	1'442	460	72	20	7
Cyprodinil	F	1'336	940	58	23	6
Terbuthylazin-desethyl	H	1'265	120	27	47	9
Pyrimethanil	F	1'263	910	79	16	7
DEET	R	1'106	350	20	55	9
Mandipropamid	F	1'009	380	67	15	6
Terbuthylazin	H	930	150	58	16	9
Prosulfocarb	H	664	160	60	11	7
Propiconazol	F	655	91	23	28	5

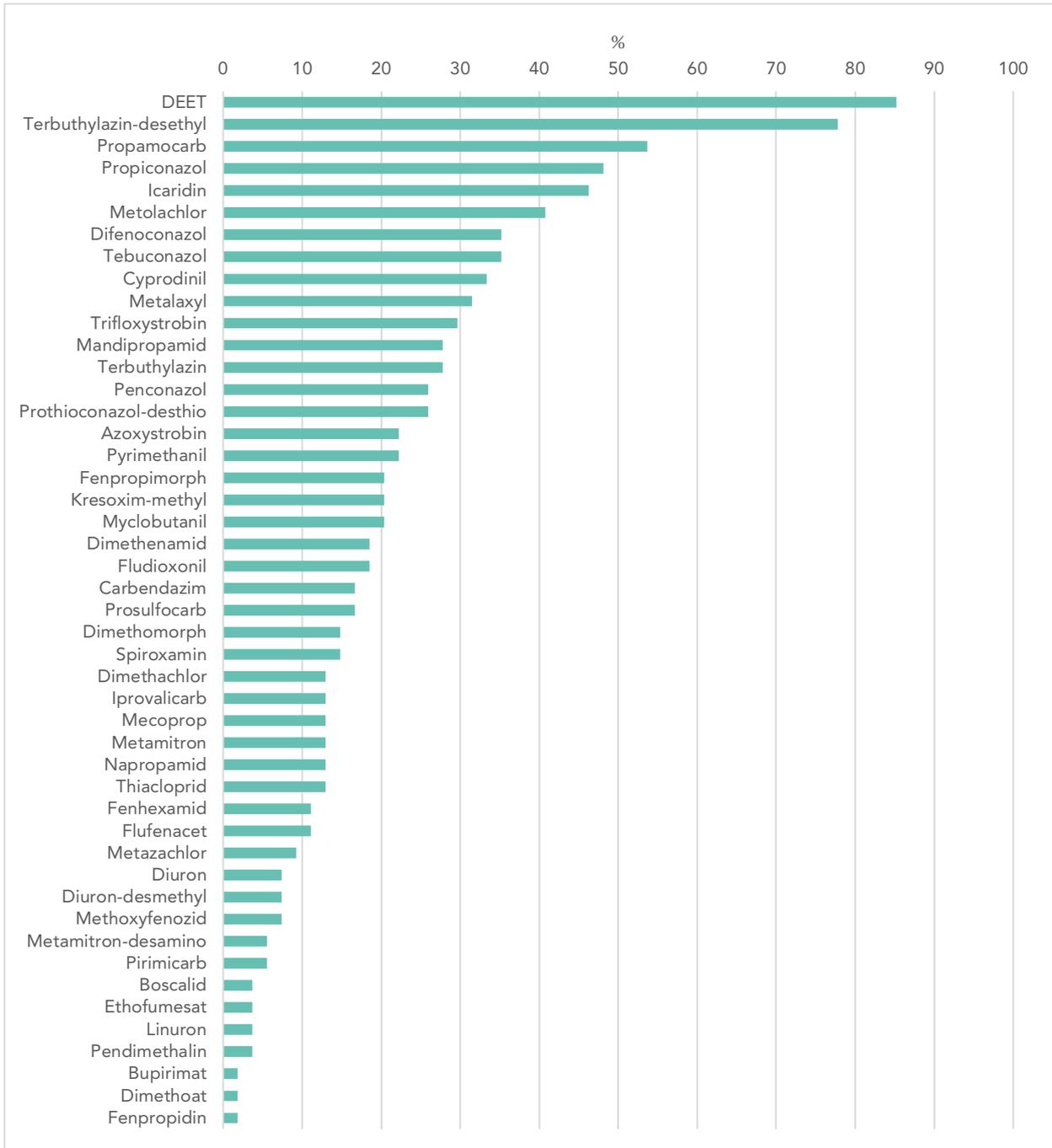


Abbildung 31: Häufigkeit einzelner PSM-Nachweise in den Regenproben aller Standorte

Tabelle 9: Die zehn PSM mit der grössten nachgewiesenen Belastung als Summe über alle vierwöchigen Luftproben.

PSM	Klasse	Gesamtmenge aus allen Proben [ng]	Maximaler Befund [ng/Probe]	Durchschnitts- Wert pro Probe [ng/Probe]	In x Proben nachgewiesen (N = 54)	Vorkommen an Standorten
Cyprodinil	F	4'241	>1'000 (3'000)*	303	14	5
Terbuthylazin	H	2'713	>1'000 (2'400)*	209	13	6
Metalaxyl	F	2'237	840	249	9	5
Pyrimethanil	F	2'144	>1'000 (3'200)*	238	9	5
DEET	R	1'842	410	48	38	9
Metolachlor	H	807	140	47	17	7
Fenhexamid	F	555	290	278	2	2
Fludioxonil	F	511	230	85	6	3
Diuron	H	406	280	102	4	2
Terbuthylazin-desethyl	H	344	160	57	6	4

In Abbildung 32 ist die Häufigkeit der Nachweise der einzelnen PSM in den Luftproben dargestellt. Nur das Repellent DEET wurde in mehr als der Hälfte der Vierwochenproben gefunden. Drei PSM wurden in mehr als einem Fünftel der Proben und weitere fünf in einem Zehntel der Proben nachgewiesen.

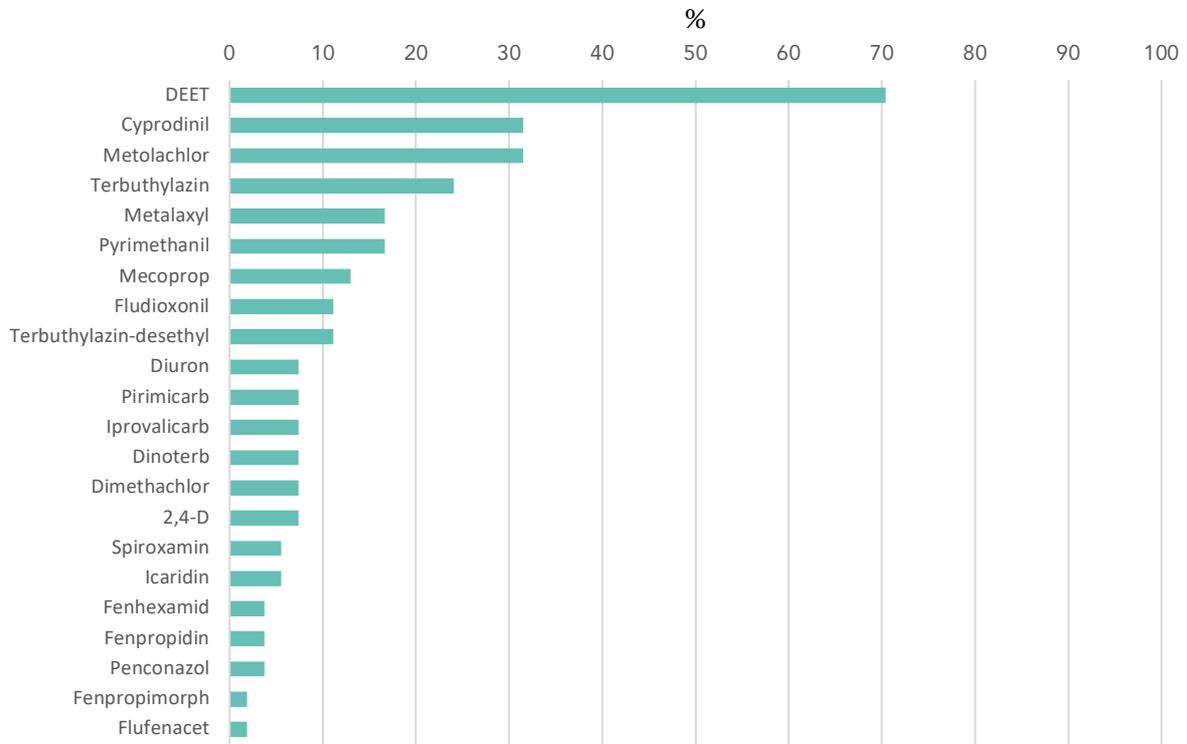


Abbildung 32: Häufigkeit einzelner PSM-Nachweise in den Luftproben aller Standorte

4.5 Ferntransporte

Die Belastung von PSM im Regenwasser kann aus regionalen und lokalen aber auch aus grossräumigeren Transport- und Auswaschprozessen stammen. Bei Ferntransporten würde das bedeuten, dass die in der Luft enthaltenen gasförmigen oder partikelgebundenen PSM sich zwischen Luft und Wasser verteilen. Durch den Transport der Wolken kann diese Aufnahme und Anreicherung auch über grössere Gebiete und längere Perioden erfolgen. Mit dem Regen werden dann die PSM auf den Oberflächen, insbesondere Boden, wieder deponiert.

Neben dieser Aufnahme über eine Luft-Wasser Verteilung können lokal vorhandene PSM in der Luft auch direkt von den Regentropfen ausgewaschen werden. Um diese lokalen und regionalen Belastungen von den PSM, welche mit den Wolken aus grösserer Distanz verfrachtet werden, zu unterscheiden, sollten sowohl Luft- wie auch Regenprobenahmen mit kurzen Intervallen, oder idealerweise auf Regenereignisse bezogen, erhoben werden.

Herbizide in der Regenprobe 21.4.–19.5.2020

In den Regenproben vom 21. April bis 19. Mai 2020 an den vier Standorten in der Nordwestschweiz (Basel-Landschaft und Jura) gibt es deutliche Belastungen der Herbizide Metolachlor, Dimethenamid und Terbutylazin, welche in diesen Proben ein ähnliches Muster aufweisen. Während der vier Wochen der Probenahme kam es zu verschiedenen Regenereignissen, welche an den Standorten zu ähnlich grossen Niederschlägen führten. Aus den Satellitenaufnahmen der einzelnen Regenereignisse wird deutlich, dass die Regenwolken aus westlicher und südwestlicher Richtung transportiert wurden.

In Abbildung 33 sind die Belastungen für die Regenwasserproben dieser Periode an den vier Standorten als Konzentration im Regenwasser dargestellt.

In der Luft wurde in der gleichen Periode Metolachlor in ähnlichen Verhältnissen an den vier Standorten gemessen. Vermutlich verflüchtigten sich nach dem Regeneintrag Metolachlor von den Oberflächen. Die Werte für Terbutylazin in der Luft lagen hingegen alle unter der Bestimmungsgrenze.

Metolachlor wurde im Regen in den höchsten Konzentrationen (100–570 ng/Liter) gemessen. In tieferen Konzentrationen d. h. unter 100 ng/Liter wurde auch Dimethenamid¹⁴ sowie Prosulfocarb Terbutylazin und sein Metabolit Terbutylazin-desethyl gemessen. Alle vier Herbizide werden im Ackerbau, insbesondere dem Anbau von Mais verwendet.

Die Ergebnisse mit zweiwöchiger Regen- und Luftprobenahmen an der Messstation BLNA und TGGÜ deuten darauf hin, dass die Belastung mit Metolachlor, Dimethenamid, Terbutylazin und sein Metabolit vor allem im Regen der Periode vom 5. Mai bis 19. Mai 2020 nachgewiesen wurde. Demgegenüber waren die gemessenen Belastungen von Prosulfocarb in der ersten zwei Wochen höher.

In der Schweiz werden diese vier PSM in grösseren Mengen eingesetzt. Die Verkaufsmengen (siehe Anhang A1) betragen 2019 für Metolachlor 22.5 t/a, Prosulfocarb 21.5 t/a, Dimethenamid 13.6 und für Terbutylazin 15.9 t/a.

In den Regenwasserproben in Schweden wurden diese vier Stoffe ebenfalls häufig d. h. in mehr als 25 % der untersuchten Regenproben gemessen (Kreuger et al. 2019). Interessant dabei ist, dass Terbutylazin in Schweden, trotz fehlender Zulassung, zusammen mit seinem Metaboliten Terbutylazin-desethyl zu den dritthöchsten Depositionen in Südschweden führt.

¹⁴ Mit der verwendeten Methode wurden alle Stereoisomeren von Dimethenamid erfasst. Eine Unterscheidung zwischen den nicht zugelassenen bzw. zugelassenen Isomeren (Dimethenamid-P) ist daher nicht möglich.

In der Untersuchung des LCSQA Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l’Air (2020), war in den Luftproben im Einflussbereich von Ackerbaugebieten in Frankreich, Prosulfocarb das am häufigsten gemessene PSM. Metolachlor und Dimethenamid wurden häufig an den Standorten nahe Acker- und Weinanbau gemessen. Terbutylazin war nicht Teil des Analysenprogramms des LCSQA.

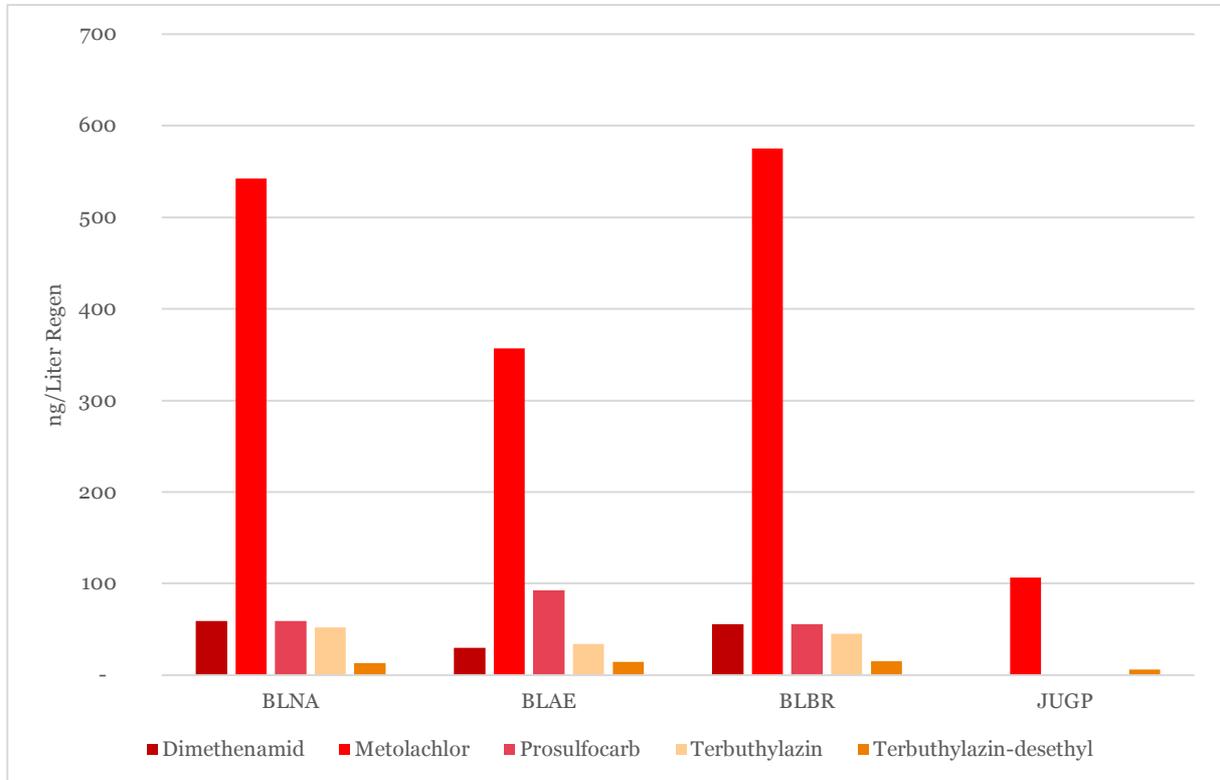


Abbildung 33: Konzentration ausgewählter PSM in ng/Liter – Regenereignis 21.4.–19.5.2020

Ein weiterer Hinweis für Ferntransporte könnten die gemessenen Belastungen mit dem Fungizid Propiconazol sein. Das Fungizid, welches in der EU vor allem für Getreide und Rübenanbau verwendet wird, wurde in sämtlichen Regenwasserproben in der Nordwestschweiz nachgewiesen. Der Verlauf der Stoffbelastungen an den Standorten zeigt ein ähnliches Muster (siehe Abbildung 34) – die stadtnahen Standorte BLNA und BLBR zeigen höhere Belastungen als die Landwirtschaftsnahen BLAE und JUGP. In den Proben aus dem Thurgau und Wallis war Propiconazol mit einer Ausnahme nicht nachweisbar.

In der Schweiz ist Propiconazol seit 2020 nicht mehr zugelassen, es darf aber noch bis 2022 verwendet werden. Die eingesetzten Mengen sind aber heute eher gering (2019: 0.9 t). Es stellt sich die Frage, inwieweit diese Belastungen im Regen durch Ferntransport zu erklären sind und inwiefern regionale oder lokale Einflüsse eine Rolle spielen.

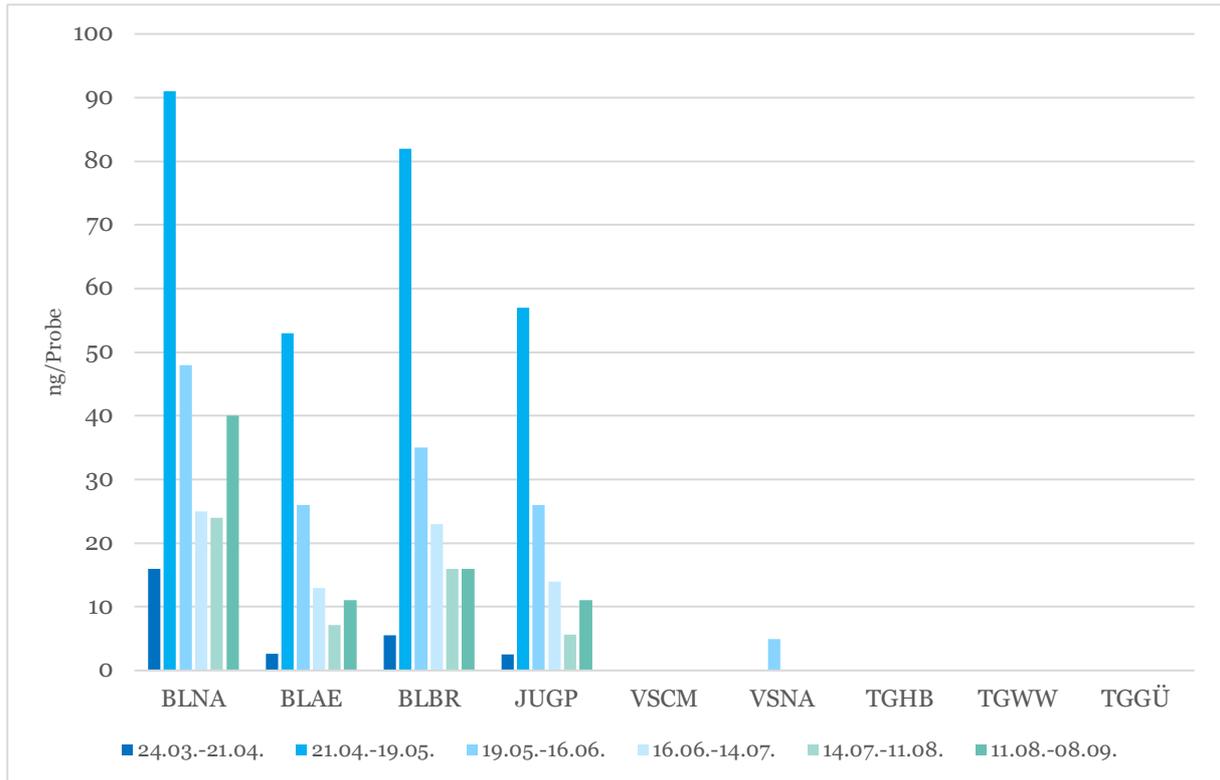


Abbildung 34: Konzentration Propiconazol im Regen (ng/Probe)

4.6 Ausbreitungsversuch

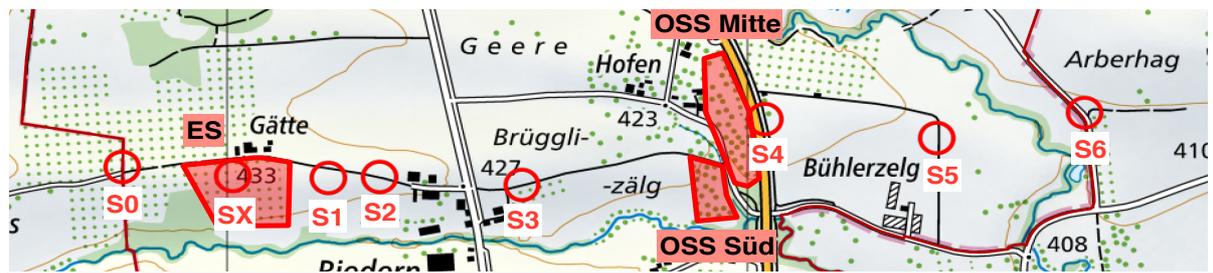
Die Ergebnisse der Messungen des Ausbreitungsversuches zeigen, dass die PSM-Belastungen erwartungsgemäss mit zunehmender Entfernung von den Applizierflächen zurückgehen (Abbildung 35). Die Messung beim Standort 0 zeigt, dass sowohl Captan als auch Kresoxym-Methyl nachgewiesen werden konnten. Vermutlich ist diese Belastung auf Turbulenzen und Diffusion zurückzuführen.

Nicht erklärbar ist der Befund von Methoxyfenozid, welcher am Standort X, d. h. mitten im ER-Feld gemessen wurde. Da dieser Stoff dort nicht eingesetzt und auch nicht in den benachbarten Standorten gemessen wurde, bleibt der Wert ein Rätsel.

Die gemessene Konzentration der Probe am Standort in der Pflanzung darf nicht als Applikationsmenge pro Oberfläche im Feld interpretiert werden, da der PU-Schaum im Sammler von der direkten Besprühung geschützt ist.

Interessant sind die Ergebnisse des Passivsammlers, welcher in der Pflanzung zwei Stunden nach Ende der Applikation für rund 2.5 Stunden exponiert wurde. Er zeigt, dass nach Applikationsende PSM in der Luft vorhanden sind. Da es unwahrscheinlich erscheint, dass im Feld noch Aerosole vorhanden waren, ist anzunehmen, dass die beiden gemessenen PSM, trotz tiefem Dampfdruck¹⁵, gasförmig vorlagen und auf dem PU-Schaum adsorbiert wurden.

