

GERINGE KONZENTRATIONEN MIT GROSSER WIRKUNG

NACHWEIS VON PYRETHROID- UND ORGANOPHOSPHAT- INSEKTIZIDEN IN SCHWEIZER BÄCHEN IM pg l^{-1} -BEREICH

In sechs kleinen bis mittelgrossen Fließgewässern wurden die für aquatische Organismen extrem toxischen Pyrethroid- und Organophosphatinsektizide mittels einer Spezialanalytik bis in den Picogramm-pro-Liter-Bereich quantifiziert. An fünf der sechs untersuchten Standorte überschritten die gemessenen Insektizidkonzentrationen regelmässig chronische und zum Teil akute Qualitätskriterien. Die chronische Mischungsrisikobewertung zeigte während 43 bis 100% des Untersuchungszeitraums Risiken für die Invertebratengemeinschaft an.

Andrea Rösch; Birgit Beck; Juliane Hollender; Christian Stamm; Heinz Singer*, Eawag
Tobias Doppler, VSA Plattform Wasserqualität
Marion Junghans, Oekotoxzentrum

RÉSUMÉ

CONCENTRATIONS MINIMES – EFFET MAXIMAL – DETECTION D'INSECTICIDES PYRÉTHRINOÏDES ET ORGANOPHOSPHORÉS DE L'ORDRE DU PICOGRAMME PAR LITRE DANS LES RUISSEAUX SUISSES

Les insecticides Pyréthriñoïdes et organophosphorés comptent parmi les plus toxiques pour les organismes aquatiques. Une concentration minimale de ces insecticides dans les eaux (pg/l à quelques ng/l) peut d'ores et déjà avoir un effet nuisible sur les organismes aquatiques. Cependant, jusqu'à présent, il n'existait pas de méthode analytique qui permettait de détecter les insecticides Pyréthriñoïdes et organophosphorés dans les eaux dans une plage de concentration très faible et pertinente d'un point de vue écotoxicologique. C'est pourquoi une méthode analytique a été développée, avec laquelle les insecticides Pyréthriñoïdes et organophosphorés peuvent être quantifiés dans les eaux avec des seuils de détection de l'ordre du pg/l . Par la suite, la méthode d'analyse développée a été appliquée sur des échantillons d'eau issus de 6 différents cours d'eau suisses de petite à moyenne taille, afin de déterminer pour la première fois des concentrations d'insecticides Pyréthriñoïdes et organophosphorés de l'ordre du pg/l et d'estimer le risque qui en résulte dans les eaux. Au total, 7 différents insecticides Pyréthriñoïdes ainsi que les 2 insecticides

AUSGANGSLAGE UND ZIELSETZUNG

Pestizide, angewendet als Pflanzenschutzmittel (PSM) oder Biozid, werden regelmässig in Gewässern nachgewiesen. Aufgrund ihrer beabsichtigten biologischen Wirksamkeit stellen sie eine Gefahr für aquatische Ökosysteme dar. Verschiedenste Monitoringprogramme (z. B. [1, 2]) der letzten Jahre haben gezeigt, dass besonders in Gebieten mit vorwiegend landwirtschaftlicher Landnutzung eine Vielzahl von PSM in kleinen Fließgewässern detektiert wird. Die nachgewiesenen PSM – darunter Herbizide, Fungizide und Insektizide – überschritten häufig während längerer Zeiträume toxizitätsbasierte Qualitätskriterien (QK). Basierend auf den Verkaufszahlen des Bundesamts für Landwirtschaft [3] wurden 2017 ca. 2000 t PSM in der Schweiz verkauft. Den überwiegenden Anteil daran bilden Herbizide und Fungizide, wobei nur ca. 8% der Gesamtverkaufsmenge auf Insektizide zurückzuführen sind. Allerdings sind Insektizide gemessen an ihren QK häufig um ein Vielfaches toxischer [4]. Zu den für Gewässerorganismen sehr toxischen Insektiziden zählen insbesondere die Pyrethroid- und Organophosphatinsektizide, deren Anteil an der Gesamtverkaufsmenge mit weniger als 1% allerdings gering ist.