	S 0	Im Feld (X)	S 1	S 2	S 3	S 4	S 5	S 6
Distanz zu ES -100	0		110	180	550	890	1'200	1'500
Distanz OSS						40	350	650



PSM	S 0 6:30-9:00	SX im Feld 6:30-12:00	S 1 6:30-9:40	S 2 6:30-10:00	S 3 6:30-10:10	S 4 6:30-11:10	S 5 6:30-11:00	S 6 6:30-11:05
Captan	333	2'900	371	293	71	193	55	50
Kresoxym-methyl	14	289	27	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Methoxy-fenozid	< 5	229	< 5	< 5	< 5	19	< 5	< 5

Abbildung 35: Probenahmeorte, Ergebnisse (ng/Probe) und Distanzen (in Meter ab Rand Applikationsfeld)

¹⁵ Captan: $4.2 \cdot 10^{-6}$ Pa (20 °C) ; . Kresoxymmethyl $2.3 \cdot 10^{-6}$ Pa (20 °C)

Für die beiden Passivsammler im Feld wurden die approximativen mittleren Luftkonzentrationen für die Zeit während und unmittelbar nach Applikation sowie für die Nachphase hochgerechnet. Die Aufnahme­rate der Tisch-Passivsammler ist stark windabhängig. Da während dem Versuch fast konstant ein schwacher Wind (≤ 2 km/h) herrschte, liegt der Berechnung eine eher tiefe Aufnahme­rate von 1–2 m³/Tag zugrunde (vergleiche Herkert et al. 2019).

So beträgt die durchschnittliche Konzentration während der Applikation im Feld 6–12 µg/m³ Captan. Nach der Applikation wurden im Mittel noch 1–2 µg/m³ Captan gemessen (Tabelle 10).

Tabelle 10: Gemessene und berechnete PSM-Konzentrationen am Standort Pflanzung.

PSM – Konzentration in Probe	ganze Dauer 06:30–12:00 (ng/Probe)	nach Applikation 09:30–12:00 (ng/Probe)
Captan	2'900	212
Kresoxym-methyl	289	15
Methoxyfenozid	229	< 5

PSM – berechnete Luft Konzentration	ganze Dauer 06:30–9:30 (ng/m³)	nach Abdrift 09:30–12:00 (ng/m³)
Captan	6'000–12'000	1'000–2'000
Kresoxym-methyl	630–1'300	70–140

Im Bereich der Applikationsfläche ES wurde eine 6 Meter hohe Windmessen­einrichtung installiert, um anschliessend eine einfache Ausbreitungsrechnung durchführen zu können. Leider funktionierte die Anlage nicht. Die Durchführung einer einfachen Ausbreitungsrechnung mit den Winddaten der nahegelegenen Meteostation Güttingen zeigte, dass die Windsituationen an den beiden Standorten während der Versuchszeit nicht vergleichbar waren.

Der Ausbreitungsversuch mit den Passivsammlern zeigt, dass es nach Applikationen in den Proben der grössten erfassten Abstände (600–700 Metern) noch deutliche Belastungen in der Luft nachgewiesen wurden. Unklar dabei ist, welche Anteile von Drift und Verflüchtigung kommen, da bei der langen Probenahmezeit beide Einflüsse erfasst wurden. Nicht auszuschliessen sind auch Einflüsse von weiteren Quellen aus der Region. Bei den Standorten östlich der OSS ist zu beachten, dass der Drift von Aerosolen durch die Applikation auf die Hochstamm­bäume etwas speziell ist, zumal die PSM bis mehrere Meter über Boden versprüht wurden. Damit können die Aerosole weiter verfrachtet werden bevor sie auf den Boden gelangen, bzw. infolge Verweildauer in der Luft dürfte sich ein höherer Anteil verflüchtigen.

Um die Frage des Anteils Verflüchtigung zu beantworten, hätte man an den Messstandorten, analog wie im Feld, zeitlich aufgelöste Probenahmen durchführen müssen.

5 Diskussion

5.1 Probenahmemethoden

5.1.1 Charakteristik Regensammler

Der verwendete Regen bzw. Bulksammler summiert neben dem Regen (nasse Deposition) auch die Partikel und Teilchen, welche auf die Trichteroberfläche gelangen und mit dem Regen in die Flaschen gespült werden. Bei der Aufstellung der Sammler wurde auf freie Anströmbarkeit und genügend Abstand zu nahegelegenen und höher stehenden Oberflächen geachtet. Damit sollte eine Kontamination mit Staubablagerungen aus benachbarten Oberflächen (Dächer, Bäume, etc.) verhindert werden.

Unklar ist der Anteil der trockenen Deposition. Dies dürfte insbesondere an Standorten, wo Bodenflächen ohne Vegetation bearbeitet werden und dem Wind exponiert sind, eine Rolle spielen.

5.1.2 Charakteristik Passivsammler

Die verwendeten Passivsammler (TISCH-TE200 PAS) werden seit Jahren für Monitoringprojekte mittelflüchtigen Verbindungen (PAH, PCB, Pflanzenschutzmittel) eingesetzt.

Inzwischen ist klar, dass die Windgeschwindigkeit der wesentliche Faktor für die Aufnahmerate dieser Passivsammlern ist. Gemäss Herkert et al. (2019) lagen für die verwendeten Passivsammler mit PU-Schaum die durchschnittlichen jährlichen Aufnahmeraten auf 88 % der Erdoberfläche in einen Bereich von 4 ± 2 m³/d für trichlorierte PCB. An Standorten mit wenig und sehr wenig Windgeschwindigkeiten lagen die abgeschätzten Aufnahmeraten bei < 3 m³/d (auf 8,7 % der Erdoberfläche), < 2 m³/d (5.4 %) und < 1 m³/d (1.3 %).

Basierend auf diesen Daten ist es sinnvoll, die Messwerte des Monitorings vom Pilotprojekt mit einer mittleren Aufnahmerate von 4 m³/d umzurechnen. Wir gehen davon aus, dass mit der Unsicherheit ± 50 % bzw. ± 2 m³/d einzelne Standorte oder Perioden mit mehr oder weniger Wind berücksichtigt sind. Für den Ausbreitungsversuch, bei dem eine geringe Windgeschwindigkeit herrschte, wurde eine eher tiefe Aufnahmerate von $1-2$ m³/d angenommen.

Bei den verwendeten TISCH-TE200 PAS sind die Sammeleffizienz und Sammelrate von den folgenden Faktoren abhängig:

1. Diffusion und Windströmung

Die Windgeschwindigkeit ist für die Aufnahmerate von Sammlern wie dem Tisch-Passivsammler wesentliche Einflussgrösse. Dies zeigen auch die deutlich geringeren Aufnahmeraten, welche bei Indoor-Messungen ermittelt wurden. Von der Windgeschwindigkeit abhängig sind auch die Depositionen von Aerosolen/Partikeln bzw. den darin enthaltenen Schadstoffen.

Im Vergleich der verschiedenen Luft-Passivsammler (Wania et al. 2020) zeigt sich deutlich, dass die Sammler, welche eine gute Windabschirmung und meist noch eine Begrenzung der Diffusionsstrecke (diffusive barrier) haben, stabilere und nicht vom Wind beeinflusste Aufnahmeraten haben. Aus den aufgenommenen Mengen können bei diesen Sammlern die Luftkonzentrationen genau umgerechnet werden. Der Nachteil dieser genaueren und stabilen Eigenschaften sind aber die meist tiefen Sammelraten.

2. Adsorption

Bei der grossen Anzahl der PSM, welche unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften haben, stellt sich die Frage wie gut bzw. wie unterschiedlich die Adsorption dieser Stoffe auf den PU-Schaum erfolgt. Während es für die mittelflüchtigen chlororganischen Verbindungen (PCB, DDT, Lindan etc.) grosse Erfahrung und belastbare Untersuchungen zu Adsorptionsverhalten der Stoffe bzw. Adsorptionskapazität von PU gibt, ist der Wissenstand bei modernen PSM eher bescheiden. Dies gilt für aktive wie auch passive Messungen. Wir wissen also nicht, wie sich die gemessenen PSM-Konzentrationen auf dem Schaum zu den tatsächlichen Luftkonzentrationen verhält.

3. Abbau und Desorption

Eine weitere Einflussgrösse zeigt sich bei längerer Expositionszeit, welche bei weniger stabilen Verbindungen zum Abbau führt – die Einwirkung von Ozon und weiteren reaktiven Luftfremdstoffen verstärkt den Abbau. Solche Verluste wurde in verschiedenen Vergleichsmessungen mit unterschiedlicher Sammeldauer festgestellt. Des weiteren ist anzunehmen, dass bei höheren Temperaturen und bei flüchtigeren Verbindungen eine Desorption erfolgen kann. Ob dies bei den im Pilotversuch untersuchten PSM eine relevante Rolle spielt ist nicht dokumentiert, aber infolge der tiefen Dampfdrücke dieser Verbindungen eher unwahrscheinlich.

Ideal wäre es, wenn ein Passivsammler verwendet würde, bei welchem der Luftaustausch nur über Diffusion erfolgt. In Wania et al. (2020) sind einzelne solcher Sammler aufgeführt, welche jedoch kommerziell nicht erhältlich sind. Am interessantesten erscheint der Sammler PAS-GP III von Tao et al. (2009), welcher offenbar primär auf Diffusion beruht, windtolerant ist und dennoch eine hohe Aufnahmezeit von 0.4 m³/d aufweist.

5.2 Vergleich mit aktuelleren PSM-Messungen in Europa

In den letzten Jahren wurden in Europa verschiedene Projekte zur Erfassung von PSM in der Luft, in Regen und in biologischen Materialien durchgeführt. Während der Planungs- und Realisierungsphase des vorliegenden Pilotprojektes (2019/20), wurden die Ergebnisse einer Reihe von wichtigen Untersuchungen publiziert. Im Folgenden werden die wichtigsten aktuellen und publizierten Untersuchungen vorgestellt und mit den Ergebnissen des Pilotprojektes verglichen.

Grundsätzlich gilt es bei den Luftmessungen von PSM zu unterscheiden, ob die Probenahmen mit Passivsammlern oder mit aktiver Probenahme durchgeführt wurden. Die für PSM verwendeten Passivsammler aller Untersuchungen lassen aufgrund ihrer Charakteristiken (siehe Kap. 5.1.2) keine genügend genauen Umrechnung auf die Luftkonzentration zu. Daher sind bei diesen Untersuchungen die Belastungen in der Regel als ng/Probe/Sammeldauer angegeben.

Im Gegensatz zu Luftmessungen gibt es leider relativ wenig Untersuchungen von PSM im Regen. Interessant ist, dass bereits 1997 in der Schweiz Untersuchungen von einzelnen PSM im Regen durchgeführt wurden (Bucheli 1997, Bucheli et al. 1998). Da damals ein anderer PSM-Mix, unter anderem das heute verbotene Atrazin, eingesetzt wurden, sind detaillierte Vergleiche wenig sinnvoll. Die Konzentrationen im Regen lagen jedoch in einer ähnlichen Grössenordnung wie im hier vorgestellten Pilotprojekt.

Studie Vinschgau 2018

Mit dem Ziel, Abdrift und Ferntransport von Pestiziden zu untersuchen, führte das Umweltinstitut München e.V. in Zusammenarbeit mit dem Bremer Labor für Rückstandsanalytik und TIEM, Integrierte Umweltüberwachung, vom Februar bis August 2018 an vier Standorten im Vinschgau Messungen durch (Umweltinstitut 2019). Die Ergebnisse wurden 2019 veröffentlicht. Für die Messungen wurden analog dem vorliegenden Projekt, mit Tisch-TE200 PAS mit aufgereinigten PU-Schäumen von Tisch verwendet. Die Probenahmen wurden doppelt mit einer Expositionszeit von drei Wochen ausgeführt. Untersucht wurden insgesamt 29 unterschiedliche Pestizide, von denen 20 in den Luftproben nachgewiesen werden konnten.

Die Ergebnisse zeigten, dass die Pestizide nicht nur im Nahbereich der behandelten Kulturen festgestellt wurden, sondern es auch zu Transporten über grössere Distanzen kommt. Dies galt auch für Stoffe, welche aufgrund der Zulassung als nicht flüchtig eingeschätzt wurden. An den Standorten, welche in unmittelbarer Nähe der konventionellen Obstplantagen lagen, wurden die höchsten Werte gemessen. Die Fungizide Fluazinam, Captan, Dithianon und das Insektizid Phosmet zeigten an allen vier Standorten die höchsten Konzentrationen in den Luftproben. Diese Stoffe (ausser Captan beim Ausbreitungsversuch) wurden im Pilotprojekt nicht gemessen, werden aber in der Schweiz im Obst- und Weinbau ebenfalls in beträchtlichen Mengen eingesetzt.

In Tabelle 11 sind die Belastungen von drei Fungiziden und einem Insektizid, welche in den Messprogrammen beider Studien enthalten waren und auch nachgewiesen wurden, für die vergleichbaren Standorte nahe an Obst/Weinbau-Kulturen, aufgeführt. Als Konzentrationsangabe wurde die Summe der gemessenen Konzentrationen über jeweils 24 Wochen Messkampagne (Vinschgau 16.3.–31.8.2018; Pilotversuch 23.3–8.9.2020) angegeben.

Insgesamt scheinen die gemessenen Belastungen dieser vier PSM an ähnlichen Standorten nicht in komplett unterschiedlichen Grössenordnungen zu liegen. Die Summen der drei Fungizide sind am Obst/-Beerenbaustandorte Güttingen höher und am Weinbaustandort Aesch etwa gleich wie an den beiden stark belasteten Vinschgau-Standorten.

Es zeigt sich aber, dass es infolge der grossen Vielfalt an Wirkstoffen sinnvoll wäre, für einen Vergleich ähnliche Analyseprogramme d. h. die gleichen Stoffe zu erfassen. Damit wäre auch ein besserer Vergleich der einzelnen Klassen (Herbizide, Fungizide, Insektizide) möglich.

Tabelle 11: Vergleich von belasteten Standorten, als Summe ganze Messperiode 24 Wochen (ng/Standort)

PSM	Klasse	Vinschgau Kräuterschlössli	Vinschgau Bio-Plantage	GTGÜ	BLAE	TGHB	VSCM
Cyprodinil	F	270	451	1'994	860	23	23
Penconazol	F	601	945	72	0	50	50
Pyrimethanil	F	250	325	1'160	926	23	15
Pirimicarb	I	34	95	226	< 10	< 10	32

Studie Münstertal, Kanton Graubünden 2019

Basierend auf der Vinschgau Studie wurde das Umweltinstitut München durch das Amt für Natur und Umwelt des Kantons Graubünden und dem Naturpark Biosfera Val Müstair beauftragt, vergleichbare Messungen an drei Standorten im benachbarten Münstertal durchzuführen. Die Messungen sollten zeigen, welche Grundbelastung im Tal vorhanden ist und ob Verfrachtungen aus dem benachbarten Vinschgau vorhanden sind.

Die Messungen wurden von April bis November 2019 durchgeführt und vom Amt für Natur und Umwelt (ANU 2020) veröffentlicht. Von den 29 untersuchten Pestiziden wurden 10 Stoffe an der Landesgrenze, 7 in Müstair und 3 in Valchava nachgewiesen. Captan, Phosmet und Fluazinam wurden in den höchsten Konzentrationen und an allen drei Standorten gemessen, wobei die Konzentrationen mit zunehmender Distanz zur Landesgrenze abnahmen. Pendimethalin, Prosulfocarb und Penconazol wurden nur an den Standorten in Müstair und an der Landesgrenze gemessen, wobei für die beiden Herbizide Pendimethalin und Prosulfocarb auch eine lokale Quelle im Münstertal ausgemacht werden konnte. Vier Pestizide konnten nur an der Landesgrenze nachgewiesen werden. Die Angabe der gemessenen Belastungen im Bericht erfolgte in ng/Probe (bei 21 Tage Exposition).

Penconazol und Pyrimethanil sind die einzigen PSM, welche im Münstertal nachgewiesen wurden und auch im Messumfang der Pilotstudie enthalten sind. Dabei konnte lediglich einmal Penconazol in geringen Konzentrationen (< 20 ng/Probe) nach der Grenze, am Standort Müstair, noch nachgewiesen werden.

Studie Deutschland, 2019, TIEM

Ebenfalls im Jahr 2019 wurde von TIEM eine umfangreiche Untersuchung der Pestizidbelastung in ganz Deutschland durchgeführt (Hofmann et al. 2020). Die Studie beinhaltete neben Luftmessungen auch die Erfassung der Belastung mittels Rindenmonitoring und Rückstandsanalysen von Bienenbrot und Luftfiltern aus Belüftungsanlagen.

Bei den Luftmessungen wurden anstelle der bisher in Vinschgau und Graubünden eingesetzten Tisch TE-200 PAS ein weiterentwickelter Sammler, den TE-PAS-DD, welcher neben den PU-Schäumen auch direkt anströmbare Polyesterfilter beinhaltet. Mit diesen Filtertyp im Passivsammler konnten vermehrt auch partikulär gebundene Pestizide, insbesondere Glyphosat, gesammelt und analysiert werden. An 49 in ganz Deutschland verteilten Standorten wurden die Luftprobenahmen durchgeführt. Die Sammeldauer der einzelnen Passivsammler-Proben lag bei 1 bis 6 Monaten.

Mit dem Pilotprojekt vergleichbare Daten sind wenige enthalten. Für fünf ausgewählte PSM wurden die Messwerte aus der Studie mit den Werten der Pilotstudie verglichen. Dabei wurden Messwerte der beiden Studien (ng/Probe/ ganze Messperiode) auf eine mittlere Wochenkonzentration umgerechnet. Die maximale mittlere Wochenkonzentration aller Standorte aus beiden Studien sind in Tabelle 12 für die 5 ausgewählten PSM gegenübergestellt. Die Anzahl der Standorte an welchem die PSM nachgewiesen wurden sind ebenfalls in der Tabelle enthalten.

Im Vergleich der stark belasteten Standorte liegen die maximalen Konzentrationen von 4 der betrachteten 5 PSM in der Pilotstudie höher als Deutschland.

Während Terbutylazin und Metolachlor an den meisten Standorten gemessen wurden, waren die Nachweise für Pyrimethanil und Cyprodinil im Pilotversuch deutlich höher als an den deutschen Standorten.

Weitere PSM können trotz ähnlicher Methodik leider nicht verglichen werden, wobei interessant ist, dass es der deutschen Untersuchung gelungen ist, trotz der sehr langen Probenahmedauer der Passivsammler, eine grössere Anzahl von PSM in den PU-Schäumen zu analysieren. Es stellt sich dabei die Frage, wie die Quantifizierung, trotz der im Pilotversuch festgestellten Matrixeffekte, möglich war. Leider sind in Hofmann et al. 2020 keine genaueren analytischen Informationen enthalten.

Tabelle 12: Vergleich der maximalen Standortbelastung (ng/Woche) und Anzahl Standorte mit Nachweisen

	D Maxima (ng/W)	n von 49 Standorten	CH Maxima (ng/W)	n von 9 Standorte
Cyprodinil	1.4	1	83.1 (TGGÜ)	5
Terbuthylazin	43.1	44	68.8 (VSCM)	6
Pyrimethanil	5.0	2	48.3 (TGGÜ)	6
Metolachlor	77.8	47	10.0 (BLNA)	7
Fenhexamid	0.8	1	10.7 (BLAE)	2

Studie Schweiz 2019, Greenpeace

Greenpeace (2020) führte von Mai bis November 2019 an vier Standorten in der Schweiz ebenfalls Pestizidmessungen in der Luft durch. Als Standorte wurden biologisch bewirtschaftete Betriebe in unterschiedlichen Gegenden ausgewählt. Je ein Standort lag im Wallis mit Obst- und Weinbau, in der Nordwestschweiz mit Ackerbau, Mittelland mit Ackerbau und in der Ostschweiz mit Obstbau. Die Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit dem Umweltinstitut München und dem Analyselabor für Rückstandsanalytik Bremen durchgeführt. Die Probenahme entspricht methodisch der Untersuchung von 2019 in Deutschland (Hofmann et al. 2020). Die Sammelzeit der Passivsammler lag bei 3 Monaten (!). Insgesamt umfasste das Analyseprogramm 213 unterschiedliche Stoffe, gefunden wurden in den Proben aber je nach Standorten nur 7–14 unterschiedliche Wirkstoffe. Dies ist auch im Vergleich zu den methodisch gleich durchgeführten Untersuchung aus Deutschland wenig, wurden doch dort in über zwei Dritteln der Proben mehr als 14 Wirkstoffe nachgewiesen.

Die Erfahrungen der Pilotstudie mit der Expositionsdauer (2 vs. 4 Wochen) lassen vermuten, dass infolge der langen Sammelzeit von 3 Monaten, einzelne PSM infolge Matrixeffekten nicht mehr gemessen werden konnten. Die PSM-Messwerte an den vier Standorten der Greenpeace Studie liegen für die vergleichbaren Stoffe Terbuthylazin, Cyprodinil und Metolachlor etwa in der gleichen Grössenordnung wie die Messwerte der Pilotstudie.

Die unterschiedlichen Sammelzeiten bzw. die unterschiedlichen Auflösungen lassen aber genauere quantitative Vergleiche nicht zu. Zudem sind die Daten der einzelnen Proben ebenfalls nicht zugänglich.

Studie Bayern

Die Landesanstalt für Umwelt in Bayern betreibt seit 1987 Untersuchungen von Pflanzenschutzmitteln (LfU 2018). Über die Jahre haben sich Probenahme und analytische Methoden wie auch die Untersuchungsprogramme gewandelt. Aktuellere Ergebnisse ausgesuchter Herbizide, dieser jeweils vom März bis November dauernden Messkampagnen, wurden für zwei unterschiedlich belastete Standorte veröffentlicht (LfU 2019). Verglichen werden der von intensivem Ackerbau (Mais, Gerste und Weizen) umgebene Standort Eining mit der 200 km entfernten, landwirtschaftsfernen Messstelle Weibersbrunn, die primär von Wald (Umkreis 3 km: 95 % Waldfläche) umgeben ist.

Die Ergebnisse zeigen für den landwirtschaftsnahen Standort deutlich höhere Depositionsraten, die Unterschiede in den Jahresmittelwerten (2011–2017) sind hingegen an beiden Standorten gross und werden auf die Witterung und variierende PSM-Anwendungen zurückgeführt.

In Tabelle 13 sind die aus LfU (2019) entnommen mittleren Depositionsraten der beiden bayrischen Standorten, mit ausgewählten Standorten der Pilotstudie gegenübergestellt. Während die summierte Belastung am landwirtschaftsfernen Standort Weibersbrunn in der gleichen Grössenordnung liegt, ist wie an den beiden Trockenwiesenstandorten TGWW und BLBR die Belastung in Eining deutlich höher. Dort dominiert eine hohe Terbutylazinbelastung, welche im Gegensatz zu den anderen Standorten tiefen Konzentrationen des Metaboliten, Terbutylazin-desethyl, gegenübersteht. Gemäss LfU deutet dies auf räumlich/zeitlich nahe Quellen.

Vor dem Hintergrund der nahen, intensiven Ackerbaubewirtschaftung und den damit verbundenen Emissionen von belastetem Staub sind die höheren Werte an der Messstelle Eining plausibel.

Zu beachten ist, dass die Messperiode in Bayern rund 6 Wochen länger ist und die Herbizidapplikationen, insbesondere Pendimethalin und Prosulfocarb, für Wintergetreide im Oktober/November miterfasst.

Tabelle 13: Vergleich der Mittelwerte Depositionen Bayern und ausgewählte Standorte Pilotprojekt (ng/m²/d)

PSM	Eining Bayern	Weibersbrunn	BLNA	BLBR	TGWW
Pendimethalin	25	40	19	31	-
Prosulfocarb	80	60	22	23	54
Terbutylazin	100	10	16	26	37
Terbutylazin desethyl	10	10	26	30	43

Studie Belgien

Eine grössere und aufwändige Untersuchung zur Verfrachtung von PSM, während und nach der Applikation, wurde in Belgien durchgeführt (Ruthy et al. 2019). Zwischen Mai und September wurden auf drei Kulturen (Mais, Weizen, Kartoffeln) insgesamt sieben PSM-Applikationen messtechnisch begleitet. Die Probenahmen erfolgten mit horizontal und vertikal ausgelegten Filterpapieren sowie aktiven Luftprobenahmen mit Pumpe (4 m³/h) und Probenahmeeinheiten mit verschiedenen Medien (Quarzfilter/PUF/Amberlite XAD2).

In 1, 10, 25 und 50 Meter Abstand vom Feld wurden unterschiedliche Probenahmeintervalle (2 h, 12 h, 24 h, 48 h) nach Applikation durchgeführt. Der Effekt von Netzen an den Feldrändern zur Minimierung der PSM-Verfrachtung wurde ebenfalls im Versuch untersucht.

Die Messwerte der aktiven Probenahmen zeigten, dass die Konzentrationen einzelner PSM wie Pendimethalin, Terbutylazin, Cymoxanil, zuerst sanken und danach, in den Proben nach 12, 24 und 48 Stunden, wieder anstiegen. Aufgrund der relativen Nähe zwischen Feld und Probenahmeorte (6, 60 Meter) könnte dieser Anstieg auf das Verdampfen der PSM auf den Oberflächen zurückzuführen sein. Dies ist bei den eher tiefen Dampfdrücken der eingesetzten PSM (10⁻³ bis 10⁻⁴ Pa) wahrscheinlich.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind quantitativ schwierig zu vergleichen mit den Ergebnissen der Pilotstudie bzw. des Ausbreitungsversuches. Die nachgewiesenen Verflüchtigungen nach Applikation und Drift stimmen mit den Erkenntnissen der Pilotstudie, insbesondere mit dem Ausbreitungsversuch in Roggwil überein.

Studie Frankreich

Mittels Immissionsmessungen in der Luft wurden an verschiedenen Standorten im französischen Mutterland sowie in überseeischen Provinzen die mittel- bis schwerflüchtigen sowie die an einatembaren Partikeln (PM₁₀) gebundenen PSM gemessen (LCSQA 2020). Für die Probenahmen der Luft wurden zwei unterschiedliche aktive Probenahmen (Low Volume und High Volume Sampler) verwendet. Die Proben wurden auf 90 PSM analysiert. Mit den rund 100'000 Einzelmesswerten dürfte die Studie die umfangreichste PSM-Studie sein.

Die Messkampagne dauerte vom Juni 2018 bis Juni 2019 und umfasste 45 Standorte im französischen Mutterland. Die Standorte wurden entsprechend den Einflussgrössen in der Umgebung charakterisiert. Eine Beeinflussung von Ackerbau war bei 12, von Weinbau bei 9, Obstbau 7, Gemüseanbau bei 4, Tierhaltung bei 3 Standorten wahrscheinlich. Zudem wurden 12 Standorte ohne landwirtschaftliche Beeinflussung untersucht.

Dass bei einzelnen PSM insbesondere Herbizide wie Prosulfocarb, Triallate etc. auch im Winter d. h. von Oktober bis Dezember ebenfalls sehr hohe Konzentrationen in der Luft gemessen wurden, entspricht nicht den Erwartungen. Solch hohe Spitzenbelastungen im Herbst/Winter wurden primär an Standorten mit Ackerbau-Einflüssen und auch an Standorten ohne spezifische Einflüsse (Städte) gefunden. Der Grund für diese Belastungen dürfte daran liegen, dass gewisse im Herbst ausgesäte Getreidekulturen bis in den Dezember hinein mit Herbiziden behandelt werden. Standorte, welche nahe an anderen Kulturen liegen, zeigten keine solchen Spitzenbelastungen in der kalten Jahreszeit.

Für die drei PSM mit den höchsten Belastungen liegen die Jahresmittelwerte über alle Standorte im Bereich von 0.5–2 ng/m³. An der Spitze steht Prosulfocarb (2 ng/m³), gefolgt von Folpet (1 ng/m³) und Pendimethalin (0.6 ng/m³). Der Hauptverursacher der Belastungen dieser drei Herbizide dürfte beim Ackerbau liegen. Gemäss den Untersuchungen dominieren zwei Belastungsspitzen (Oktober–Dezember und April–Juni) aus diesen Kulturen, auch die Belastungen selbst, an einzelnen städtischen Standorten in Ackerbauregionen.

Die drei Herbizide mit den höchsten Belastungen konnten in den Luftproben des Pilotprojektes aus methodischen Gründen nicht gemessen werden bzw. war im Fall von Folpet im Analysenprogramm nicht enthalten. Die drei Herbizide werden in der Schweiz ebenfalls in grossem Stil eingesetzt (2019: Folpet 81 t/a, Pendimethalin 24 t/a, Prosulfocarb 21 t/a).

In Tabelle 14 sind für die Messwerte der PSM welche in Frankreich und im Pilotprojekt gemessen wurden, als Vergleich gegenübergestellt.

Tabelle 14: Vergleich approx. Jahresmittel Frankreich vs. 24 Wochenmittel Pilotstudie (ng/m³)

PSM	Klasse	Frankreich	TGGÜ	VSCM	TGHB	BLNA	BLAE
Cyprodinil	F	0.02–0.05	6.0	0.035	3.7	-	1.28
Fenpropidin	F	0.1–0.2	-	0.36	0.04	-	-
Metolachlor	H	0.05–0.1	0.23	-	0.045	0.36	0.19
Pyrimethanil	F	0.1–0.2	5.0	0.02	0.035	-	1.38

Untersuchungen Schweden (Kreuger et al. (2019))

Schweden hat bereits 2002 mit einem Pestizid-Monitoring-Programm begonnen (Kreuger et al. 2019). An drei ländlichen Hintergrund-Standorten, welche von Wald umsäumt sind, werden zwischen April und Oktober Regen- und Luftprobenahmen durchgeführt. Die Regenprobenahme erfolgt ereignisorientiert und gekühlt, die aktive Luftprobenahme erfolgt in Sammelintervallen auf Probenahmeeeinheiten (PUF/XAD/PUF). Insgesamt werden pro Saison rund 15 Regen- bzw. Luftproben erhoben und auf 100–140 Pestizide untersucht.

Für den Standort Vavihill in Südschweden sind die durchschnittlichen jährlichen Depositionen über die Messjahre 2012–2015 dargestellt. Am höchsten sind die Deposition von Prosulfocarb, Prothiocaonazolesthion und Terbutylazin-desethyl sowie in ähnlicher Konzentration Terbutylazin. Obwohl Terbutylazin in Schweden nicht zugelassen ist, wurde es als Summe mit seinem Metaboliten als drittgrösste Deposition nachgewiesen.

In der Periode April 2017 bis März 2018 wurden monatliche Luftprobenahmen durchgeführt, welche zeigten, dass von einzelnen PSM wie zum Beispiel Prosulfocarb, Propyzamid, Chlorpyrifos, in den Wintermonaten höhere Konzentrationen gemessen wurden als während der warmen Jahreszeit.

In Tabelle 15 sind die Depositionen von Vavihill (Kreuger et al. 2019) für diese vier PSM zusammen mit Metolachlor und Propiconazol gegenüber ausgewählten Standorten des Pilotprojektes aufgeführt. Die Messperioden waren gleich lang, in Schweden begannen sie jedoch einen Monat später. Im Gegensatz zum schwedischen Standort wo Prosulfocarb die höchsten Depositionen im Regen zeigte, wurden in der Schweiz für die Herbizide Metolachlor, Terbutylazin und sein Metabolit höhere Belastungen gemessen. Ein quantitativer Vergleich über die Anwendungsgruppen ist nicht möglich, zumal nicht klar ist, ob die gemessenen PSM repräsentativ sind.

Tabelle 15: Vergleich der Depositionen ($\mu\text{g}/\text{m}^2$) ausgewählter PSM in Schweden (Vavihill) und Pilotstudie CH in $\mu\text{g}/\text{m}^2$ (jeweils über ganze Messperiode)

PSM	Klasse	Vavihill	TGGÜ	TGWW	VSCM	BLNA	BLBR
Prosulfocarb	H	90	4	9	0.6	4	4
Prothiacaonazole-desthion	F	11	4	3	2	2	2
Terbuthylazin-desethyl*	H	6	10	7	14	4	5
Terbuthylazin*	H	4	6	6	11	4	4
Metolachlor*	H	1	5	5	0	38	43
Propiconazol	F	1	0	0	0	14	10

*in Schweden nicht zugelassene PSM

6 Humantoxikologische Betrachtung

Die lufthygienische Dokumentationsstelle LUDOK am Schweizerischen Tropen- und Public Health (Swiss TPH) wurde vom Bundesamt für Umwelt beauftragt, die gesundheitlichen Relevanz der PSM-Belastung in der Luft zu beurteilen. Aus Kapazitätsgründen wurden die unten aufgeführten elf Substanzen mit den höchsten Konzentrationen beurteilt. Für das vorliegende Kapitel wurde die Zusammenfassung dieser Studie mit dem Titel «Gesundheitliche Beurteilung der Belastung mit Pflanzenschutzmitteln in der Aussenluft 2020» (Kutlar Joss M. et al. 2021) ohne Bearbeitung übernommen.

Vorgehen

Es wurden in einem ersten Schritt relevante toxikologische Daten zusammengetragen und mit den in der Aussenluft ermittelten Konzentrationen verglichen. Die toxikologischen Vergleichsdaten wurden kritisch hinterfragt und etwaige Sicherheitsfaktoren diskutiert. In einem weiteren Schritt wurden Erkenntnisse aus arbeitsmedizinischen und epidemiologischen Studien zusammengetragen, um gesundheitliche Wirkungen, die evtl. weniger in toxikologischen Daten wiedergegeben werden können, zu erfassen. Es wurden auch ökotoxikologische Daten gesammelt, die in die Beurteilung nicht einfließen, da der Fokus auf der gesundheitlichen Relevanz für den Menschen lag. Zur Ergänzung der Erkenntnisse aus der Toxikologie wurden epidemiologische Studien zusammengetragen, welche die Auswirkungen der PSM-Belastung in der Umwelt in der Allgemeinbevölkerung oder bestimmten Gruppen untersuchten und Hinweise zu realen Belastungssituationen, -gemischen und Langzeiteffekten liefern können.

Ergebnisse der Messungen

Mit Passivsammlern wurden die PSM auf PU-Schäumen an den Standorten über einen Messzeitraum von 28 Tagen beprobt. Aus den gemessenen Konzentrationen pro Probe wurden Luftkonzentrationen berechnet (Tagesmittel und möglicher Tagesspitzenwert). Informationen zu Methodik und Ergebnissen finden sich im Messbericht. Dabei kann sich die Endkonzentration in den Proben je nach Anzahl Anwendungen, Resuspension oder Verdampfung über 28 Tage aufgebaut haben oder im schlechtesten Fall einer einmaligen Spitzenbelastung an einem Tag entsprechen. Daher wurde für die toxikologische Beurteilung als worst case Szenario eine einmalige Spitzenbelastung von einem Tag berechnet d.h. eine Konzentration welche 28-fach über dem Mittelwert über 28 Tage liegt.

Unter den Herbiziden wiesen Terbutylazin und sein zusätzlich beurteiltes Abbauprodukt Terbutylazindesethyl, Diuron und (S-)Metolachlor die höchsten Konzentrationen auf. Im März wurde im Wallis für Terbutylazin ein einmaliger Höchstwert von 21 ng/m³ (Mittel über 28 Tage) gemessen. Bei den Fungiziden wurden Pyrimethanil, Cyprodinil, Metalaxyl(-M), Fenhexamid, Fenpropidin, Fludioxonil in höheren Konzentrationen gemessen. Die gemessenen Belastungen unterschieden sich je nach Standort und Messzeitpunkt um einen Faktor 10 bis 100. Mit Ausnahme des Insektenabwehrmittel Diethyltoluamid (DEET), einem weit verbreiteten Repellent gegen Mücken und Zecken, welches an allen Standorten nachgewiesen wurde, beeinflussten der Standort, die Kulturen und die Jahreszeit die Anwendung und somit die lokale Belastung mit PSM. Die Standorte im Wallis und Thurgau wiesen oft die höchsten Belastungen auf, was vor allem auf die unmittelbare Nähe zur Kultur von weniger als 30 Metern zurückzuführen war.

Vergleich der Messwerte mit toxikologischen Werten

Da es keine Grenzwerte für Pflanzenschutzmittel in der Luft gibt, wurden toxikologische Daten herangezogen. Für einen Vergleich der gemessenen Konzentrationen in der Luft mit den toxikologischen Werten, wurden die Werte für die akzeptable Belastung eines Anwenders von Pflanzenschutzmitteln (AOEL, acceptable operator exposure level) und der für die Nahrung definierten Werte für die «akzeptierbare tägliche Dosis» (engl. ADI acceptable daily intake) umgerechnet in eine tolerierbare Luftkonzentration. Diese wird pro kg Körpergewicht angegeben. Die Umrechnung berücksichtigt das unterschiedliche Atemvolumen und Körpergewicht von Erwachsenen, Kindern und Neugeborenen und resultiert aus diesem Grund in unterschiedlichen Werten. In einer Sensitivitätsanalyse wurde zusätzlich die Berechnung nach Vorgaben der europäischen Lebensmittelsicherheitsbehörde EFSA durchgeführt. Bei AOEL und ADI handelt es sich in der Regel um Werte, welche bei einer langfristigen lebenslangen Belastung toleriert werden und tiefer liegen als kurzfristige Toleranzwerte. Es wurde konservativ von einem Szenario ausgegangen, dass eine langfristige Belastung mit der einmalig höchsten gemessenen Belastung untersuchte. Dabei wies keines der betrachteten PSM in der Luft Konzentrationen auf, welche im Vergleich zu toxikologisch festgelegten Kennwerten (AOEL, ADI) und den daraus abgeleiteten Luftkonzentrationen erhöht waren.

AOEL-Werte sind «operator» Werte, welche für Personen, die diese Stoffe handhaben, gelten (Arbeitsplatzwerte). Sie werden auch als Grundlage für die Berechnung der Belastung von unbeteiligten Nebestehenden «bystanders» genommen. Aus der lufthygienischen Forschung ist bekannt, dass die aus epidemiologischen Studien hergeleiteten Immissionsgrenzwerte oftmals tiefer liegen als toxikologisch festgelegte Grenzwerte. In Analogie zu Luftschadstoffen und deren Verhältnis zu Arbeitsplatzgrenzwerten wurde ein Sicherheitsfaktor berechnet, der bei einem Bezug von MAK-Werten (Maximale Arbeitsplatz-Konzentration) zu berücksichtigen wäre. Es konnte aber gezeigt werden, dass im Fall von Diuron – dem einzigen der beurteilten PSM, für den ein MAK-Wert vorlag – der AOEL-Wert bereits 1'000 Mal kleiner war als der MAK-Wert und somit eine Verringerung der AOEL-basierten tolerierbaren Luftbelastung nicht gerechtfertigt schien. Der Vergleich zwischen MAK-Werten und Innenraumluftwerten, welche lediglich für ein (nicht untersuchtes) Fungizid Pentachlorphenol vorlag, wies auf einen möglichen Sicherheitsfaktor von einer Grössenordnung (10) hin. Unter Anwendung eines solchen Sicherheitsfaktors könnte die Spitzenbelastung von Terbuthylazin am Standort Crête des Maladaires im Wallis als eventuell kritisch beurteilt werden. Gemäss Messkampagnenleiter liegen diese beiden Messstellen in unmittelbarer Nähe (weniger als 30 Meter) zu einer Kultur. Bei dieser Nähe könnte Drift nach Applikation für die hohen Messwerte verantwortlich sein, was für die Allgemeinbevölkerung, die wenige Meter neben Kulturen wohnt, relevant sein kann.

Schliesslich wurde versucht, ein Gefühl für die Grössenordnung der Belastung aus der Luft im Vergleich zur PSM-Belastung über Restmengen in Lebensmitteln zu erhalten. Dabei wurde der Anteil bzw. die Ausschöpfung des AOEL berechnet und mit veröffentlichten Zahlen zur ADI-Ausschöpfung durch Restmengen von PSM auf Lebensmitteln verglichen. Die AOEL-Ausschöpfung von Diuron, Cyprodinil und Metalaxyl-M lag im Bereich der ADI-Ausschöpfung durch Restmengen in Lebensmitteln. Der Belastungspfad der Luft könnte im worst case Szenario ebenso wichtig wie jener über Restmengen in Lebensmitteln liegen. Die gemessene Spitzenkonzentration am Standort Crête des Maladaires im Wallis durch Terbuthylazin in der Luft lag jedoch weit über der ADI-Ausschöpfung durch Restmengen in Lebensmitteln, aber unterhalb der toxikologisch bestimmten Grenzwerte. Für die übrigen PSM schien die Belastung über der Luft nicht relevant zu sein.

Tabelle 16: Vergleich der AOEL-Ausschöpfung durch die Pflanzenschutzmittel in der Luft mit der ADI-Ausschöpfung durch Restmengen auf Lebensmitteln

Stoff	Tagesspitzenwert [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Höchster Tagesmittelwert [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Tolerierbare Tagesdosis AOL mg/kg Körpergewicht/Tag	Tolerierbare AOL-Luftkonzentration Erwachsene [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Spitzenbelastung % von ADI-Luft Erwachsene	Anteil Luft-AOEL-Erwachsene: Tagesspitzenwert [%]	Anteil Luft-AOEL-Kinder: Tagesspitzenwert [%]	Chronische Belastung über Lebensmittelrückstände in % des ADI Minimal-Maximal [1]
Diuron	0.07	0.0025	0.007	24.50	10.50	0.29	0.67	0.7-1.7
S-Metolachlor	0.035	0.00125	0.1	350.00	150.00	0.01	0.02	-
Terbuthylazin	0.5992	0.0214	0.0032	11.20	4.80	5.35	12.48	0.001-1
Terbuthylazin-desethyl	0.04004	0.00143	0.0032	11.20	4.80	0.36	0.83	-
Cyprodinil	0.756	0.027	0.03	105.00	45.00	0.72	1.68	0.7-1.7
Fenhexamid	0.07644	0.00273	0.2	700.00	300.00	0.01	0.03	0.11-0.2
Fenpropidin	0.05992	0.00214	0.02	70.00	30.00	0.09	0.20	0.005-0.56
Fludioxonil	0.0574	0.00205	0.59	2065.00	885.00	0.00	0.01	0.29-0.39
Metalaxyl-M	0.21	0.0075	0.08	280.00	120.00	0.08	0.18	0.03-0.21
Pyrimethanil	0.798	0.0285	0.12	420.00	180.00	0.19	0.44	0.9-1
DEET ¹⁶	0.1036	0.0037	ni			0.29	0.67	

Erkenntnisse aus epidemiologischen und arbeitsmedizinischen Studien

Die Suche in der Web of Science Datenbank ergab über 4'000 Treffer. Nach Ausschluss nicht relevanter Studien verblieben 32 relevante Studien, welche gesundheitliche Zielgrössen oder Abbauprodukte im Blut oder Urin der gesuchten Wirkstoffe in der Bevölkerung oder häufiger in arbeitsmedizinischen Studien untersuchten. Zusätzlich wurden 18 Studien aus der LUDOK-Datenbank einbezogen.

Insgesamt ist die epidemiologische und arbeitsmedizinische Datenlage bezüglich der von uns gesuchten aktiven Substanzen eher dürftig. Zu den Herausforderungen zählen:

- Die Forschung zu den gesundheitlichen Folgen von den hier untersuchten Wirkstoffen in der Allgemeinbevölkerung ist noch relativ jung und hinkt der Zulassung jeweils zeitlich hinterher.
- Wichtige Forschungsfragen werden erst jetzt mit dem aktuellen Forschungsprojekt HB4EU untersucht, beispielsweise Messung der Belastung und mögliche Cocktaileffekte sowie Langzeiteffekte verschiedener Chemikalien.
- Dominanz einer amerikanischen Studie bei Anwendern von Pflanzenschutzmitteln und ihren Partnerinnen (Agricultural Health Study AHS)
- Untersuchung sehr viel verschiedener gesundheitlicher Zielgrössen, die praktisch keine Vergleiche zwischen Studien zulassen
- Belastungsabschätzungen für PSM in der Luft liegen praktisch nicht vor. In den meisten Fällen wird die PSM-Belastung anhand von Nutzungsverhalten qualitativ abgeschätzt oder anhand von Metaboliten in Urin, Blut oder Rückständen in Haarproben bestimmt, weshalb eine Abgrenzung von der Aufnahme über die Nahrung oder Haut von der inhalativen Aufnahme nicht möglich ist.

¹⁶ Diethyltoluamid – ein Mückenabwehrspray (Repellent), welches als Biozid zugelassen ist, aber kein Pflanzenschutzmittel ist

- Es werden trotz epidemiologischem Studiendesign häufig in irgendeiner Weise beruflich belasteten Studienteilnehmer oder ihre Kinder untersucht und weniger die Allgemeinbevölkerung
- Eine Belastungsabschätzung einzelner PSM liegt in den wenigsten Fällen vor. Oft werden ganze Substanzklassen gemeinsam oder ganz allgemein PSM untersucht.

Von den untersuchten aktiven Substanzen wurden basierend auf den toxikologischen und wenigen epidemiologischen Daten Cyprodinil, Fenhexamid und Fludioxonil als eher unkritisch beurteilt. Aufgrund ihrer Eigenschaften, unabhängig von der gemessenen Belastung als kritischere Stoffe, wurden Fenpropidin wegen tiefer Toxizitätswerte, Pyrimethanil, welches möglicherweise hormonaktiv ist, und Metalaxyl(-M) eingeschätzt. In den epidemiologischen und arbeitsmedizinischen Studien wurde letzteres mit verringertem Geburtsgewicht und Herzinfarkten in Verbindung gebracht. Diuron, Terbutylazin und (S-)Metolachlor wurden als toxikologisch kritisch und gesundheitlich relevant beurteilt. Diuron gilt als hormonaktiv und wurde mit Blutkrebs beim Menschen in Verbindung gebracht. Terbutylazin gilt ebenfalls als hormonaktiv und die Substanzklasse der Triazine, zu denen Terbutylazin zählt, wies in den wenigen epidemiologischen Studien auf Zusammenhänge mit Nierenkrankheiten und verringertem Geburtsgewicht hin. Zu Metolachlor wurden die meisten negativen Studienergebnisse berichtet. Auch wenn heute nur noch Metolachlor-S zugelassen ist und die Messtechnik nicht zwischen verschiedenen Enantiomeren unterscheiden kann, gehen wir aufgrund praktisch identischer Toxikologiewerte von einer ähnlichen Problematik aus. Dies gilt auch für Metalaxyl-M.