* Kontakt: heinz.singer@eawag.ch

Welchem Risiko Gewässerorganismen durch Pyrethroid- und Organophosphatinsektizide trotz geringer Anwendungsmengen ausgesetzt sind, konnte bisher kaum quantifiziert werden. Zwar war es durch die stetige Weiterentwicklung der analytischen Methoden in der NAWA-SPEZ-17-Studie (Nationale Beobachtung der Oberflächengewässerqualität, problembezogene Spezialuntersuchung) möglich, 74% der im Jahr 2017 zugelassenen organisch-synthetischen PSM messtechnisch zu erfassen. Dennoch blieben trotz dieser Fortschritte in der Messtechnik und der Entwicklung von Multi-Substanz-Methoden analytische Lücken bestehen. Dazu gehörten vor allem die aus ökotoxikologischer Sicht hochrelevanten unpolaren Pyrethroid- und Organophosphatinsektizide, die mit zu den toxischsten Insektiziden für Gewässerorganismen zählen. Bereits bei geringster Konzentration (pg l^{-1} bis wenige ng l^{-1}) kann eine Schädigung für aquatische Organismen auftreten [5-7], weshalb die vom Oekotoxizentrum erarbeiteten toxizitätsbasierten akuten und chronischen Qualitätskriterien (AQK/CQK) dieser Insektizide im pg l^{-1} -Bereich liegen [4]. Auch innerhalb der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie (EU-WRRL) werden ausgewählte Pyrethroid- und Organophosphatinsektizide als prioritäre Stoffe gelistet [8]. Diese QK beziehen sich auf die Gesamtfraction an gelösten und Partikel/Schwebstoff-gebundenen Insektiziden im Gewässer. Dies ist von besonderer Bedeutung für die sehr unpolaren Pyrethroid- und Organophosphatinsektizide ($\log K_{ow} \sim 3-7$) [9], die folglich stark an Partikel und Schwebstoffe sorbieren. Bisher fehlte es an analytischen Methoden, die es ermöglichen, die Gesamtfraction von Pyrethroid- und Organophosphatinsektiziden im ökotoxikologisch relevanten Konzentrationsbereich im Gewässer zu erfassen. Einzig mittels der sogenannten passiven Probenahme (passive sampling) konnten Bestimmungsgrenzen im pg l^{-1} -Bereich erreicht werden [10]. Mit dieser Methode wurden in der

NAWA-SPEZ-12-Studie [11] bereits Überschreitungen der CQK von Pyrethroid- und Organophosphatinsektiziden beobachtet. Allerdings wird mit der passiven Probenahme nur die gelöste Fraction berücksichtigt, was nicht mit den Anforderungen der QK, die auf der Erfassung der Gesamtfraction beruhen, übereinstimmt. Weiterhin führt das Fehlen von substanzspezifischen Sammelraten, die für die Quantifizierung mittels passiver Probenahme notwendig sind, häufig dazu, dass Gewässerkonzentrationen nur mit grossen Unsicherheiten abgeschätzt werden können.

Deshalb war das Ziel dieser Studie, eine sensitive Analyse-methode für Pyrethroid- und Organophosphatinsektizide zu entwickeln, die Bestimmungsgrenzen unterhalb ihrer entsprechenden CQK aufweist und es somit ermöglicht, die Gewässerqualität umfassender zu beurteilen. Die entwickelte Analyse-methode wurde anschliessend auf Wasserproben aus sechs verschiedenen kleinen bis mittelgrossen Schweizer Fließgewässern angewendet, um erstmals Pyrethroid- und Organophosphatkonzentrationen im pg l^{-1} -Bereich zu bestimmen und das daraus resultierende Risiko im Gewässer abzuschätzen. In einem der untersuchten Fließgewässer wurden bereits im Vorjahr Pyrethroid- und Organophosphatkonzentrationen gemessen. Dies ermöglichte zusätzlich einen Vergleich der Belastung über die Zeit.

VERWENDUNG, VERKAUFSMENGEN UND RELEVANTE KULTUREN

Synthetische Pyrethroidinsektizide werden als Wirkstoffe in PSM, Bioziden sowie Tier- und/oder Humanarzneimitteln verwendet. Im Untersuchungsjahr 2018 war ein Wirkstoff (Te-fluthrin) ausschliesslich als PSM zugelassen, während sechs