Schlussfolgerungen aus der Beurteilung

Die gemessenen Konzentrationen in der Aussenluft sind unter Annahme eines worst case mit langfristig andauernden Konzentrationen in der Höhe des möglichen Tagesspitzenwerts, auch unter Berücksichtigung diverser Messunsicherheiten, für die Allgemeinbevölkerung eher weniger relevant. Es kann keine Aussage zu den gemessenen aber hier nicht beurteilten Wirkstoffen gemacht werden. Möglicherweise sind diese trotz geringerer Luftkonzentrationen wegen höherer Toxizität kritischer. Hinzu kommt, dass im Messprogramm nur eine Auswahl von PSM berücksichtigt werden konnte und keine Aussage zu nicht gemessenen Substanzen gemacht werden kann.

Die Analyse von arbeitsmedizinischen und epidemiologischen Studien hat gezeigt, dass wenig zu einzelnen PSM-Wirkstoffen geforscht wird und eine isolierte Betrachtung einzelner PSM und der Luftbelastung in den seltensten Fällen vorgenommen werden kann. Belastungskategorien nach Umgang mit PSM, Nähe zu Kulturen und Indikatoren der Belastung in Urin und Blut werden häufiger untersucht.

Eine gesundheitliche Gefährdung über andere Belastungspfade kann derzeit nicht beurteilt werden. Den Rückständen von PSM auf Lebensmitteln und die damit verbundene Aufnahme über die Nahrung und über das Trinkwasser, wird in der Allgemeinbevölkerung die grösste Bedeutung beigemessen. Weitere Belastungspfade stellen die Aufnahme über den persönlichen Gebrauch von PSM in Haushalt und Garten dar. Die bisherige Forschung konnte bis jetzt keine konkreten Risiken nachweisen.

Ausblick humatotoxikologische Beurteilung

Die Relevanzbeurteilung, welche nur für die elf in den höchsten Konzentrationen nachgewiesenen Substanzen vorgenommen wurde, lässt sich nicht auf andere PSM übertragen. Allenfalls sollte für die nicht beurteilten PSM eine toxikologische Beurteilung nachgeführt werden.

Für die Untersuchung der integrierten PSM-Belastung in der Allgemeinbevölkerung in der Schweiz sowohl für einzelne als auch für kombinierte Stoffe braucht es ein Humanbiomonitoring (HBM). Der HBM Ansatz erlaubt zudem, den Beitrag verschiedener Expositionswege zur Belastung zu studieren. HBM im Rahmen von Langzeitstudien mit Gesundheitsuntersuchungen ermöglicht darüber hinaus die Erforschung chronischer gesundheitsschädigender Effekte. Im Bereich der Luftschadstoff-Forschung hat sich der Nutzen von epidemiologischen Langzeitstudien am Beispiel der Schweizer SAPALDIA-Kohorte und Biobank gezeigt. SAPALDIA steuerte wichtige Daten zur Ableitung von Luftschadstoff-Grenzwerten in der Schweiz und in Europa bei. Aufbauend auf dem SAPALDIA Studienprotokoll wird zurzeit die Schweizer Gesundheitsstudie pilotiert. Die künftige Langzeitstudie mit integrierter Biobank soll mindestens 100'000 Teilnehmende aus der allgemeinen Bevölkerung einschliessen und Chemikalienbelastungen miteinschliessen.

Im Rahmen des Horizon 2020 Science-To-Policy Projektes HBM4EU, an welchem sich die Schweiz unter dem Lead des Swiss TPH beteiligt, wird ein europäisches HBM Netzwerk etabliert. Dies wird es künftig erlauben mittels harmonisierter Methoden Exposition- und Gesundheitsdaten so zu erheben und zu beurteilen, dass die Resultate in die Chemikalienregulierung einfließen können. Im Rahmen des HBM4EU Projektes wurden Europaweit (inklusive in der Region Basel) HBM Surveys zur Belastung gegenüber einer Liste von gezielt ausgewählten Pestiziden (Glyphosate/AMPA; TCPy, 3-PBA, 4-F-3-PBA, DBCA, cis-DCCA, trans-DCCA, ClF3CA) sowie für ein sogenanntes Suspect-Screening anhand von Urinproben durchgeführt.

7 Schlussfolgerungen und Ausblick

Die Ergebnisse des Pilotprojektes haben zu wichtigen Erkenntnissen zu Probenahme- und Analysemethoden, PSM-Belastungen in Regen und Luft an unterschiedlichen Standorten, Emissions- und Transportvorgängen geführt und eine erste humantoxikologische Beurteilung der Luftbelastung ermöglicht. Das Projekt und die im Kontext ausgewertete Literatur zeigen, dass es weiterer Untersuchungen bedarf um die wesentlichen Elemente des komplexen Systems verstehen zu können.

Ausgehend von den Zielen des PSM-Pilotprojektes, lassen sich die folgenden Erkenntnisse und Fragen festhalten, welche für Design und Ausführung weiterer Vorhaben für PSM-Untersuchungen in Luft und Regen von Bedeutung sind:

Sowohl der modifizierte Regensammler als auch der Luft-Passivsammler waren im Einsatz einfach und zuverlässig zu handhaben. Mit nur je einem Pfosten als Installation sind sie auch an heiklen Standorten rasch einsetzbar und hinterlassen keine Spuren. Beim Regensammler scheint lediglich der mögliche Abbau von PSM von Bedeutung zu sein – ob dieser so relevant ist, dass die Vorteile einer gekühlten Version die Nachteile (Stromanschluss) rechtfertigen, konnte nicht ausreichend gezeigt werden.

Dahingegen hat der Einsatz des Passivsammlers einige Schwachstellen und Nachteile gezeigt. So wird die Aufnahmezeit des Sammlers primär von der Windgeschwindigkeit definiert, was eine befriedigende Umrechnung auf die Luftkonzentrationen verunmöglicht. An Standorten, wo über kurze Zeiträume starke Konzentrationsänderungen der PSM stattfinden, bewirkt die Aufnahmecharakteristik und die lange Expositionszeit zusätzliche Fehlerunsicherheiten. Eine weitere Schwachstelle der Sammler ist der PU-Schaum, welcher zu Matrixproblemen führte und damit den Messumfang der PSM stark eingeschränkt hat. Die Ergebnisse der Passivsammler geben Informationen zu den Profilen an unterschiedlichen Standorten und ermöglichen die PSM-Luftkonzentrationen halbquantitativ abzuschätzen. Für kürzere Messkampagnen bei definierten Bedingungen (Meteo, eingesetzte PSM) wie beispielsweise bei Ausbreitungsversuchen, erscheinen sie hingegen besser geeignet. Da aktive Probenahmen sehr aufwendig sind, könnten Tauglichkeit und Einsatz von Passivsammlern, welche primär auf Diffusion beruhen und deshalb robuste Aufnahmezeiten haben, für künftige Vorhaben geprüft werden.

Das wichtigste Element ist die Wahl des Untersuchungsprogramms bzw. der analytischen Methoden. Der Vergleich mit anderen Studien zeigt, dass im Analysenspektrum des Pilotprojektes Stoffe, welche andernorts zu wesentlichen Belastungen führten, gefehlt haben. In den aktuellen Studien aus Deutschland, Frankreich und Schweden wird deutlich, dass Pendimethalin, Prosulfocarb, Folpet, und Chlorthalonil häufig und in hohen Konzentrationen in Regen- und Luftproben gemessen werden. Diese waren im Analyseprogramm des Pilotversuches nicht enthalten oder konnten in den Luftproben nicht analysiert werden.

Wichtig sind nicht nur die PSM, welche vor Ort angewendet werden, sondern auch die Stoffe und Metaboliten, welche mit Ferntransport verfrachtet werden können. Eine Koordination der zu untersuchenden PSM zwischen den unterschiedlichen Messvorhaben im Inland und den Nachbarländern ist daher von hoher Priorität. Die Definition eines geeigneten d. h. belastbaren Untersuchungsprogramms ist die wichtigste Erkenntnis zur Probenahme und Messmethodik des PSM-Pilotprojektes. Die Konsequenz ist kostenrelevant, zumal weitere Analysemethoden eingesetzt werden müssen, um alle wesentlichen Targets zu bestimmen. Dem Ziel des Pilotprojektes, mit den vorhandenen Mitteln prioritär eine breite Übersicht mit unterschiedlichen Standorten und Sammelmethode (Regen/Luft) zu erhalten, wurde eine vollständige analytische Erfassung der PSM untergeordnet.

Offen ist, ob es Sinn macht die in vielen Untersuchungen gemessenen persistenten alten Biozide (DDT, Lindan) zu bestimmen, welche heute als ubiquitärer Hintergrund ein eigenes, stabiles System bilden.

Betrachtet man die Ergebnisse des PSM-Pilotprojektes scheint, dass in Biotopen die PSM-Einträge eher über den Regen erfolgen. Jedoch ist zu beachten, dass viele für die Luftbelastung wesentlichen Stoffe nicht analysiert wurden oder infolge Matrixeffekten nicht analysiert werden konnten. Daher ist eine quantitative Betrachtung der Belastungen und Einträge und eine differenziertere Standortauswertung mit den Daten des Pilotprojektes nicht möglich.

Die Luftbelastungen zeigen kleinräumig grössere Unterschiede, während die Konzentrationen in den Regenproben in allen Gebieten ähnlicher waren.

Mit den Vierwochen-Intervallen werden nur Mittelwerte über grosse Zeiträume erfasst. Interessant wäre es, zumindest an Referenzstandorten, die Unterschiede in Zusammensetzung und Konzentration von einzelnen Regenereignissen zu kennen. Ereignisorientierte Probenahmen an nicht lokal beeinflussten Standorten könnten so Aufschluss zu Ferntransporten geben. Die Ergebnisse aus Frankreich und Schweden mit winterlichen Spitzen in der PSM-Belastung von Luft und Regen zeigen, dass mit Messungen von Frühling bis Herbst die Jahresbelastung unterschätzt wird.

Bei Probenahmen mit kürzeren Intervallen kann an geeigneten Standorten auch versucht werden, ein Bezug mit regionalen PSM-Anwendungen herzustellen.

Die gemessenen PSM-Belastungen in der Luft scheinen für die menschliche Gesundheit, auch bei den getroffenen worst case Annahmen nicht kritisch zu sein. Da nur die 10 PSM mit den höchsten Messwerten betrachtet wurden, lassen sich daraus keine generelle Aussagen zu PSM in der Aussenluft ableiten. Insbesondere fehlen die toxikologisch kritischen Insektizide, die mit dem Messprogramm nur teilweise erfasst wurden.

Die Frage der PSM-Belastungen hat in den letzten 2–3 Jahren zu vielen verschiedenen Untersuchungen im europäischen Raum geführt. Interessanterweise stand dabei vor allem die Luftbelastung im Vordergrund. Mit wenigen Ausnahmen wurde die Deposition nicht erfasst. Nun zeigen die Ergebnisse des vorliegenden Pilotversuches, dass die gemessenen Depositionen vermutlich der relevanteste Eintragspfad für PSM für Böden, Weiher etc. an den unterschiedlichsten Standorten ist.

Die bisherigen Untersuchungen deuten darauf hin, dass über die Verflüchtigung grössere Mengen der ausgebrachten PSM in die Luft gelangen und nach Transport auch über längere Strecken mit dem Regen wieder auf die Böden, Weiher etc. gelangen.

Die Annahme, dass Drift aus der Applikation die wesentlichste Belastung für die Luft darstellt, trifft nicht zu. Drift kann zwar in unmittelbarer Nähe zu kurzzeitigen hohen Belastungen führen, ein Grossteil der PSM-Belastungen in der Umwelt scheint aber grossflächig über andere Mechanismen verbreitet zu werden.

Die in den 80er-Jahren untersuchten Fragestellungen zum Thema saurer Regen waren den Fragen zur PSM-Belastung ähnlich. Es ging ebenfalls darum, Schadstoffe aus lokalen, regionalen und internationalen Quellen zu erfassen und deren Herkunft zu eruieren. Jedoch waren die Parameter der Luft-Immissionen (Stickoxide, Schwefeloxid, Kohlenmonoxid, Ozon) und Deposition (Anionen, Schwermetalle) damals etwas übersichtlicher und analytisch einfacher zu erfassen.

8 Empfehlungen

Aus den Ergebnissen und Erkenntnissen des Pilotprojekts lassen sich für weitere Vorhaben für Messung und Monitoring der PSM-Belastungen verschiedene Empfehlungen ableiten. Für Fragestellungen wie Eintrag in Böden/Gewässer, Konzentrationsverläufe, Verflüchtigung und Transportvorgänge sind wichtige Empfehlungen nachfolgend zusammengefasst.

Standorte

Weil mit dem Regen die PSM grossräumig verfrachtet und verteilt werden, ist die Erfassung für quellnahe wie auch quellferne Standorte (Biotope) zentral. Im Gegensatz zur Pilotstudie sollten auch Standorte mit deutlich grösseren Abständen zu konventionell bewirtschafteten landwirtschaftlichen Flächen erfasst werden. Die PSM-Einträge aus der Luft scheinen an entfernteren Standorten gering zu sein, wobei der Vorbehalt des eingeschränkten Untersuchungsprogramms zu beachten ist. Ein Luftmonitoring an entfernteren Standorten erscheint daher weniger wichtig.

Der Ansatz, Standorte auf landwirtschaftlichen Flächen, welche biologisch bewirtschaftet werden zu betreiben, ist ebenfalls sinnvoll. Interessant wäre dabei ein Vergleich mit PSM-Rückständen in den angebauten Nahrungsmitteln und Böden. Untersuchungen zu Rückständen und Einflüssen von PSM auf Böden von Biobetrieben wie kürzlich von Riedo et al. (2021) veröffentlicht, zeigen, dass die Frage nach der Herkunft dieser Rückstände, insbesondere zur Bedeutung des Eintrages durch Regen, noch nicht beantwortet ist.

Standorte die geeignet sind, Bezüge zu den unterschiedlichen meteorologischen Einflüssen herzustellen, wären zum Verständnis von Ferntransporten interessant. Es wäre allenfalls prüfenswert, auf dem Jungfrauoch einen Messstandort einzurichten. Dies, weil dort bereits ein Monitoring von Schadstoffen inkl. Erfassung/Modellierung von Ferntransportvorgängen (FCKW) etabliert ist.

PSM-Untersuchungsprogramm

Die Wahl des Untersuchungsprogrammes bzw. der analytischen Methoden ist entscheidend für die Verwendungsmöglichkeiten der Daten. Wichtig dabei ist, dass flüchtige und in Bezug auf die Einsatzmengen relevante PSM berücksichtigt werden. Eine Anpassung des Messprogramms an aktuelle nationale Untersuchungen von Böden und Gewässern wie auch mit laufenden Mess- und aus dem benachbarten Ausland sollte prioritäres Ziel sein.

Probenahmemethoden und -intervalle

Die Probenahme mit dem Bulk-Regensammler nach Mazacek ist einfach und überall einsetzbar und hat sich bewährt. Da mit den Passivsammlern eine Umrechnung auf die Luftkonzentration unbefriedigend ist, sollten für Monitoraufgaben geeignete aktive oder passive Probenahmemethoden evaluiert und eingesetzt werden.

Neben dieser erwähnten Probleme der Luftprobenahme ist bei den Regenprobenahme der Einfluss einer Kühlung eine offene Frage. Daher wäre es empfehlenswert, an mindestens einem Standort mit parallelen Probenahmen, den Effekt zu untersuchen. Dabei sollten auch die eher rasch abbaubenden Insektizide (Pyrethroide etc.) erfasst werden.

Mit den Vierwochenproben werden nur Mittelwerte über grössere Zeiträume erfasst. Dies erschwert eine Interpretation zu meteorologischen Ereignissen und Ferntransportgeschehnissen. Mit der Erkenntnis, dass der Regen zu grossflächigen PSM-Belastungen führt, könnte ein einzelner Messstandort mit höher aufgelösten oder ereignisorientierten Probenahmen helfen, die Belastungen mit den Ereignissen für eine ganze Region zu verknüpfen. Gut eingerichtete Standorte, wie im NABEL-Messnetz vorhanden, wären dafür sehr geeignet.

In der Literatur wird deutlich gezeigt, dass auch im Winter relevante PSM-Belastungen auftreten. Daher sollten künftig Messkampagne über das ganze Jahr durchgeführt werden.

Analytik / QS

Im Falle einer Weiterführung des Luft-Monitorings sollen weitere methodische Fragestellungen (Doppelproben, Blindproben, etc.) abgeklärt werden. Die Klärung einzelner Fragestellungen wie Eignung Probenahmeschäume, Passivsammler, Stabilität PSM, Laborquervergleiche von Proben mit unterschiedlichen Expositionszeit, Erweiterung Analysespektrum, sollten jedoch früh angegangen werden. Zur Frage weshalb bei anderen Untersuchungen in den PU-Schäumen mehr PSM bestimmt werden konnten, sollten Vergleiche mit dem entsprechenden Labor eingeplant werden. Um die Anforderungen an ein künftiges Untersuchungsprogramm zu erfüllen, werden voraussichtlich mehrere Analysenprogramme für die Erfassung der relevanten PSM notwendig sein.

Ausbreitungsversuche

Zur Verflüchtigung von PSM über längere Perioden nach Applikationen sind wenig Daten vorhanden. Um horizontale und vertikale Ausbreitung quantitativ zu erfassen, sind Luftmessungen alleine nicht geeignet. Damit die Verflüchtigung von PSM auf Oberflächen unter Praxisbedingungen erfasst werden kann, sollten an geeigneten Standorten (z. B. Rebbaue in Hanglage und Obstbau im Flachland) weitere Untersuchungen durchgeführt werden. Neben Luftmessungen sind weitere geeignete Methoden, wie z. B. eine Emissionsermittlung über Konzentrationsabnahme/PSM-Verluste auf Oberflächen vorzusehen. Die Ergebnisse einer solchen Untersuchung sollten dann mit den Daten zur Risikobewertung der Zulassung für die PSM verglichen werden.

Toxikologie

Um die ökotoxikologischen Wirkungen besser abschätzen zu können, sollten künftige Vorhaben auch Fragestellungen wie maximale Konzentrationen in Regenereignissen, Aufkonzentrierungsvorgänge in Böden, Pfützen und natürlichen Oberflächen etc. bearbeiten. Zudem ist die humantoxikologische Beurteilung spätestens beim Vorliegen von umfassenderen PSM-Daten zu erweitern bzw. zu aktualisieren.

9 Literatur

- AGRIDEA (2020): «Reduktion der Drift und Abschwemmung von Pflanzenschutzmitteln im Weinbau»
- AGRIDEA (2018): «Reduktion der Drift und Abschwemmung von Pflanzenschutzmitteln im Acker- und Gemüsebau»
- ANSES (2020): «Campagne nationale exploratoire des pesticides dans l'air ambiant - Premières interprétations sanitaires»; RAPPORT d'appui scientifique et technique. Groupe de travail Pesticides dans l'air (Accompagnement CNEP), Juin 2020
- ANU, Amt für Natur und Umwelt, Graubünden, (2020): «Vom Winde verweht – Messung von Pflanzenschutzmitteln in der Luft im Münstertal 2019»
- LfU Bayerisches Landesamt für Umwelt (2019): «Biomonitoring persistenter Schadstoffe – Immissionsökologisches Monitoring persistenter organischer und anorganischer Schadstoffe im Hintergrund und bei quellenspezifischer Belastung»; Abschlussbericht
- LfU Bayerisches Landesamt für Umwelt (2018): «Entwicklung der PSM-Belastung in bayerischen Gewässern – Bilanz nach 30 Jahren PSM-Monitoring»
- Bucheli T. D. (1997): «Occurrence and Behavior of Pesticides during Storm Water Infiltration»; Dissertation ETH Zürich No. 12414
- Bucheli T.D, Müller S.R. Heberle S., Schwarzenbach R.P. (1998): «Occurrence and Behavior of Pesticides in Rainwater, Roof Runoff, and Artificial Stormwater Infiltration»; Environ. Sci. Technol. 32, p. 3457-3464
- Bundesrat (2017): «Aktionsplan zur Risikoreduktion und nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln»; Bericht des Bundesrates
- Bundesamt für Landwirtschaft (2019): «Verkaufsmengen je Pflanzenschutzmittel-Wirkstoff»
- Bundesamt für Landwirtschaft (2020): «PSM mit besonderem Risikopotenzial»; (Aktualisierte Version des Anhang 9.1 des Aktionsplans Pflanzenschutzmittel) 1.Juli 2020
- Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Braunschweig (2020): «Machbarkeitsanalyse für ein Monitoring über Rückstände in unbehandelten Flächen und auf unbehandelten Kulturen über die Verfrachtung von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen»; Verfasser: RLP AgroScience GmbH, Institut für Agrarökologie
- Bundesanzeiger (2020): «Abdrifteckwerte für Einfachanwendungen, Bodensedimente in % der Aufwandmenge berechnet auf Basis der 90. Perzentile»; Stand: 18. Mai 2020; Exceltabelle: <https://www.julius-kuehn.de/at/ab/abdrift-und-risikominderung/abdrifteckwerte/>