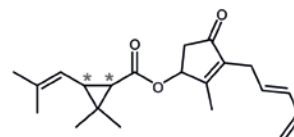
PYRETHROIDINSEKTIZIDE – STRUKTUR, WIRKMECHANISMUS UND SUBSTANZEIGENSCHAFTEN

Die Struktur synthetischer Pyrethroide beruht auf der der natürlich vorkommenden Pyrethrine, die als Wirkstoffe im natürlichen Insektizid Pyrethrum enthalten sind. Dieses wird von bestimmten Chrysanthemenarten (*Chrysanthemum sp.*) gegen Insektenfrass gebildet. Hauptinhaltsstoffe von Pyrethrum sind neben Jasmolin (I,II) und Cinerin (I,II) die Pyrethrine (I, II) (Fig. 1). Synthetische Pyrethroide besitzen zusätzliche Struktureinheiten, die ihre Stabilität und Wirksamkeit als Insektizid erhöhen. Eine mögliche Klassifizierung synthetischer Pyrethroide beruht auf dem Vorhandensein der α -Cyano-Gruppe (Typ-II-Pyrethroide), wohingegen Typ-I-Pyrethroiden diese Struktureinheit fehlt (Fig. 1).

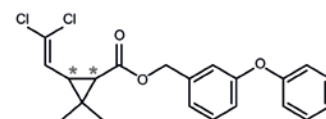
Pyrethroide sind Kontaktinsektizide. Ihre neurotoxische Wirkung beruht darauf, dass sie irreversibel Ionenkanäle in den Nervenmembranen blockieren [12].

Die meisten Pyrethroide besitzen zwischen einem und drei chirale Zentren, was zu zwei, vier bzw. acht Stereoisomeren führt. Die Stabilität und Toxizität der einzelnen Stereoisomere kann sich unterscheiden. Beispielsweise beruht die Toxizität von Cypermethrin (Fig. 1) vorwiegend auf zwei Stereoisomeren, wohingegen die übrigen sechs Stereoisomere deutlich weniger toxisch sind [13, 14].

Natürliches Insektizid: Pyrethrin I



Typ-I-Pyrethroide: z.B. Permethrin



Typ-II-Pyrethroide: z.B. Cypermethrin

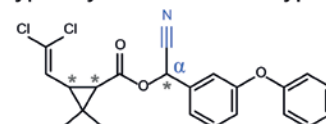


Fig. 1 Strukturen natürlicher und synthetischer Pyrethroidinsektizide. Chirale Zentren sind mit Sternchen, die α -Cyano-Gruppe der Typ-II-Pyrethroide ist blau markiert.

Wirkstoffe sowohl als PSM als auch als Biozid zugelassen waren. Insgesamt elf Wirkstoffe besaßen ausschliesslich eine Zulassung als Biozid. Einzelne Wirkstoffe besaßen zusätzlich eine Zulassung als Human- und/oder Tierarzneimittel (Tab. 2). Die beiden Organophosphatinsektizide Chlorpyrifos und Chlorpyrifos-methyl waren im Untersuchungszeitraum ausschliesslich als PSM zugelassen. Für als PSM zugelassene Pyrethroid- und Organophosphatinsektizide stehen schweizweite Verkaufszahlen des Bundesamts für Landwirtschaft zur Verfügung [3]. Im Gegensatz dazu werden für Biozide keine Verkaufsmengen erhoben.

Chlorpyrifos und Chlorpyrifos-methyl waren 2017 mengenmässig mit Verkaufsmengen von etwa fünf Tonnen die wichtigsten der untersuchten Insektizide im Bereich des Pflanzenschutzes [3]. Einige der Produkte mit den Wirkstoffen Chlorpyrifos und Chlorpyrifos-methyl dürfen seit August 2019 nicht mehr verwendet werden (PSM-Verzeichnis [15]). Ein generelles Verbot für diese Wirkstoffe ist geplant.

Die synthetischen Pyrethroidinsektizide Cypermethrin, λ -Cyhalothrin, Bifenthrin, Etofenprox und Deltamethrin wiesen im Jahr 2017 Verkaufsmengen pro PSM-Wirkstoff von jeweils weniger als einer Tonne auf [3]. Tefluthrin und Cyfluthrin waren im Untersuchungszeitraum nur als Saatbeizmittel in Rüben zugelassen, wozu keine Verwendungsmengen bekannt sind. Basierend auf Hochrechnungen von PSM-Anwendungsdaten von rund 300 Landwirtschaftsbetrieben der Vorjahre (*Zentrale Auswertung Agrarumweltindikatoren* (ZA-AUI) [16]), waren besonders Obst (v.a. Chlorpyrifos-methyl und Chlorpyrifos) sowie Raps (v.a. Chlorpyrifos, Bifenthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Etofenprox und λ -Cyhalothrin) und Gemüse (v.a. λ -Cyhalothrin, Deltamethrin und Cypermethrin) Pyrethroid- und Organophosphat-intensive Kulturen. Chlorpyrifos wies das breiteste Anwendungsspektrum der untersuchten Stoffe auf und wurde unter anderem auch im Kartoffel- und Rübenanbau gegen kulturspezifische Schadinsekten eingesetzt. Cypermethrin wird neben dem Einsatz im Raps- und Gemüseanbau zusätzlich als PSM im Wald verwendet, um liegendes Rundholz vor Schädlingen zu schützen.