- Boye K., Lindström B., Boström G., Kreuger J.(2019): «Long-term Data from the Swedish National Environmental Monitoring Program of Pesticides in Surface Waters»; *Journal of Environmental Quality*, Vol.48-4; 2019, Pages 1109-1119
- FOCUS (2008): «Pesticides in Air: Considerations for Exposure Assessment»; Report of the FOCUS Working Group on Pesticides in Air, EC Document Reference SANCO/10553/2006 Rev 2 June 2008
- Greenpeace (2020): «Pestizide in der Schweizer Luft» – Untersuchung mit Passivsammlern von Mai bis November 2019; Veröffentlicht durch Greenpeace Schweiz, 11. November 2020
- Herkert J.N, Spak S.N., Smith A, Schuster J.A., Harner T, Martinez A, and Hornbuckle K.C (2019): «Calibration and Evaluation of TISCH-TE200 PAS Sampling Rates across the Global Atmospheric Passive Sampling (GAPS) Network»; *Environ Sci Process Impacts*. 2018 January 24; 20(1): 210–219
- Hofmann F., Kruse-Platz M., Schlechtriemen U, Wosniok W.(2020): «Pestizid-Belastung der Luft -Eine deutschlandweite Studie zur Ermittlung der Belastung der Luft mit Hilfe von technischen Sammlern, Bienenbrot, Filtern aus Be- und Entlüftungsanlagen und Luftgüte- Rindenmonitoring - Stand 06.10.2020», TIEM im Auftrag des Bündnis für eine enkeltaugliche Landwirtschaft e.V. und Umweltinstitut München e.V.
- Köhler I., Gonser S.(2020): «Pflanzenschutzmittel in Bioindikatoren»; *Gefahrstoffe* 80 (2020) Nr. 3
- Kreuger J., Lindström B. (2019): “Long-term monitoring of pesticides in air and atmospheric deposition in Sweden”; Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala; Presentation IUPAC, Ghent, Belgium 20 May 2019
- Kutlar Joss M., Kappeler R., Roth Z., Fuhrmann S., Probst-Hensch N.(2021): “BELASTUNG MIT PFLANZENSCHUTZMITTELN IN DER AUSSENLUFT 2020”; Swiss THP im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt.
- LCSQA Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l’Air (2020): «RESULTATS DE LA CAMPAGNE NATIONALE EXPLORATOIRE DE MESURE DES RESIDUS DE PESTICIDES DANS L’AIR AMBIANT (2018-2019) »
- Løfstrøm, P., Bruus, M., Andersen V.H., Kjær CVH, Nuyttens D., and Astrup P. (2013): «The OML-SprayDrift model for predicting pesticide drift and deposition from ground boom sprayers», *J. Pestic. Sci.* 38(3), 129–138 (2013)
- Mesnage R. Antoniou M.N. (2018): «Ignoring Adjuvant Toxicity Falsifies the Safety Profile of Commercial Pesticides»; *Frontiers in Public Health*, Vol. 5, Article 361.
- Riedo J., Wettstein F. E., Rösch A., Herzog Ch., Banerjee S., Büchi L., Charles R., Wächter D., F-Laurent FM., Bucheli T.D., Walder F., van der Heijden M.G. A. (2021): «Widespread Occurrence of Pesticides in Organically Managed Agricultural Soils - the Ghost of a Conventional Agricultural Past?»; *Environ. Sci. Technol.* 2021

- Ruthy I., Remy S. (2019): «Objectivation de l'exposition des populations aux pulvérisations de produits phytopharmaceutiques en Wallonie et des mesures de protection destinées à limiter cette exposition» – Etude PROPULPPP”; Rapport n°04460/2018 – part 1; ISSeP (Institut Scientifique de Service Public), B-4000 Liège
- Schweizer S., Höhn H., Ruf D., Dubuis P-H. und Naef A. (2014): «Pflanzenschutzmitteleinsatz – Risikomindernde Massnahmen bezüglich Abdrift»; Agrarforschung Schweiz 5 (5): 172–179, 2014
- Shoeib, M.; Harner, T.; Lee, S. C.; Lane, D.; Zhu, J., (2008): «Sorbent-Impregnated Polyurethane Foam Disk for Passive Air Sampling of Volatile Fluorinated Chemicals»; *Anal. Chem.* **2008**, 80 (3), 675-682
- Tao S., Cao J., Wang W. T., Zhao J. Y., Wang, W., Wang Z. H., Cao H. Y , Xing B, (2009): « A passive sampler with improved performance for collecting gaseous and particulate phase polycyclic aromatic hydrocarbons in air»; *Environ. Sci. Technol.*, 2009, 43, 4124–4129.
- Umweltinstitut München e.V. (2019); «Vom Winde verweht – Messungen von Pestiziden in der Luft im Vinschgau 2018»
- Vermeulen R.C.H. et al. (2019): «Research on exposure of residents to pesticides in the Netherlands» OBO flower bulbs - Onderzoek Bestrijdingsmiddelen en Omwonenden
- Wania F, and Shunthirasingham Ch. (2020): « Passive air sampling for semi-volatile organic chemicals»; *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 2020, 22, 1925

Anhang

A1 Dampfdruck und Verbrauchsmengen

Tabelle A1: Dampfdrücke bei 20 °C in Pa für alle nachgewiesenen PSM. Quellen: Dampfdruck EFSA, FAO oder EPA. Die mit einem * gekennzeichneten Dampfdrücke beziehen sich auf 25 °C. Verkaufsmengen BLW (2020), n.b. = nicht bewilligt. Gemessene und berechnete PSM-Konzentrationen am Standort Pflanzung

Targets	Dampfdruck [Pa]	Verkaufsmenge 2019 (Tonnen)	Targets	Dampfdruck [Pa]	Verkaufsmenge 2019 (Tonnen)
2,4-D	$9.9 \cdot 10^{-6}$	6.7	Linuron	$4.7 \cdot 10^{-7*}$	n.b.
Azoxystrobin	$1.1 \cdot 10^{-10}$	4.8	Mandipropamid	$9.4 \cdot 10^{-7}$	4.6
Boscalid	$7.0 \cdot 10^{-7}$	1.9	Mecoprop	$1.7 \cdot 10^{-3*}$	9.6
Bupirimat	$1.0 \cdot 10^{-4*}$	0.4	Metalaxyl	$3.3 \cdot 10^{-3*}$	1.9
Carbendazim	$9.0 \cdot 10^{-5}$	n.b.	Metamitron	$7.4 \cdot 10^{-7*}$	45.3
Cyprodinil	$5.1 \cdot 10^{-4*}$	4.7	Metamitron-desamino	$6.6 \cdot 10^{-4*}$	M
DEET	$4.3 \cdot 10^{-2*}$	R	Metazachlor	$0.9 \cdot 10^{-4}$	3.9
Difenoconazol	$3.3 \cdot 10^{-8*}$	8.4	Methoxyfenozid	$4.2 \cdot 10^{-6}$	0.3
Dimethachlor	$1.5 \cdot 10^{-3}$	6.7	Metolachlor	$4.2 \cdot 10^{-3}$	22.5
Dimethenamid	$3.5 \cdot 10^{-3}$	n.b.	Myclobutanil	$2.0 \cdot 10^{-4}$	0.6
Dimethoat	$2.4 \cdot 10^{-4*}$	0.1	Napropamid	$1.5 \cdot 10^{-5*}$	14.9
Dimethomorph	$9.7 \cdot 10^{-7}$ (E-isomer), $1.0 \cdot 10^{-6}$ (Z-isomer)	1.2	Penconazol	$3.7 \cdot 10^{-4*}$	0.5
Dinoterb	$1.6 \cdot 10^{-4*}$		Pendimethalin	$1.4 \cdot 10^{-3}$	24.4
Diuron	$9.2 \cdot 10^{-6*}$	2.6	Pirimicarb	$2.8 \cdot 10^{-3*}$	1.0
Diuron-desmethyl	$1.4 \cdot 10^{-5*}$	M	Propamocarb	$3.8 \cdot 10^{-5}$	1.1
Ethofumesat	$6.5 \cdot 10^{-5*}$	7.0	Propiconazol	$5.6 \cdot 10^{-5}$	0.9
Fenhexamid	$4.0 \cdot 10^{-7}$	1.4	Prosulfocarb	$2.0 \cdot 10^{-2*}$	21.4
Fenpropidin	$1.7 \cdot 10^{-2*}$	5.5	Prothioconazol-desthio	$<4 \cdot 10^{-7}$	M
Fenpropimorph	$3.5 \cdot 10^{-3}$	5.5	Pyrimethanil	$1.1 \cdot 10^{-3}$	0.3
Fluazifop	$1.2 \cdot 10^{-5*}$	2.6	Spiroxamin	$1.7 \cdot 10^{-3*}$	5.0
Fludioxonil	$3.9 \cdot 10^{-7*}$	3.0	Tebuconazol	$1.3 \cdot 10^{-6}$	3.7
Flufenacet	$3.6 \cdot 10^{-5}$	8.9	Terbutylazin	$1.2 \cdot 10^{-4*}$	15.9
Icaridin	$5.5 \cdot 10^{-3*}$	keine Daten	Terbutylazin-desethyl	$9.0 \cdot 10^{-5*}$	M
Iprovalicarb	$9.6 \cdot 10^{-7*}$	0.4	Thiacloprid	$3.0 \cdot 10^{-10}$	1.9
Kresoxim-methyl	$2.3 \cdot 10^{-6}$	1.3	Trifloxystrobin	$1.5 \cdot 10^{-3*}$	2.4

A2 Wiederfindungsraten

Tabelle A2: Bereinigte Wiederfindungen der 109 untersuchten PSM im Regenwasser nach dem Stabilitätsversuch.

PSM	Wiederfindung [%]	PSM	Wiederfindung [%]
Fenoxycarb*	0	Dimethenamid	96
MCPB	0	Pymetrozin*	96
Diflubenzuron*	18	Propiconazol	96
Trifloxystrobin*	28	Desmethylisoproturon*	97
Icaridin*	35	Dimethenamid-ESA	97
Fenpropidin	45	Tebuconazol	97
Fenpropimorph*	53	Chlorpyrifos-ethyl*	97
Fludioxonil*	56	Myclobutanil	98
Fluoxastrobin*	57	Metolachlor-ESA	99
Fluquinconazol*	57	Simazin	99
Flurtamone*	61	Dichlorprop	99
Methiocarb*	63	Chlorthalonil-TP(R 417888)	99
Spiroxamin*	64	Metalaxyl	99
Kresoxim-methyl*	65	Thiamethoxam	100
Prosulfocarb*	73	Diuron	100
Fenamidon*	73	Chlortoluron	100
Fenhexamid*	75	Triflusaluron-methyl*	100
Pethoxamid*	75	Desphenylchloridazon	100
Pyrimethanil*	77	Triadimenol*	101
Prochloraz*	79	Terbutryn	101
Chlorthalonil-TP(SYN 507900)	81	Desisopropylatrazin	101
Propamocarb*	82	Desethylatrazin	101
Dimethoat*	83	Chloridazon	101
Diflufenican	83	2,6-Dichlorbenzamid	102
Bupirimat*	84	Dimoxystrobin*	102
Quinmerac	84	Thiacloprid*	102
Metazachlor	84	Methoxyfenozid	103
Didesmethylisoproturon*	85	Cyanazin*	103
Desdimethyl-diuron*	85	Desthioprothioconazol*	104
2,4-D	86	Carbendazim	105
Dimethachlor*	86	Desaminometamitron*	105
Methomyl*	86	Desethylterbuthylazin*	105
Boscalid*	87	Methyl-desphenylchloridazon	105
Difenoconazol	88	Napropamid*	106
Mandipropamid*	89	Irgarol	106
Cyprodinil	89	Penconazol*	106
Pendimethalin	89	Pirimicarb*	108
Desmethyl-diuron*	91	Cyproconazol*	109
Metamitron	91	Imidacloprid*	110
Linuron	91	Metribuzin*	110

PSM	Wiederfindung [%]	PSM	Wiederfindung [%]
Terbumeton*	91	Dimethomorph*	112
Mecoprop	92	Mesotrion*	113
Terbuthylazin	93	Tritosulfuron*	115
Dinoterb*	93	Propyzamid*	116
Methabenzthiazuron*	93	Ethofumesat*	118
Epoxyconazol*	93	Metobromuron*	119
DEET	93	Thifensulfuron-methyl*	122
Dicamba	94	Iprovalicarb*	127
Pyraclostrobin	94	Azoxystrobin*	128
Bentazon	94	Fluazifop*	129
Isoproturon	95	Flufenacet*	135
Atrazin	95	Methylmetsulfuron*	135
Metolachlor	95	Metolachlor-OXA*	139
Metconazol	95	MCPA	175
Clothianidin	96		

*Quantifizierung ohne identische interne Standards (¹³C, ¹⁵N, D)

A3 Probenahmevermögen und -dauer

Tabelle A3: Probenahmevermögen Regenproben (ml)

	24.03.– 21.04.	21.04.– 19.05.	19.05.– 16.06.	16.06.– 14.07.	14.07.– 11.08.	11.08.– 08.09.	- Total
BLNA	86	1110	970	780	780	1420	5147
BLAE	110	1400	1300	1100	730	1700	6340
BLBR	91	1200	930	1200	850	1500	5771
JUGP	93	1500	1'200	800	560	1000	5153
VSCM	0	1500	750	470	780	1200	4700
VSNA	34	1200	790	500	760	1200	4484
TGHB	71	1200	1200	1700	1500	1600	7271
TGWW	150	1300	1300	1700	1600	1600	7650
TGGÜ	234	1150	1180	1290	1450	1470	6774

Tabelle A4: Probenahmevermögen (h)

	24.03.– 21.04.	21.04.– 19.05.	19.05.– 16.06.	16.06.– 14.07.	14.07.– 11.08.	11.08.– 08.09.	Total
BLNA	672	672	672	672	672	677	4037
BLAE	672	672	672	672	672	673	4031
BLBR	672	672	672	672	672	676	4035
JUGP	672	673	673	676	667	672	4033
VSCM	672	672	674	670	672	697	4057
VSNA	672	673	673	676	667	696	4056
TGHB	670	676	672	672	671	672	4033
TGWW	670	674	672	672	670	673	4031
TGGÜ	670	671	671	672	673	672	4029

A4 Summenwerte

Tabelle A5: Summierte Befunde der PSM über alle ungekühlten Regenwasserproben in ng/Probe. Zusätzlich ist die Anzahl Standorte angegeben, an denen das PSM nachgewiesen wurde (max. 9).

PSM	Klasse	Gesamtmenge	Nachweis
		[N=56, ng/Proben]	an Standorten
Metolachlor	H	2500	7
Fludioxonil	F	1400	7
Cyprodinil	F	1300	6
Terbutylazin-desethyl	H	1300	9
Pyrimethanil	F	1300	7
DEET	R	1100	9
Mandipropamid	F	1000	6
Terbutylazin	H	930	9
Prosulfocarb	H	660	7
Propiconazol	F	660	5
Metalaxyl	F	600	7
Diuron	H	480	2
Fenhexamid	F	410	3
Difenoconazol	F	350	7
Propamocarb	F	340	9
Iprovalicarb	F	320	4
Prothioconazol-desthio	F	310	8
Dimethenamid	H	280	6
Icaridin	R	270	6
Kresoxim-methyl	F	250	5
Penconazol	F	220	6
Myclobutanil	F	220	5
Dimethomorph	F	170	7
Metamitron	H	170	5
Trifloxystrobin	F	150	6
Spiroxamin	F	150	4
Pendimethalin	H	150	2
Azoxystrobin	F	140	8
Fenpropimorph	F	120	4
Thiacloprid	I	110	2
Flufenacet	H	110	5
Tebuconazol	F	100	9
Boscalid	F	94	2
Dimethachlor	H	90	7
Methoxyfenozid	I	83	2
Carbendazim	F	58	7
Pirimicarb	I	56	1
Diuron-desmethyl	H	52	2
Mecoprop	H	51	6
Ethofumesat	H	39	2
Fenpropidin	F	37	1
Napropamid	H	36	7
Metazachlor	H	15	5
Metamitron-desamino	H	14	3
Linuron	H	9	1
Dimethoat	I	4	1
Bupirimat	F	1	1

Tabelle A6: Summierte Befunde der PSM über alle vierwöchigen Luftproben in ng/Probe. Zusätzlich ist die Anzahl Standorte angegeben, an denen das PSM nachgewiesen wurde (max. 9).

PSM	Klasse	Gesamtmenge	Nachweis
		[N=54, ng/ Proben]	an Standorten
Cyprodinil	F	4200	5
Terbutylazin	H	2700	6
Metalaxyl	F	2200	5
Pyrimethanil	F	2100	5
DEET	R	1800	9
Metolachlor	H	810	7
Fenhexamid	F	560	2
Fludioxonil	F	510	3
Diuron	H	410	2
Terbutylazin-desethyl	H	340	4
Fenpropidin	F	270	2
Pirimicarb	I	260	2
Spiroxamin	F	190	2
Icaridin	R	140	1
Iprovalicarb	F	130	1
Penconazol	F	120	2
Dinoterb	H	96	4
Mecoprop	H	78	3
Dimethachlor	H	63	2
Fenpropimorph	F	37	1
2,4-D	H	23	1
Flufenacet	H	17	1

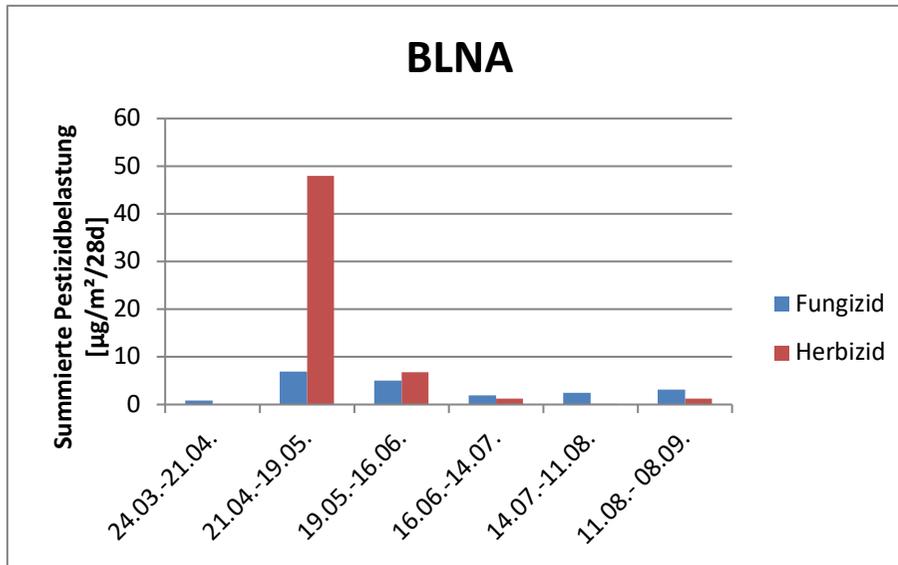


Abbildung A7: Summierte Pestizidbelastung im Regenwasser pro Messperiode am Standort BLNA.

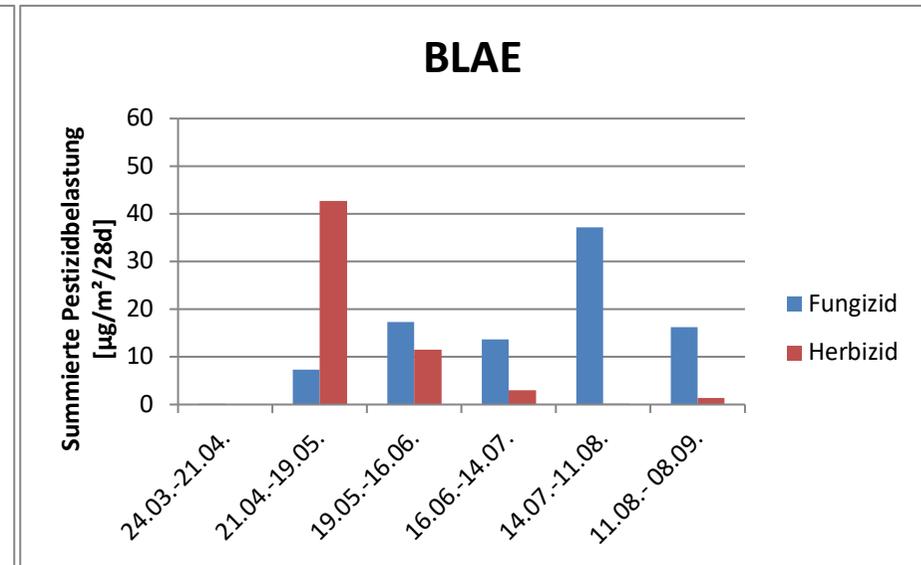


Abbildung A8: Summierte Pestizidbelastung im Regenwasser pro Messperiode am Standort BLAE.

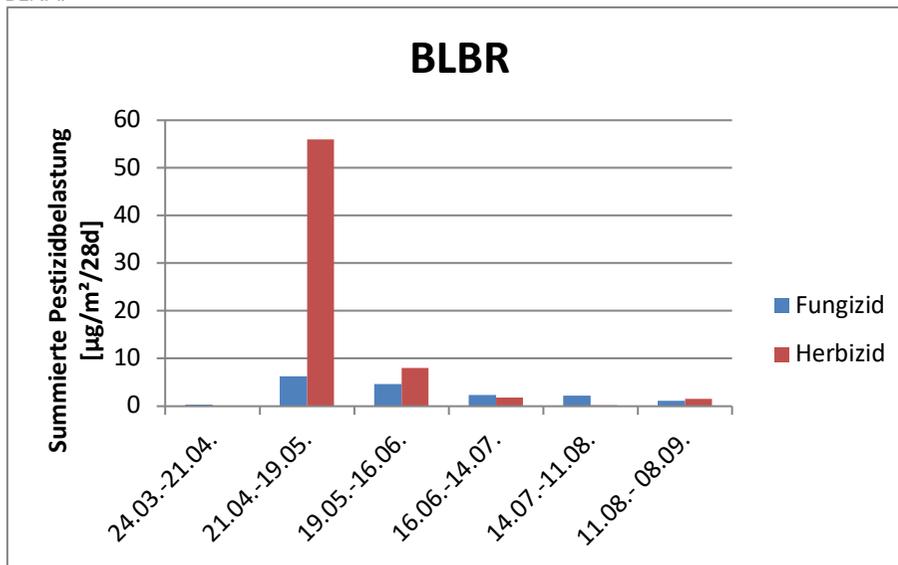


Abbildung A9: Summierte Pestizidbelastung im Regenwasser pro Messperiode am Standort BLBR.

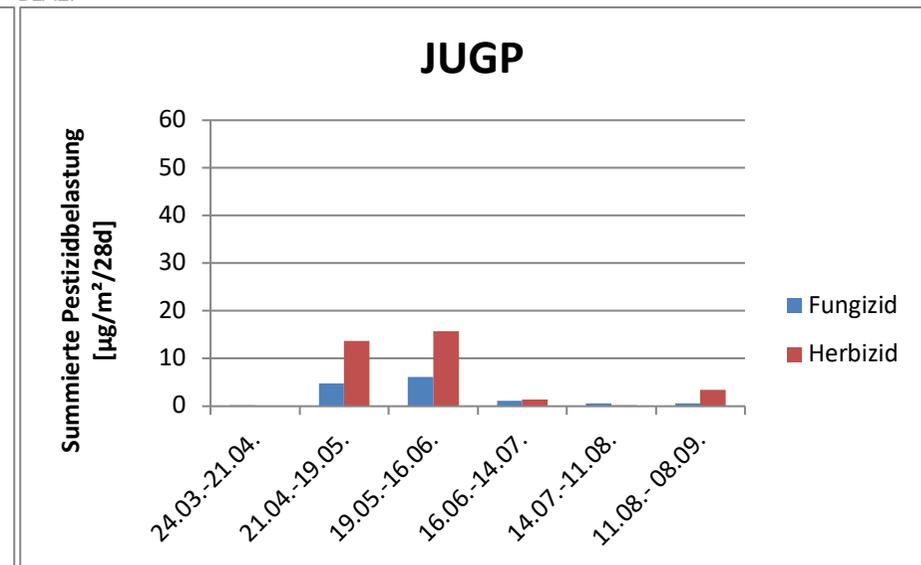


Abbildung A10: Summierte Pestizidbelastung im Regenwasser pro Messperiode am Standort JUGP.

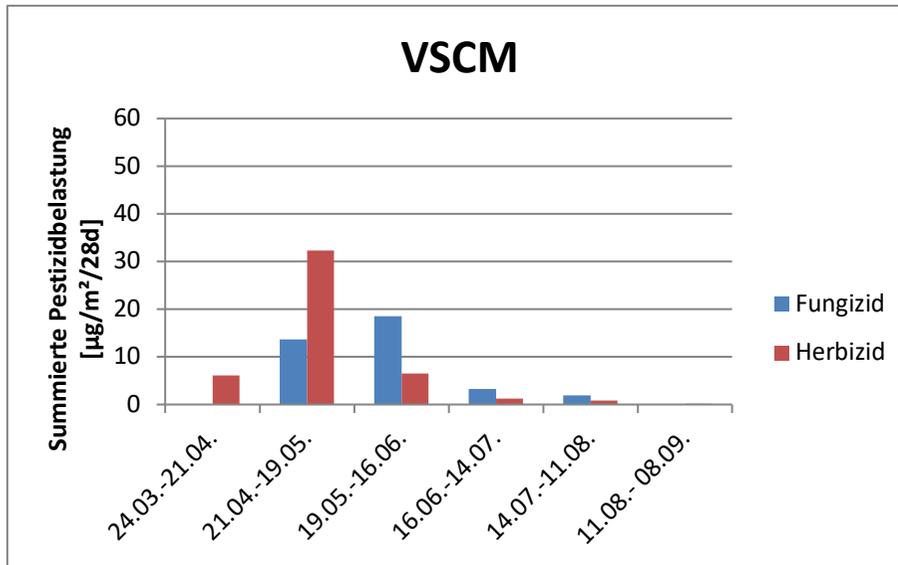


Abbildung A11: Summierte Pestizidbelastung im Regenwasser pro Messperiode am Standort VSCM.

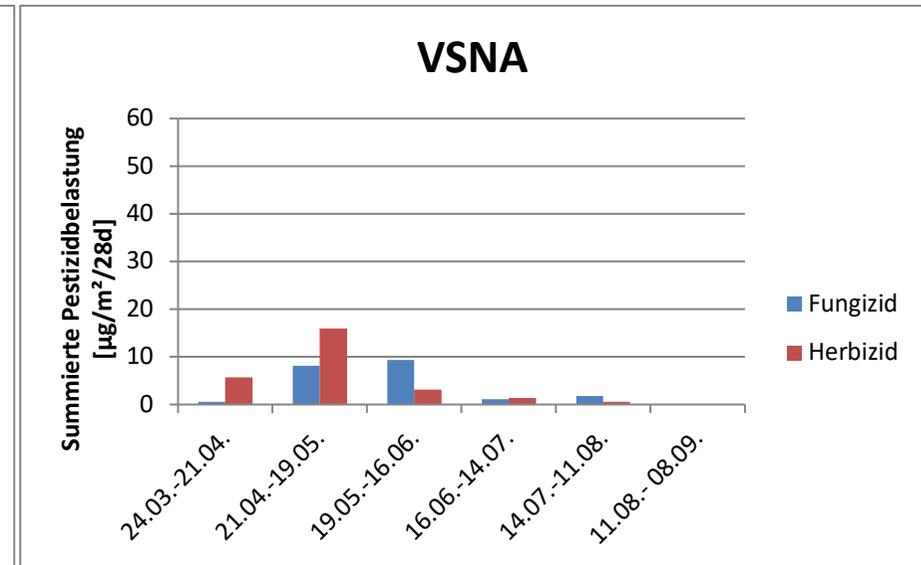


Abbildung A12: Summierte Pestizidbelastung im Regenwasser pro Messperiode am Standort VSNA.

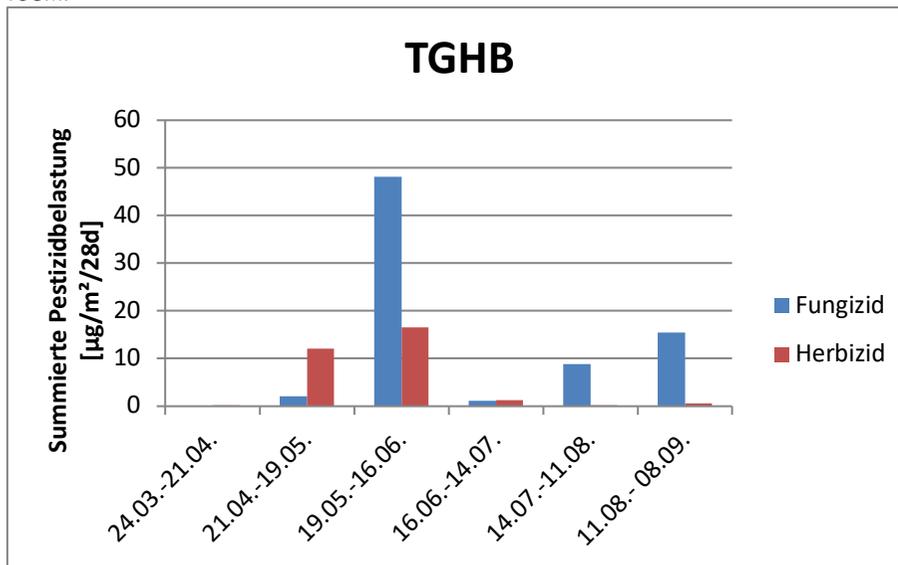


Abbildung A13: Summierte Pestizidbelastung im Regenwasser pro Messperiode am Standort TGHB.

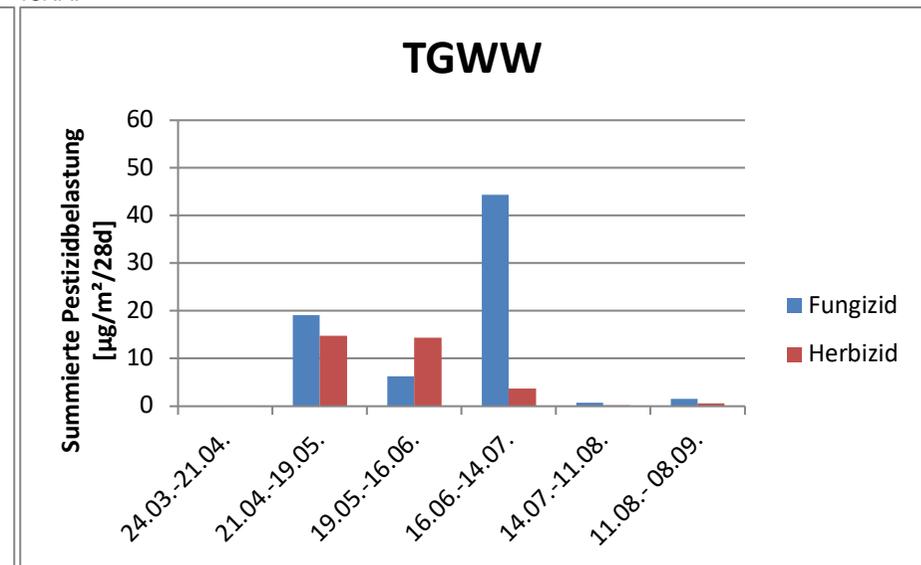


Abbildung A14: Summierte Pestizidbelastung im Regenwasser pro Messperiode am Standort TGWW.

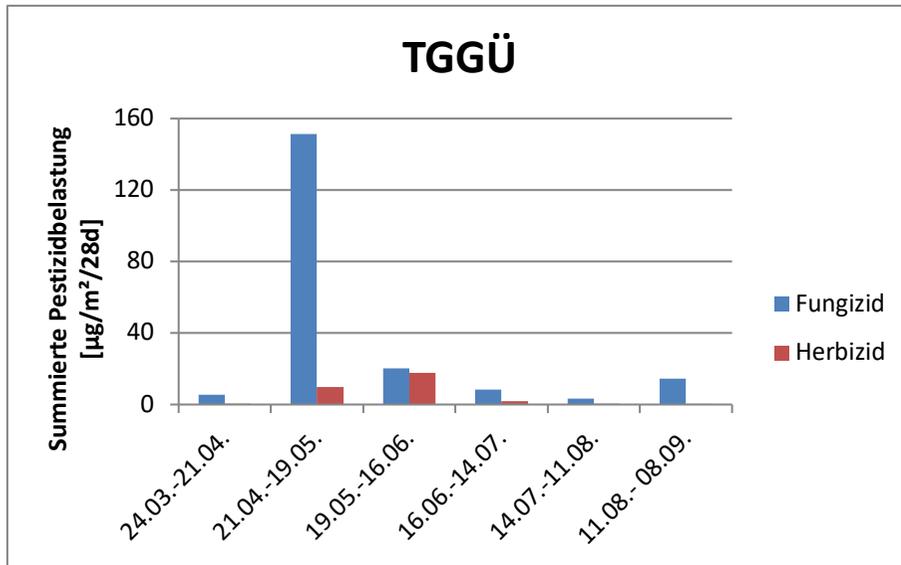


Abbildung A15: Summierte Pestizidbelastung im Regenwasser pro Messperiode am Standort TGGÜ.

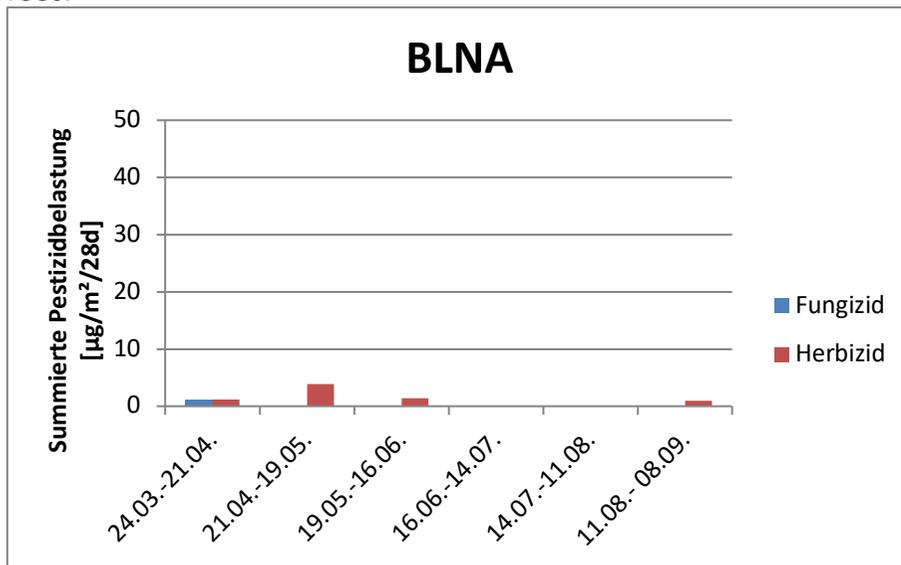


Abbildung A16: Summierte Pestizidbelastung in der Luft pro Messperiode am Standort BLNA.

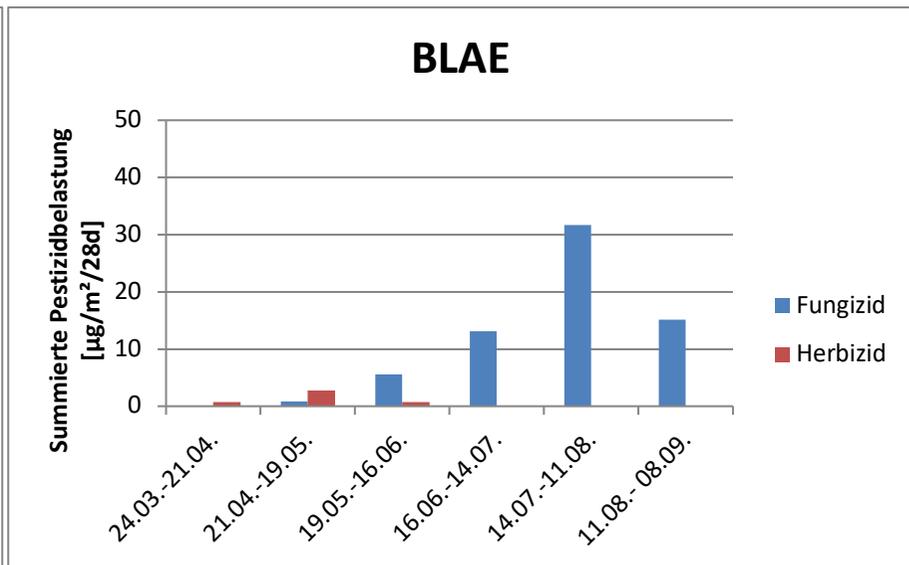


Abbildung A17: Summierte Pestizidbelastung in der Luft pro Messperiode am Standort BLAE.

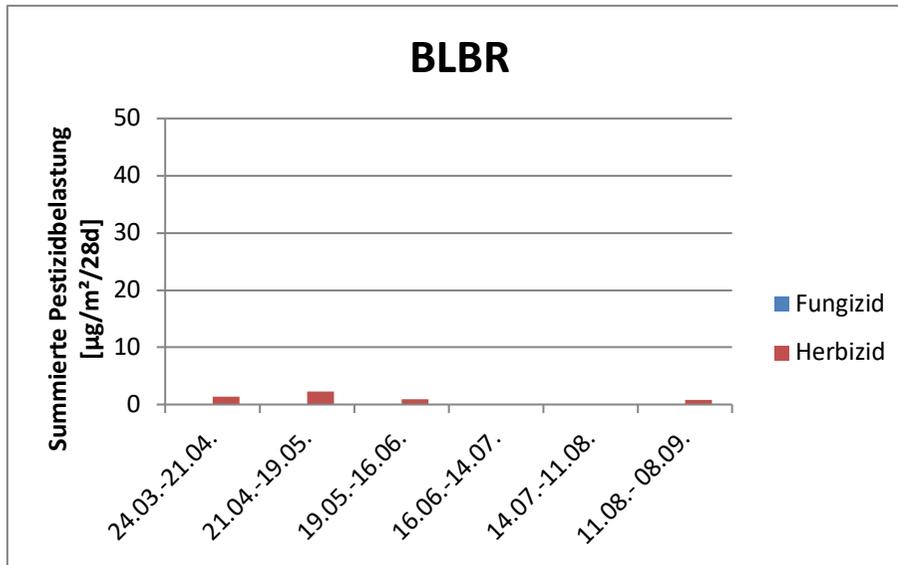


Abbildung A18: Summierte Pestizidbelastung in der Luft pro Messperiode am Standort BLBR.

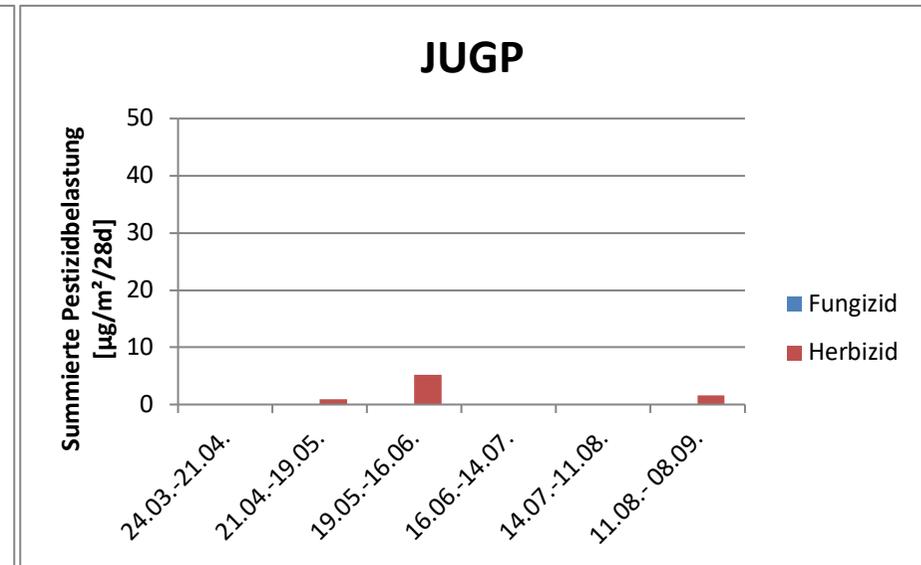


Abbildung A19: Summierte Pestizidbelastung in der Luft pro Messperiode am Standort JUGP.

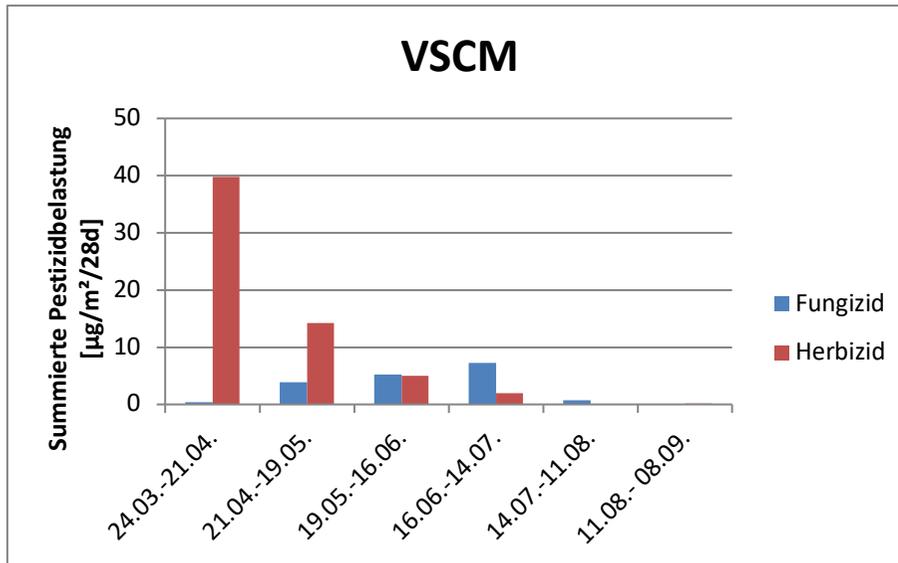


Abbildung A20: Summierte Pestizidbelastung in der Luft pro Messperiode am Standort VSCM.

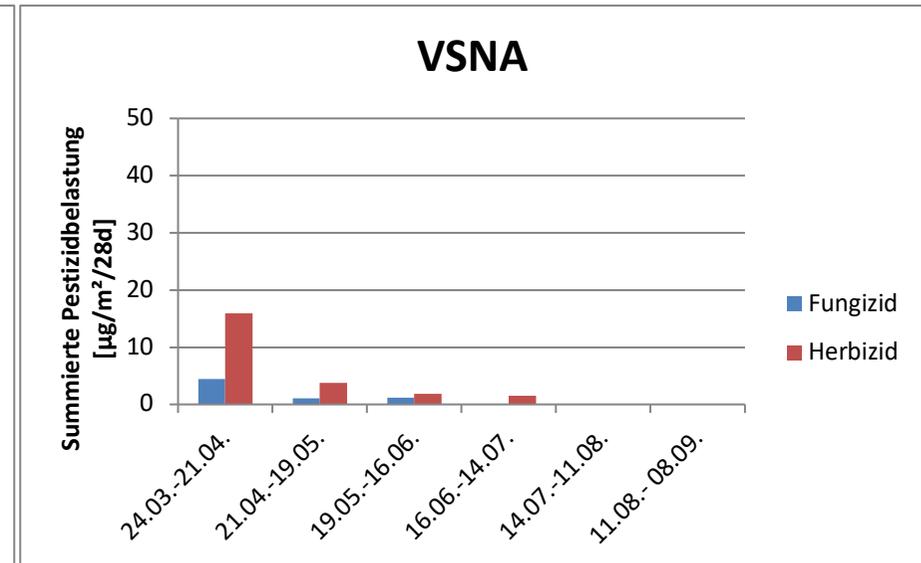


Abbildung A21: Summierte Pestizidbelastung in der Luft pro Messperiode am Standort VSNA.

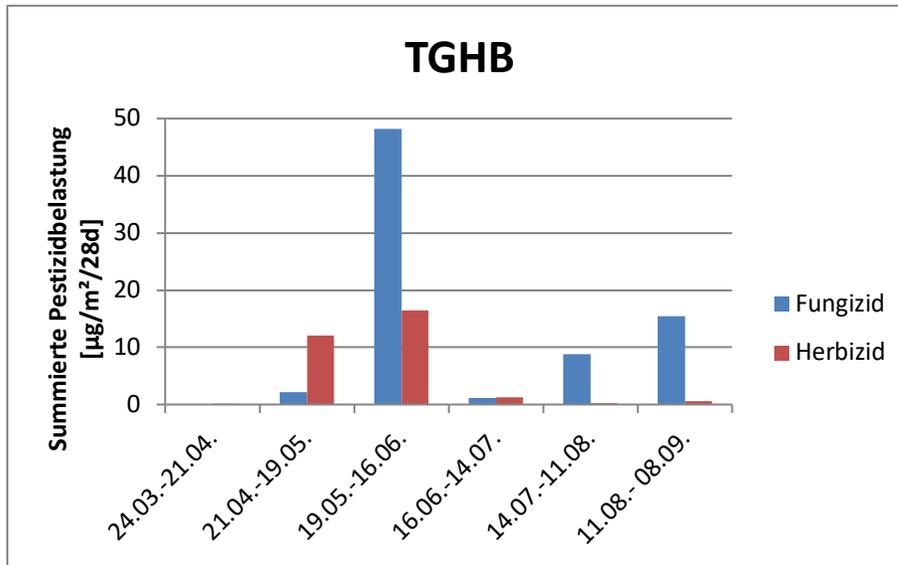


Abbildung A22 Summierte Pestizidbelastung in der Luft pro Messperiode am Standort TGHB.

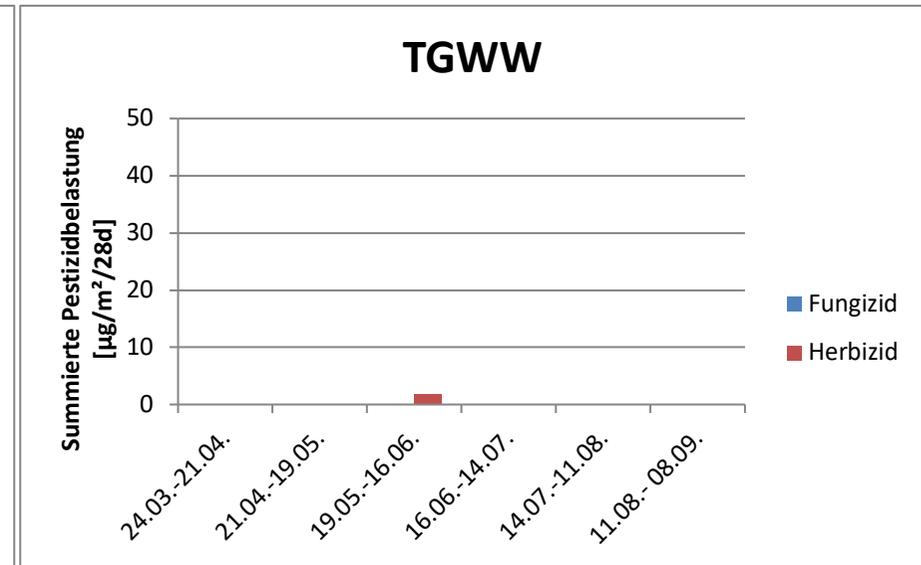


Abbildung A23: Summierte Pestizidbelastung in der Luft pro Messperiode am Standort TGWW.