Biozidanwendungen von Pyrethroidinsektiziden umfassen die Produktkategorie PT 8, welche die Anwendung von Insekti-

ziden als Holzschutzmittel im Innen- und Aussenbereich definiert sowie die Produktkategorie PT 18, die den Gebrauch von Insektiziden, Akariziden und Produkten gegen andere Arthropoden regelt.

STANDORTE UND LANDNUTZUNG

Es wurden sechs kleine bis mittelgrosse Fließgewässer in verschiedenen Regionen der Schweiz untersucht (Fig. 2), deren Einzugsgebiete (EZG) stark landwirtschaftlich genutzt sind. Diese Standorte sind Teil des Messprogramms NAWA TREND (Nationale Beobachtung der Oberflächengewässerqualität, Basismessnetz zur langfristigen Dauerbeobachtung).

Die Flächen der EZG je Standort variieren zwischen 1,4 und 34 km². Mit Ausnahme des EZG vom Boiron de Morges im Kanton Waadt (Abwasser im Vorfluter bei Niedrigwasser: 18%), weisen die EZG der ausgewählten Fließgewässer keine Kläranlageneinleitungen auf.

In allen EZG dominiert Ackerland (36–73% am EZG, Tab. 1). Pyrethroid- und Organophosphatinsektizide werden jedoch nicht in allen landwirtschaftlichen Kulturen eingesetzt, sondern insbesondere in Kulturen wie Raps, Obst und Gemüse (ZA-AUI [16]). Diese Kulturen werden in den EZG aller untersuchten Fließgewässer angebaut, allerdings in unterschiedlichem Ausmass. Die Flächenanteile der

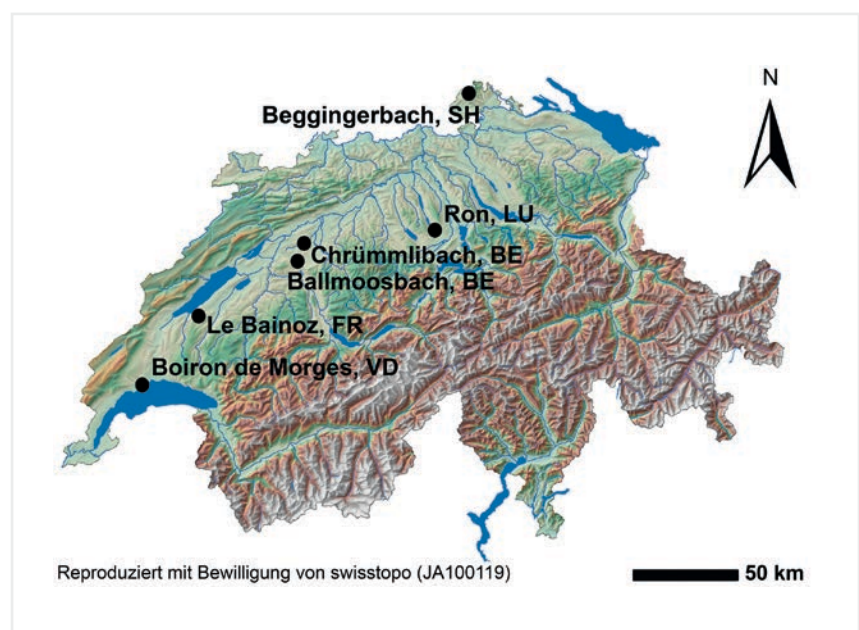


Fig. 2 Lage der sechs Einzugsgebiete in der Schweiz.