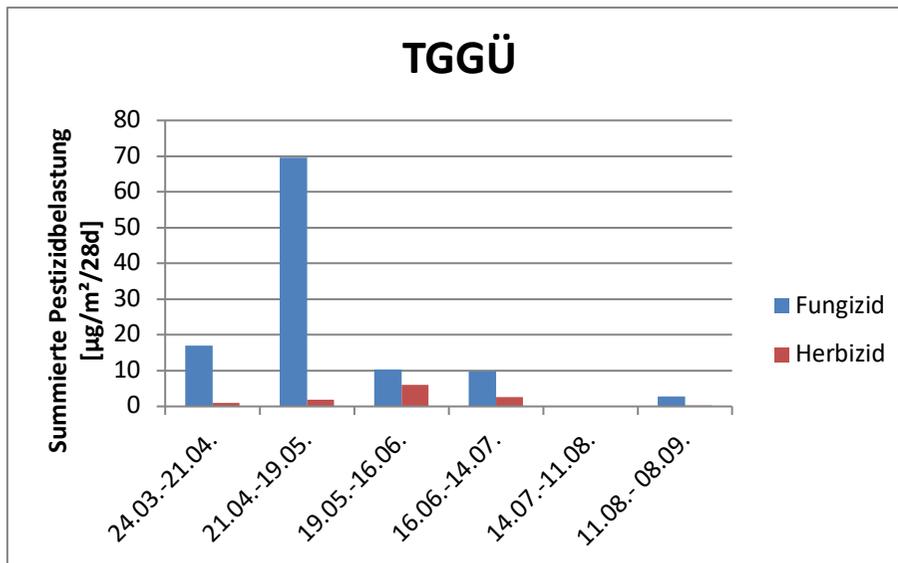


Abbildung A24: Summierte Pestizidbelastung in der Luft pro Messperiode am Standort TGGÜ.

A5 Analysewerte Regenproben

Tabelle A25: Zusammenstellung aller Befunde im Regenwasser in ng/Probe für jedes nachgewiesene Pflanzenschutzmittel pro Standort und Messperiode.

Als Beschreibung der Tabellen angeben: In der rechten Spalte wurden die Summen (Total) der jeweiligen Pflanzenschutzmittel über die gesamte Messperiode berechnet. Ebenso wurden in der untersten Zeile (Total-PSM) die Summen aller untersuchten Pestizid-Wirkstoffe pro Messperiode dargestellt. Folglich ist der Wert in der Zelle unten rechts die Summe aller Befunde am entsprechenden Standort über den gesamten Messzeitraum.

Azoxytrobin	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<5	<5	<5	6	<5	<5	6
BLAE	<5	<5	20	36	<5	<5	56
BLBR	<5	<5	7	5	<5	<5	12
JUGP	<5	<5	6	<5	<5	<5	6
VSCM	<5	<5	6	<5	<5	<5	6
VSNA	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
TGHB	<5	<5	22	6	<5	<5	28
TGWW	<5	<5	7	14	<5	<5	21
TGGÜ	<5	7	<5	<5	<5	<5	7
Total	0	7	67	66	0	0	140

Boscalid	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
BLAE	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
BLBR	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
JUGP	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
VSCM	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
VSNA	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
TGHB	<10	<10	<10	<10	<10	80	80
TGWW	<10	<10	<10	<10	<10	14	14
TGGÜ	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
Total	0	0	0	0	0	94	94

Carbendazim	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<2	4	<2	<2	<2	<2	4
BLAE	<2	<2	<2	<2	<2	<2	0
BLBR	<2	4	<2	<2	2	<2	6
JUGP	<2	<2	<2	<2	<2	<2	0
VSCM	<2	7	<2	<2	<2	<2	7
VSNA	<2	6	<2	<2	<2	<2	6
TGHB	<2	5	<2	<2	<2	<2	5
TGWW	<2	8	<2	<2	<2	<2	8
TGGÜ	4	17	<2	<2	<2	<2	21
Total	4	52	0	0	2	0	58

Cyprodinil	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<3	<3	<3	<3	<3	<3	0
BLAE	<3	<3	6	5	<3	68	79
BLBR	<3	<3	<3	<3	<3	<3	0
JUGP	<3	<3	<3	<3	<3	<3	0
VSCM	<3	10	4	5	<3	<3	19
VSNA	4	6	<3	<3	<3	<3	10
TGHB	<3	<3	<3	<3	11	5	16
TGWW	<3	5	<3	140	<3	<3	145
TGGÜ	27	940	54	25	9	16	1070
Total	31	961	63	175	20	89	1339

Bupirimat	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<1	<1	<1	<1	<1	<1	0
BLAE	<1	<1	<1	<1	<1	<1	0
BLBR	<1	<1	<1	<1	<1	<1	0
JUGP	<1	<1	<1	<1	<1	<1	0
VSCM	<1	<1	<1	<1	<1	<1	0
VSNA	<1	<1	<1	<1	<1	<1	0
TGHB	<1	<1	<1	<1	<1	<1	0
TGWW	<1	<1	<1	<1	<1	<1	0
TGGÜ	1	<1	<1	<1	<1	<1	1
Total	1	0	0	0	0	0	1

Difenoconazol	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<3	<3	3	<3	<3	<3	3
BLAE	<3	28	27	15	5	<3	75
BLBR	<3	<3	<3	<3	<3	<3	0
JUGP	<3	<3	<3	<3	<3	<3	0
VSCM	<3	27	16	5	<3	<3	48
VSNA	<3	22	13	3	4	<3	42
TGHB	<3	<3	110	<3	<3	<3	110
TGWW	<3	6	4	30	<3	<3	40
TGGÜ	7	10	11	<3	<3	<3	28
Total	7	92	184	53	9	0	345

DEET	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<2	20	12	20	73	53	178
BLAE	2	8	5	7	37	23	82
BLBR	<2	9	7	12	74	43	144
JUGP	<2	4	3	3	10	10	30
VSCM	<2	10	4	6	13	10	43
VSNA	<2	5	4	8	12	10	39
TGHB	<2	5	11	8	39	26	88
TGWW	<2	<2	6	15	13	16	50
TGGÜ	<2	6	14	350	52	27	449
Total	2	66	66	429	323	218	1104

Dimethoat	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<3	<3	<3	<3	<3	<3	0
BLAE	<3	<3	<3	<3	<3	<3	0
BLBR	<3	<3	<3	<3	<3	<3	0
JUGP	<3	<3	<3	<3	<3	<3	0
VSCM	<3	4	<3	<3	<3	<3	4
VSNA	<3	<3	<3	<3	<3	<3	0
TGHB	<3	<3	<3	<3	<3	<3	0
TGWW	<3	<3	<3	<3	<3	<3	0
TGGÜ	<3	<3	<3	<3	<3	<3	0
Total	0	4	0	0	0	0	4

Dimethachlor	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<1	<1	<1	<1	<1	10	10
BLAE	<1	<1	<1	<1	<1	10	10
BLBR	<1	<1	<1	<1	<1	9	9
JUGP	<1	<1	<1	<1	<1	47	47
VSCM	<1	<1	<1	<1	<1	<1	0
VSNA	<1	<1	<1	<1	<1	<1	0
TGHB	<1	<1	<1	<1	<1	6	6
TGWW	<1	<1	<1	<1	<1	4	4
TGGÜ	<1	<1	<1	<1	<1	3	3
Total	0	0	0	0	0	90	90

Dimethenamid	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<8	62	12	<8	<8	<8	74
BLAE	<8	42	16	<8	<8	<8	58
BLBR	<8	67	16	<8	<8	<8	83
JUGP	<8	<8	<8	<8	<8	<8	0
VSCM	<8	<8	<8	<8	<8	<8	0
VSNA	<8	<8	<8	<8	<8	<8	0
TGHB	<8	<8	24	<8	<8	<8	24
TGWW	<8	<8	18	<8	<8	<8	18
TGGÜ	<8	8	14	<8	<8	<8	22
Total	0	179	100	0	0	0	279

Dimethomorph	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<6	<6	<6	<6	<6	<6	0
BLAE	<6	<6	68	50	<6	<6	118
BLBR	<6	<6	7	<6	<6	<6	7
JUGP	<6	<6	10	<6	<6	<6	10
VSCM	<6	<6	11	<6	<6	<6	11
VSNA	<6	<6	9	<6	<6	<6	9
TGHB	<6	<6	9	<6	<6	<6	9
TGWW	<6	<6	<6	<6	<6	<6	0
TGGÜ	<6	<6	9	<6	<6	<6	9
Total	0	0	122	50	0	0	172

Diuron	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<8	<8	<8	<8	<8	<8	0
BLAE	<8	<8	<8	<8	<8	<8	0
BLBR	<8	<8	<8	<8	<8	<8	0
JUGP	<8	<8	<8	<8	<8	<8	0
VSCM	65	260	<8	<8	<8	<8	325
VSNA	48	110	<8	<8	<8	<8	158
TGHB	<8	<8	<8	<8	<8	<8	0
TGWW	<8	<8	<8	<8	<8	<8	0
TGGÜ	<8	<8	<8	<8	<8	<8	0
Total	113	370	0	0	0	0	483

Diuron-desmethyl	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<4	<4	<4	<4	<4	<4	0
BLAE	<4	<4	<4	<4	<4	<4	0
BLBR	<4	<4	<4	<4	<4	<4	0
JUGP	<4	<4	<4	<4	<4	<4	0
VSCM	12	19	<4	<4	<4	<4	31
VSNA	10	11	<4	<4	<4	<4	21
TGHB	<4	<4	<4	<4	<4	<4	0
TGWW	<4	<4	<4	<4	<4	<4	0
TGGÜ	<4	<4	<4	<4	<4	<4	0
Total	22	30	0	0	0	0	52

Ethofumesat	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
BLAE	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
BLBR	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
JUGP	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
VSCM	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
VSNA	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
TGHB	<10	22	<10	<10	<10	<10	22
TGWW	<10	17	<10	<10	<10	<10	17
TGGÜ	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
Total	0	39	0	0	0	0	39

Fenpropidin	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
BLAE	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
BLBR	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
JUGP	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
VSCM	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
VSNA	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
TGHB	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
TGWW	<5	<5	<5	37	<5	<5	37
TGGÜ	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
Total	0	0	0	37	0	0	37

Fenpropimorph	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<5	11	<5	<5	<5	14	25
BLAE	<5	18	17	13	6	12	66
BLBR	<5	6	<5	<5	<5	<5	6
JUGP	<5	13	9	5	<5	<5	27
VSCM	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
VSNA	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
TGHB	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
TGWW	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
TGGÜ	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
Total	0	47	26	18	6	26	124

Fenhexamid	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<7	<7	<7	<7	<7	<7	0
BLAE	<7	<7	<7	13	140	15	168
BLBR	<7	<7	<7	<7	<7	<7	0
JUGP	<7	<7	<7	<7	<7	<7	0
VSCM	<7	<7	<7	<7	<7	<7	0
VSNA	<7	<7	<7	<7	<7	<7	0
TGHB	<7	<7	<7	<7	11	<7	11
TGWW	<7	<7	<7	<7	<7	<7	0
TGGÜ	15	230	<7	<7	<7	<7	245
Total	15	230	0	13	151	15	424

Flufenacet	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<4	<4	<4	<4	<4	<4	0
BLAE	<4	<4	4	<4	<4	<4	4
BLBR	<4	<4	<4	<4	<4	<4	0
JUGP	<4	<4	40	5	<4	<4	45
VSCM	<4	<4	<4	<4	<4	<4	0
VSNA	<4	<4	<4	<4	<4	<4	0
TGHB	<4	<4	15	<4	<4	<4	15
TGWW	<4	<4	14	<4	<4	<4	14
TGGÜ	<4	<4	28	<4	<4	<4	28
Total	0	0	101	5	0	0	106

Fludioxonil	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<3	<3	<3	<3	<3	<3	0
BLAE	<3	<3	<3	5	200	170	375
BLBR	<3	<3	<3	4	<3	<3	4
JUGP	<3	<3	<3	<3	<3	<3	0
VSCM	<3	<3	<3	<3	8	<3	8
VSNA	<3	<3	<3	<3	18	<3	18
TGHB	<3	<3	<3	<3	39	76	115
TGWW	<3	<3	<3	86	<3	11	97
TGGÜ	15	460	72	15	23	240	825
Total	15	460	72	110	288	497	1442

Kresoxim-methyl	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
BLAE	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
BLBR	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
JUGP	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
VSCM	<5	34	28	6	<5	<5	68
VSNA	<5	15	20	<5	<5	<5	35
TGHB	<5	<5	5	<5	<5	<5	5
TGWW	<5	<5	<5	8	<5	<5	8
TGGÜ	<5	9	47	67	13	<5	136
Total	0	58	100	81	13	0	253

Icaridin	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<5	<5	<5	8	11	14	33
BLAE	<5	6	5	10	7	10	38
BLBR	<5	6	5	11	28	18	68
JUGP	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
VSCM	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
VSNA	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
TGHB	<5	<5	15	9	14	18	56
TGWW	<5	6	9	13	8	9	44
TGGÜ	<5	<5	8	20	5	<5	33
Total	0	18	42	70	74	68	272

Iprovalicarb	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
BLAE	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
BLBR	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
JUGP	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
VSCM	<5	<5	<5	<5	9	<5	9
VSNA	<5	<5	<5	<5	6	<5	6
TGHB	<5	<5	83	<5	24	87	194
TGWW	<5	18	<5	96	<5	<5	114
TGGÜ	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
Total	0	18	83	96	39	87	323

Linuron	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<3	<3	<3	<3	<3	<3	0
BLAE	<3	<3	<3	<3	<3	<3	0
BLBR	<3	<3	<3	<3	<3	<3	0
JUGP	<3	<3	<3	<3	<3	<3	0
VSCM	4	5	<3	<3	<3	<3	9
VSNA	<3	<3	<3	<3	<3	<3	0
TGHB	<3	<3	<3	<3	<3	<3	0
TGWW	<3	<3	<3	<3	<3	<3	0
TGGÜ	<3	<3	<3	<3	<3	<3	0
Total	4	5	0	0	0	0	9

Mandipropamid	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<4	<4	<4	<4	<4	<4	0
BLAE	<4	<4	29	74	9	7	119
BLBR	<4	<4	<4	5	<4	<4	5
JUGP	<4	<4	<4	<4	<4	<4	0
VSCM	<4	<4	87	20	6	<4	113
VSNA	<4	<4	20	7	<4	<4	27
TGHB	<4	<4	380	7	29	9	425
TGWW	<4	<4	<4	320	<4	<4	320
TGGÜ	<4	<4	<4	<4	<4	<4	0
Total	0	0	516	433	44	16	1009

Mecoprop	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<4	<4	<4	<4	<4	<4	0
BLAE	<4	7	<4	<4	<4	<4	7
BLBR	<4	<4	<4	<4	<4	<4	0
JUGP	<4	<4	5	<4	<4	<4	5
VSCM	<4	7	<4	<4	<4	<4	7
VSNA	<4	4	<4	<4	<4	<4	4
TGHB	<4	<4	5	<4	<4	<4	5
TGWW	<4	<4	<4	<4	<4	<4	0
TGGÜ	5	18	<4	<4	<4	<4	23
Total	5	36	10	0	0	0	51

Metalaxyl	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<2	<2	<2	<2	2	2	4
BLAE	<2	9	31	<2	<2	<2	40
BLBR	<2	<2	<2	<2	<2	<2	0
JUGP	<2	<2	<2	<2	<2	<2	0
VSCM	<2	48	97	4	<2	<2	149
VSNA	<2	27	54	3	<2	<2	84
TGHB	<2	<2	92	<2	<2	<2	92
TGWW	<2	210	4	3	<2	<2	218
TGGÜ	7	5	5	<2	<2	<2	17
Total	7	298	283	10	2	2	603

Metamitron-desamino	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<3	<3	<3	<3	<3	<3	0
BLAE	<3	<3	<3	<3	<3	<3	0
BLBR	<3	<3	<3	<3	<3	<3	0
JUGP	<3	<3	<3	<3	<3	<3	0
VSCM	<3	<3	<3	<3	<3	<3	0
VSNA	<3	<3	<3	5	<3	<3	5
TGHB	<3	4	<3	<3	<3	<3	4
TGWW	<3	5	<3	<3	<3	<3	5
TGGÜ	<3	<3	<3	<3	<3	<3	0
Total	0	9	0	5	0	0	14

Metazachlor	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<2	<2	<2	<2	<2	<2	0
BLAE	<2	<2	<2	<2	<2	4	4
BLBR	<2	<2	<2	<2	<2	4	4
JUGP	<2	<2	<2	<2	<2	<2	0
VSCM	<2	<2	<2	<2	<2	<2	0
VSNA	<2	<2	<2	<2	<2	<2	0
TGHB	<2	<2	<2	<2	<2	2	2
TGWW	<2	<2	<2	<2	<2	2	2
TGGÜ	<2	<2	<2	<2	<2	2	2
Total	0	0	0	0	0	15	15

Metamitron	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
BLAE	<5	7	<5	<5	<5	<5	7
BLBR	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
JUGP	<5	72	<5	<5	<5	<5	72
VSCM	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
VSNA	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
TGHB	<5	21	16	<5	<5	<5	37
TGWW	<5	27	19	<5	<5	<5	46
TGGÜ	<5	7	<5	<5	<5	<5	7
Total	0	134	35	0	0	0	169

Metolachlor	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<5	600	62	6	<5	7	675
BLAE	<5	500	69	10	<5	<5	579
BLBR	<5	690	58	9	<5	9	766
JUGP	<5	160	39	<5	<5	9	208
VSCM	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
VSNA	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
TGHB	<5	32	49	<5	<5	<5	81
TGWW	<5	36	48	6	<5	<5	90
TGGÜ	<5	39	47	7	<5	<5	93
Total	0	2057	372	38	0	25	2491

Methoxyfenozid	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
BLAE	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
BLBR	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
JUGP	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
VSCM	<5	26	7	<5	<5	<5	33
VSNA	<5	38	12	<5	<5	<5	50
TGHB	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
TGWW	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
TGGÜ	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
Total	0	64	19	0	0	0	83

Penconazol	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<4	<4	<4	<4	<4	<4	0
BLAE	<4	<4	12	11	<4	<4	23
BLBR	<4	<4	<4	<4	<4	<4	0
JUGP	<4	<4	<4	<4	<4	<4	0
VSCM	<4	58	40	10	5	<4	113
VSNA	<4	7	9	<4	<4	<4	16
TGHB	<4	<4	8	<4	18	<4	26
TGWW	<4	<4	<4	13	<4	<4	13
TGGÜ	<4	11	13	7	<4	<4	31
Total	0	76	82	41	23	0	222

Myclobutanil	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
BLAE	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
BLBR	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
JUGP	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
VSCM	<5	22	8	<5	<5	<5	30
VSNA	<5	30	6	<5	<5	<5	36
TGHB	<5	<5	7	<5	<5	<5	7
TGWW	<5	10	10	<5	<5	<5	20
TGGÜ	36	53	21	13	<5	<5	123
Total	36	115	52	13	0	0	216

Napropamid	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<2	<2	<2	<2	<2	6	6
BLAE	<2	<2	<2	<2	<2	10	10
BLBR	<2	<2	<2	<2	<2	4	4
JUGP	<2	<2	<2	<2	<2	6	6
VSCM	<2	<2	<2	<2	<2	<2	0
VSNA	<2	<2	<2	<2	<2	<2	0
TGHB	<2	<2	<2	<2	<2	3	3
TGWW	<2	<2	<2	<2	<2	3	3
TGGÜ	<2	5	<2	<2	<2	<2	5
Total	0	5	0	0	0	32	36

Pendimethalin	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<50	55	<50	<50	<50	<50	55
BLAE	<50	<50	<50	<50	<50	<50	0
BLBR	<50	93	<50	<50	<50	<50	93
JUGP	<50	<50	<50	<50	<50	<50	0
VSCM	<50	<50	<50	<50	<50	<50	0
VSNA	<50	<50	<50	<50	<50	<50	0
TGHB	<50	<50	<50	<50	<50	<50	0
TGWW	<50	<50	<50	<50	<50	<50	0
TGGÜ	<50	<50	<50	<50	<50	<50	0
Total	0	148	0	0	0	0	148

Pirimicarb	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<3	<3	<3	<3	<3	<3	0
BLAE	<3	<3	<3	<3	<3	<3	0
BLBR	<3	<3	<3	<3	<3	<3	0
JUGP	<3	<3	<3	<3	<3	<3	0
VSCM	<3	<3	<3	<3	<3	<3	0
VSNA	<3	<3	<3	<3	<3	<3	0
TGHB	<3	<3	<3	<3	<3	<3	0
TGWW	<3	<3	<3	<3	<3	<3	0
TGGÜ	<3	4	13	39	<3	<3	56
Total	0	4	13	39	0	0	56

Propamocarb	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<2	<2	10	3	18	<2	31
BLAE	<2	<2	14	4	10	2	30
BLBR	<2	<2	11	5	20	3	39
JUGP	<2	<2	32	<2	4	<2	36
VSCM	<2	<2	10	<2	5	<2	15
VSNA	<2	<2	6	2	5	<2	13
TGHB	<2	<2	31	7	20	5	62
TGWW	<2	<2	44	15	12	2	73
TGGÜ	<2	<2	19	7	14	<2	40
Total	0	0	177	43	109	12	340

Propiconazol	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	16	91	48	25	24	40	244
BLAE	3	53	26	13	7	11	113
BLBR	6	82	35	23	16	16	178
JUGP	3	57	26	14	6	11	116
VSCM	<2	<2	<2	<2	<2	<2	0
VSNA	<2	<2	5	<2	<2	<2	5
TGHB	<2	<2	<2	<2	<2	<2	0
TGWW	<2	<2	<2	<2	<2	<2	0
TGGÜ	<2	<2	<2	<2	<2	<2	0
Total	27	283	140	75	53	78	655

Prothioconazol- desthio	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<3	16	20	<3	<3	<3	36
BLAE	<3	10	29	<3	<3	<3	39
BLBR	<3	14	16	<3	<3	<3	30
JUGP	<3	11	17	<3	<3	<3	28
VSCM	<3	<3	3	<3	<3	<3	3
VSNA	<3	<3	<3	<3	<3	<3	0
TGHB	<3	22	27	<3	<3	<3	49
TGWW	<3	24	25	<3	<3	<3	49
TGGÜ	<3	20	53	<3	<3	<3	73
Total	0	117	190	0	0	0	307

Pyrimethanil	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<1	<1	<1	<1	<1	<1	0
BLAE	<1	<1	<1	<1	280	2	282
BLBR	<1	1	<1	<1	<1	<1	1
JUGP	<1	<1	<1	<1	<1	<1	0
VSCM	<1	6	<1	<1	<1	<1	6
VSNA	<1	3	<1	<1	<1	<1	3
TGHB	<1	5	2	<1	<1	<1	7
TGWW	<1	14	<1	<1	<1	<1	14
TGGÜ	<1	910	28	12	2	<1	952
Total	0	940	30	12	282	2	1265

Prosulfocarb	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<10	66	<10	<10	<10	<10	66
BLAE	<10	130	<10	20	<10	<10	150
BLBR	<10	67	<10	<10	<10	<10	67
JUGP	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
VSCM	<10	11	<10	<10	<10	<10	11
VSNA	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
TGHB	<10	120	11	<10	<10	<10	131
TGWW	<10	160	<10	<10	<10	<10	160
TGGÜ	<10	79	<10	<10	<10	<10	79
Total	0	633	11	20	0	0	664

Tebuconazol	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<2	2	8	<2	<2	<2	10
BLAE	<2	2	10	2	<2	<2	15
BLBR	<2	3	6	<2	<2	<2	9
JUGP	<2	3	7	<2	<2	<2	10
VSCM	<2	5	3	<2	<2	<2	8
VSNA	6	4	8	<2	<2	<2	19
TGHB	<2	<2	6	<2	<2	<2	6
TGWW	<2	3	6	<2	<2	<2	9
TGGÜ	<2	3	9	2	<2	<2	15
Total	6	26	63	4	0	0	100

Spiroxamin	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
BLAE	<5	9	12	<5	<5	<5	21
BLBR	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
JUGP	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
VSCM	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
VSNA	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
TGHB	<5	6	68	<5	<5	<5	74
TGWW	<5	37	7	7	<5	<5	51
TGGÜ	<5	<5	6	<5	<5	<5	6
Total	0	51	93	7	0	0	151

Thiacloprid	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
BLAE	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
BLBR	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
JUGP	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
VSCM	<5	41	22	<5	<5	<5	63
VSNA	7	28	10	<5	<5	<5	45
TGHB	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
TGWW	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
TGGÜ	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
Total	7	69	32	0	0	0	108

Terbutylazin	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<20	48	<20	<20	<20	<20	48
BLAE	<20	48	33	<20	<20	<20	81
BLBR	<20	54	23	<20	<20	<20	77
JUGP	<20	<20	85	<20	<20	<20	85
VSCM	<20	150	47	<20	<20	<20	197
VSNA	22	92	26	<20	<20	<20	140
TGHB	<20	<20	84	<20	<20	<20	84
TGWW	<20	<20	80	30	<20	<20	110
TGGÜ	<20	<20	110	<20	<20	<20	110
Total	22	392	488	30	0	0	932

Trifloxystrobin	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<3	<3	<3	<3	<3	<3	0
BLAE	<3	<3	5	<3	<3	<3	5
BLBR	<3	<3	<3	<3	<3	<3	0
JUGP	<3	<3	<3	<3	<3	<3	0
VSCM	<3	24	15	7	<3	<3	46
VSNA	<3	22	15	5	<3	<3	42
TGHB	<3	<3	3	<3	4	12	20
TGWW	<3	3	5	14	<3	<3	22
TGGÜ	<3	7	9	4	<3	<3	20
Total	0	57	52	30	4	12	155

Terbutylazin- desethyl	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<2	14	45	16	2	<2	78
BLAE	<2	20	81	24	3	<2	128
BLBR	<2	18	46	22	4	<2	90
JUGP	<2	10	110	20	4	<2	143
VSCM	27	120	67	23	15	3	255
VSNA	21	64	29	20	10	<2	144
TGHB	2	15	87	23	5	<2	132
TGWW	2	15	76	30	4	<2	127
TGGÜ	4	20	120	24	7	<2	174
Total	56	296	661	202	53	3	1270

A6 Analysewerte Luftproben

Tabelle A26: Zusammenstellung aller Befunde in der Luft in ng/Probe für jedes nachgewiesene Pflanzenschutzmittel pro Standort und Messperiode.

2,4-D	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
BLAE	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
BLBR	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
JUGP	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
VSCM	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
VSNA	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
TGHB	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
TGWW	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
TGGÜ	<5	8	6	<5	<5	8	23
Total	0	8	6	0	0	8	23

Cyprodinil	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<10	<10	<10	<10	n.	<10	0
BLAE	<10	<10	<10	100	210	550	860
BLBR	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
JUGP	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
VSCM	n.	<10	<10	23	n.	<10	23
VSNA	140	21	<10	<10	n.	<10	161
TGHB	<10	n.	<10	>1000(2300)*	170	33	1203
TGWW	<10	n.	<10	<10	n.	<10	0
TGGÜ	490	>1000 (3000)*	220	230	n.	54	1994
Total	630	1021	220	1353	380	637	4241

Dimethachlor	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<5	<5	<5	<5	<5	5	5
BLAE	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
BLBR	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
JUGP	<5	<5	<5	<5	<5	58	58
VSCM	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
VSNA	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
TGHB	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
TGWW	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
TGGÜ	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
Total	0	0	0	0	0	63	63

Dinoterb	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	23	<20	<20	<20	<20	<20	23
BLAE	26	<20	<20	<20	<20	<20	26
BLBR	24	<20	<20	<20	<20	<20	24
JUGP	<20	<20	<20	<20	<20	<20	0
VSCM	<20	<20	<20	<20	<20	<20	0
VSNA	<20	<20	<20	<20	<20	<20	0
TGHB	<20	<20	<20	<20	<20	<20	0
TGWW	<20	<20	<20	<20	<20	<20	0
TGGÜ	23	<20	<20	<20	<20	<20	23
Total	96	0	0	0	0	0	96

DEET	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	17	26	33	63	140	150	428
BLAE	28	32	<10	12	110	26	207
BLBR	<10	<10	11	32	90	65	198
JUGP	<10	<10	<10	<10	18	15	33
VSCM	<10	15	21	32	52	37	157
VSNA	<10	20	13	22	28	22	105
TGHB	<10	<10	13	19	410	24	466
TGWW	<10	<10	12	12	26	19	69
TGGÜ	<10	<10	<10	15	120	44	179
Total	44	93	103	206	994	402	1842

Fenhexamid	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<100	<100	n.	<100	<100	<100	0
BLAE	<100	<100	<100	265	<100	<100	265
BLBR	<100	<100	<100	<100	<100	<100	0
JUGP	n.	<100	<100	<100	<100	<100	0
VSCM	n.	<100	n.	<100	<100	<100	0
VSNA	<100	<100	n.	<100	<100	<100	0
TGHB	n.	<100	<100	<100	<100	<100	0
TGWW	n.	<100	n.	<100	<100	<100	0
TGGÜ	n.	290	<100	<100	<100	<100	290
Total	0	290	0	265	0	0	555

Diuron	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<10	<10	n.	<10	n.	<10	0
BLAE	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
BLBR	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
JUGP	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
VSCM	280	13	<10	n.	n.	<10	293
VSNA	98	15	<10	<10	<10	<10	113
TGHB	<10	n.	<10	<10	<10	<10	0
TGWW	n.	<10	<10	<10	<10	<10	0
TGGÜ	<10	n.	n.	<10	n.	<10	0
Total	378	28	0	0	0	0	406

Fludioxonil	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<20	<20	<20	<20	<20	<20	0
BLAE	<20	<20	<20	22	97	<20	119
BLBR	<20	<20	<20	<20	<20	<20	0
JUGP	<20	<20	<20	<20	<20	<20	0
VSCM	<20	<20	<20	<20	<20	<20	0
VSNA	<20	<20	<20	<20	<20	<20	0
TGHB	<20	<20	<20	<20	<20	45	45
TGWW	<20	<20	<20	<20	<20	<20	0
TGGÜ	<20	230	73	<20	<20	45	348
Total	0	230	73	22	97	90	511

Fenpropidin	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<25	<25	<25	<25	<25	<25	0
BLAE	<25	<25	<25	<25	<25	<25	0
BLBR	<25	<25	<25	<25	<25	<25	0
JUGP	<25	<25	<25	<25	<25	<25	0
VSCM	<25	<25	<25	240	<25	<25	240
VSNA	<25	<25	<25	<25	<25	<25	0
TGHB	<25	<25	<25	27	<25	<25	27
TGWW	<25	<25	<25	<25	<25	<25	0
TGGÜ	<25	<25	<25	<25	<25	<25	0
Total	0	0	0	267	0	0	267

Fenpropimorph	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	37	<35	<35	<35	<35	<35	37
BLAE	<35	<35	<35	<35	<35	<35	0
BLBR	<35	<35	<35	<35	<35	<35	0
JUGP	<35	<35	<35	<35	<35	<35	0
VSCM	<35	<35	<35	<35	<35	<35	0
VSNA	<35	<35	<35	<35	<35	<35	0
TGHB	<35	<35	<35	<35	<35	<35	0
TGWW	<35	<35	<35	<35	<35	<35	0
TGGÜ	<35	<35	<35	<35	<35	<35	0
Total	37	0	0	0	0	0	37

Flufenacet	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
BLAE	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
BLBR	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
JUGP	<10	<10	17	<10	<10	<10	17
VSCM	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
VSNA	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
TGHB	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
TGWW	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
TGGÜ	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
Total	0	0	17	0	0	0	17

Icaridin	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<30	<30	<30	48	53	41	142
BLAE	<30	<30	<30	<30	<30	<30	0
BLBR	<30	<30	<30	<30	<30	<30	0
JUGP	<30	<30	<30	<30	<30	<30	0
VSCM	<30	<30	<30	<30	<30	<30	0
VSNA	<30	<30	<30	<30	<30	<30	0
TGHB	<30	<30	<30	<30	<30	<30	0
TGWW	<30	<30	<30	<30	<30	<30	0
TGGÜ	<30	<30	<30	<30	<30	<30	0
Total	0	0	0	48	53	41	142

Iprovalicarb	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
BLAE	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
BLBR	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
JUGP	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
VSCM	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
VSNA	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
TGHB	<10	<10	57	34	28	13	132
TGWW	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
TGGÜ	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
Total	0	0	57	34	28	13	132

Mecoprop	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
BLAE	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
BLBR	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
JUGP	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
VSCM	<5	<5	12	<5	<5	5	17
VSNA	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
TGHB	6	8	10	<5	<5	<5	24
TGWW	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
TGGÜ	11	27	<5	<5	<5	<5	38
Total	17	34	22	0	0	5	78

Metolachlor	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	21	140	49	<20	<20	31	241
BLAE	<20	100	28	<20	<20	<20	128
BLBR	24	84	34	<20	<20	30	172
JUGP	<20	33	23	<20	<20	<20	56
VSCM	<20	<20	<20	<20	<20	<20	0
VSNA	<20	<20	<20	<20	<20	<20	0
TGHB	<20	<20	30	<20	<20	<20	30
TGWW	<20	<20	28	<20	<20	<20	28
TGGÜ	<20	34	54	65	<20	<20	153
Total	45	390	246	65	0	61	807

Penconazol	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<50	<50	<50	<50	<50	<50	0
BLAE	<50	<50	<50	<50	<50	<50	0
BLBR	<50	<50	<50	<50	<50	<50	0
JUGP	<50	<50	<50	<50	<50	<50	0
VSCM	<50	50	<50	<50	<50	<50	50
VSNA	<50	<50	<50	<50	<50	<50	0
TGHB	<50	<50	<50	<50	<50	<50	0
TGWW	<50	<50	<50	<50	<50	<50	0
TGGÜ	<50	<50	<50	72	<50	<50	72
Total	0	50	0	72	0	0	122

Metalaxyl	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
BLAE	<10	32	200	<10	<10	<10	232
BLBR	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
JUGP	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
VSCM	<10	89	190	<10	<10	<10	279
VSNA	<10	18	42	<10	<10	<10	60
TGHB	<10	730	840	<10	<10	<10	1570
TGWW	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
TGGÜ	96	<10	<10	<10	<10	<10	96
Total	96	869	1272	0	0	0	2237

Pyrimethanil	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
BLAE	<10	<10	<10	86	840	<10	926
BLBR	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
JUGP	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
VSCM	15	<10	<10	<10	<10	<10	15
VSNA	20	<10	<10	<10	<10	<10	20
TGHB	<10	23	<10	<10	<10	<10	23
TGWW	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
TGGÜ	29	>1000 (3200)*	81	51	<10	<10	1160
Total	64	1023	81	137	840	0	2144

Pirimicarb	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
BLAE	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
BLBR	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
JUGP	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
VSCM	32	<10	<10	<10	<10	<10	32
VSNA	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
TGHB	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
TGWW	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
TGGÜ	<10	12	150	64	<10	<10	226
Total	32	12	150	64	0	0	258

Terbuthylazin	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<25	<25	<25	<25	<25	<25	0
BLAE	<25	<25	<25	<25	<25	<25	0
BLBR	<25	<25	<25	<25	<25	<25	0
JUGP	<25	<25	120	<25	<25	<25	120
VSCM	>1000 (2400)*	440	140	71	n.	<25	1651
VSNA	450	120	66	54	<25	<25	690
TGHB	<25	<25	54	<25	<25	<25	54
TGWW	<25	<25	37	<25	<25	<25	37
TGGÜ	<25	<25	130	31	<25	<25	161
Total	1450	560	547	156	0	0	2713

Spiroxamin	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
BLAE	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
BLBR	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
JUGP	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
VSCM	<10	<10	<10	<10	28	<10	28
VSNA	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
TGHB	<10	60	100	<10	<10	<10	160
TGWW	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
TGGÜ	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0
Total	0	60	100	0	28	0	188

Terbuthylazin- desethyl	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.	Total
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.	
BLNA	<25	<25	<25	<25	<25	<25	0
BLAE	<25	<25	<25	<25	<25	<25	0
BLBR	<25	<25	<25	<25	<25	<25	0
JUGP	<25	<25	28	<25	<25	<25	28
VSCM	160	62	30	<25	<25	<25	252
VSNA	29	<25	<25	<25	<25	<25	29
TGHB	<25	<25	<25	<25	<25	<25	0
TGWW	<25	<25	<25	<25	<25	<25	0
TGGÜ	<25	<25	35	<25	<25	<25	35
Total	189	62	93	0	0	0	344

A7 Luftproben Konzentrationen

Tabelle A27: Approximative Konzentration in der Luft in ng/m³ (Basis 4 Wochenproben, Umrechnung mit Aufnahmerate von 4 m³/Tag)

	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.
2,4-D	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.
BLNA	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045
BLAE	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045
BLBR	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045
JUGP	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045
VSCM	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045
VSNA	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045
TGHB	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045
TGWW	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045
TGGÜ	<0.045	0.071	0.054	<0.045	<0.045	0.071

	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.
Cyprodinil	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.
BLNA	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	n.	<0.09
BLAE	<0.09	<0.09	<0.09	0.89	1.88	4.91
BLBR	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09
JUGP	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09
VSCM	n.	<0.09	<0.09	0.21	n.	<0.09
VSNA	1.25	0.19	<0.09	<0.09	n.	<0.09
TGHB	<0.09	n.	<0.09	> 9 (20.5)	1.52	0.29
TGWW	<0.09	n.	<0.09	<0.09	n.	<0.09
TGGÜ	4.38	>9 (27)*	1.96	2.05	n.	0.48

	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.
Dimethachlor	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.
BLNA	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045	0.045
BLAE	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045
BLBR	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045
JUGP	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045	0.518
VSCM	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045
VSNA	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045
TGHB	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045
TGWW	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045
TGGÜ	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045

	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.
Dinoterb	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.
BLNA	0.21	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18
BLAE	0.23	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18
BLBR	0.21	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18
JUGP	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18
VSCM	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18
VSNA	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18
TGHB	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18
TGWW	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18
TGGÜ	0.21	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18

	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.
DEET						
BLNA	0.152	0.232	0.295	0.563	1.250	1.339
BLAE	0.250	0.286	<0.09	0.107	0.982	0.232
BLBR	<0.09	<0.09	0.098	0.286	0.804	0.580
JUGP	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	0.161	0.134
VSCM	<0.09	0.134	0.188	0.286	0.464	0.330
VSNA	<0.09	0.179	0.116	0.196	0.250	0.196
TGHB	<0.09	<0.09	0.116	0.170	3.661	0.214
TGWW	<0.09	<0.09	0.107	0.107	0.232	0.170
TGGÜ	<0.09	<0.09	<0.09	0.134	1.071	0.393
Fenhexamid						
BLNA	<0.9	<0.9	n.	<0.9	<0.9	<0.9
BLAE	<0.9	<0.9	<0.9	2.37	<0.9	<0.9
BLBR	<0.9	<0.9	<0.9	<0.9	<0.9	<0.9
JUGP	n.	<0.9	<0.9	<0.9	<0.9	<0.9
VSCM	n.	<0.9	n.	<0.9	<0.9	<0.9
VSNA	<0.9	<0.9	n.	<0.9	<0.9	<0.9
TGHB	n.	<0.9	<0.9	<0.9	<0.9	<0.9
TGWW	n.	<0.9	n.	<0.9	<0.9	<0.9
TGGÜ	n.	2.59	<0.9	<0.9	<0.9	<0.9

	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.
Diuron						
BLNA	<0.09	<0.09	n.	<0.09	n.	<0.09
BLAE	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09
BLBR	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09
JUGP	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09
VSCM	2.500	0.116	<0.09	n.	n.	<0.09
VSNA	0.875	0.134	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09
TGHB	<0.09	n.	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09
TGWW	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09
TGGÜ	<0.09	n.	n.	<0.09	n.	<0.09
Fludioxonil						
BLNA	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18
BLAE	<0.18	<0.18	<0.18	0.20	0.87	<0.18
BLBR	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18
JUGP	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18
VSCM	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18
VSNA	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18
TGHB	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	0.40
TGWW	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18
TGGÜ	<0.18	2.05	0.65	<0.18	<0.18	0.40

Iprovalicarb	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.
BLNA	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09
BLAE	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09
BLBR	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09
JUGP	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09
VSCM	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09
VSNA	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09
TGHB	<0.09	<0.09	0.51	0.30	0.25	0.12
TGWW	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09
TGGÜ	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09

Mecoprop	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.
BLNA	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045
BLAE	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045
BLBR	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045
JUGP	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045
VSCM	<0.045	<0.045	0.11	<0.045	<0.045	0.04
VSNA	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045
TGHB	0.05	0.07	0.09	<0.045	<0.045	<0.045
TGWW	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045
TGGÜ	0.10	0.24	<0.045	<0.045	<0.045	<0.045

Metolachlor	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.
BLNA	0.19	1.25	0.44	<0.18	<0.18	0.28
BLAE	<0.18	0.89	0.25	<0.18	<0.18	<0.18
BLBR	0.21	0.75	0.30	<0.18	<0.18	0.27
JUGP	<0.18	0.29	0.21	<0.18	<0.18	<0.18
VSCM	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18
VSNA	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18
TGHB	<0.18	<0.18	0.27	<0.18	<0.18	<0.18
TGWW	<0.18	<0.18	0.25	<0.18	<0.18	<0.18
TGGÜ	<0.18	0.30	0.48	0.58	<0.18	<0.18

Penconazol	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.
BLNA	<0.45	<0.45	<0.45	<0.45	<0.45	<0.45
BLAE	<0.45	<0.45	<0.45	<0.45	<0.45	<0.45
BLBR	<0.45	<0.45	<0.45	<0.45	<0.45	<0.45
JUGP	<0.45	<0.45	<0.45	<0.45	<0.45	<0.45
VSCM	<0.45	0.45	<0.45	<0.45	<0.45	<0.45
VSNA	<0.45	<0.45	<0.45	<0.45	<0.45	<0.45
TGHB	<0.45	<0.45	<0.45	<0.45	<0.45	<0.45
TGWW	<0.45	<0.45	<0.45	<0.45	<0.45	<0.45
TGGÜ	<0.45	<0.45	<0.45	0.64	<0.45	<0.45

Metalaxyl	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.
BLNA	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09
BLAE	<0.09	0.29	1.79	<0.09	<0.09	<0.09
BLBR	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09
JUGP	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09
VSCM	<0.09	0.79	1.70	<0.09	<0.09	<0.09
VSNA	<0.09	0.16	0.38	<0.09	<0.09	<0.09
TGHB	<0.09	6.52	7.50	<0.09	<0.09	<0.09
TGWW	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09
TGGÜ	0.86	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09

Pyrimethanil	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.
BLNA	< 0.09	< 0.09	< 0.09	< 0.09	< 0.09	< 0.09
BLAE	< 0.09	< 0.09	< 0.09	0.77	7.50	< 0.09
BLBR	< 0.09	< 0.09	< 0.09	< 0.09	< 0.09	< 0.09
JUGP	< 0.09	< 0.09	< 0.09	< 0.09	< 0.09	< 0.09
VSCM	0.13	< 0.09	< 0.09	< 0.09	< 0.09	< 0.09
VSNA	0.18	< 0.09	< 0.09	< 0.09	< 0.09	< 0.09
TGHB	< 0.09	0.21	< 0.09	< 0.09	< 0.09	< 0.09
TGWW	< 0.09	< 0.09	< 0.09	< 0.09	< 0.09	< 0.09
TGGÜ	0.26	>9 (28.5)*	0.72	0.46	< 0.09	< 0.09

Pirimicarb	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.
BLNA	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09
BLAE	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09
BLBR	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09
JUGP	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09
VSCM	0.29	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09
VSNA	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09
TGHB	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09
TGWW	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09
TGGÜ	<0.09	0.11	1.34	0.57	0.09	0.09

Terbuthylazin	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.
BLNA	<0.22	<0.22	<0.22	<0.22	<0.22	<0.22
BLAE	<0.22	<0.22	<0.22	<0.22	<0.22	<0.22
BLBR	<0.22	<0.22	<0.22	<0.22	<0.22	<0.22
JUGP	<0.22	<0.22	1.07	<0.22	<0.22	<0.22
VSCM	>9(21.4)*	3.93	1.25	0.63	n.	<0.22
VSNA	4.02	1.07	0.59	0.48	<0.22	<0.22
TGHB	<0.22	<0.22	0.48	<0.22	<0.22	<0.22
TGWW	<0.22	<0.22	0.33	<0.22	<0.22	<0.22
TGGÜ	<0.22	<0.22	1.16	0.28	<0.22	<0.22

	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.
Spiroxamin	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.
BLNA	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09
BLAE	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09
BLBR	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09
JUGP	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09
VSCM	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	0.25	<0.09
VSNA	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09
TGHB	<0.09	0.54	0.89	<0.09	<0.09	<0.09
TGWW	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09
TGGÜ	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09

	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.
Terbutylazin- desethyl	24.03.	21.04.	19.05.	16.06.	14.07.	11.08.
	-21.04.	-19.05.	-16.06.	-14.07.	-11.08.	-08.09.
BLNA	<0.22	<0.22	<0.22	<0.22	<0.22	<0.22
BLAE	<0.22	<0.22	<0.22	<0.22	<0.22	<0.22
BLBR	<0.22	<0.22	<0.22	<0.22	<0.22	<0.22
JUGP	<0.22	<0.22	0.25	<0.22	<0.22	<0.22
VSCM	1.43	0.55	0.27	<0.22	<0.22	<0.22
VSNA	0.26	<0.22	<0.22	<0.22	<0.22	<0.22
TGHB	<0.22	<0.22	<0.22	<0.22	<0.22	<0.22
TGWW	<0.22	<0.22	<0.22	<0.22	<0.22	<0.22
TGGÜ	<0.22	<0.22	0.31	<0.22	<0.22	<0.22