	Le Bainoz, FR	Ballmoosbach, BE	Beggingerbach, SH	Boiron de Morges, VD	Chrümmlibach, BE	Ron, LU
Grösse des EZG [km ²]	6,7	1,4	11	34	2,8	28
Anteile am EZG in %						
Siedlung	4,0	2,6	3,5	5,6	6,2	9,3
Wald	6,6	13	44	27	33	11
Naturwiese	14	3,3	9,7	4,0	4,7	22
Reben	0	0	0	5,3	0	0
Obst	0,2	1,2	0,7	2,1	0,2	3,7
Ackerland	64	73	36	44	47	40
Raps	5,5	6,1	5,3	5,6	2,3	1,5
Gemüse	0,6	1,0	0	0,7	0,1	0,1
Rüben	3,1	7,1	2,8	0,9	4,7	0,3

Tab. 1 Landnutzung der sechs untersuchten Einzugsgebiete (EZG) [17]. Die im Ackerland inbegriffenen Pyrethroid- und Organophosphat-intensiven Kulturen Raps, Rüben und Gemüse sind zusätzlich separat dargestellt, um Unterschiede dieser relevanten Kulturen zwischen den verschiedenen EZG aufzuzeigen.

Landnutzung wurden mithilfe der gewässerabschnittsbasierten Einzugsgebietsgliederung der Schweiz (GAB-EZGG-CH) [17] abgeschätzt und entsprechen somit nicht unbedingt der tatsächlichen Landnutzung in den Untersuchungsjahren. Insbesondere bei Kulturen mit kleinen Flächenanteilen (z.B. Gemüse) und in kleinen EZG besteht eine grössere Unsicherheit bezüglich der Flächenangaben zur Landnutzung. Die Siedlungsflächen sind mit Anteilen zwischen 2,6 und 9,3% am EZG eher gering.

METHODEN

PROBENAHME

An allen sechs Standorten wurden kontinuierlich zwischen Mitte März und Anfang Oktober 2018 mit automatisierten auf 4 °C gekühlten Probenehmern Wasserproben aus den Fliessgewässern entnommen. Die Probenahme wurde von den jeweiligen Kantonsbehörden durchgeführt und ist deshalb an den Standorten leicht unterschiedlich. Mindestens alle zwei Stunden (15 min bis 2 h) wurde dazu eine Teilprobe (15 bis 45 ml) gezogen und zu zeitproportionalen 2-Wochen-Mischproben vereint. Eine Ausnahme bildete der Chrümlisbach, wo 2017 zeitproportionale 3,5-Tage-Mischproben (alle 15 min eine Teilprobe à 20 ml) erstellt wurden. Aus den gemessenen Konzentrationen der 3,5-Tage-Mischproben wurden anschliessend zeitgewichtete 14-Tage-Durchschnittskonzentrationen berechnet. Dazu wurden jeweils die Konzentrationen aus vier aufeinanderfolgenden 3,5-Tage-Mischproben gemittelt.

Die Proben wurden wöchentlich oder zweiwöchentlich gekühlt zur Eawag gesendet und bis zur Probenaufbereitung bei -20 °C gelagert. Es wurden ausschliesslich Glasgefässe für die Probenentnahme, den Transport sowie die Lagerung verwendet. In der Probenkampagne 2018 wurden insgesamt 84 2-Wochen-Mischproben und pro Standort zwischen 12 und 15 Proben analysiert. 2017 wurden vom Standort Chrümlisbach 58 3,5-Tage-Mischproben analysiert. Somit konnten durch die kontinuierliche Probenahme von Mitte März bis Anfang Oktober für sechs Standorte eine durchgängige Belastungsabschätzung im Jahr 2018 und für den Standort Chrümlisbach zusätzlich ein Vergleich der Jahre 2017 und 2018 durchgeführt werden. Einzig technische Probleme bei der Pro-

benahme führten zu einem Verlust von zwei 2-Wochen-Mischproben am Standort Bainoz im Jahr 2018 sowie zum Verlust von zwei 3,5-Tage-Mischproben am Standort Chrümlisbach im Jahr 2017. Stabilitätstest haben gezeigt, dass während der Lagerung der Wasserproben im Dunkeln über eine Woche bei +4 °C (Temperatur während der Sammelphase der Wasserproben im Feldautosampler) im Durchschnitt mit Verlusten der Pyrethroidinsektizide von 40% zu rechnen ist. Die Lagerung der Wasserproben während einer Woche im Dunkeln bei -20 °C (Lagerungstemperatur der Wasserproben vor der Probenaufarbeitung) führte in der Regel zu geringeren Verlusten von im Durchschnitt 20% [18]. Diese Analytverluste während der Probenahme und Lagerung deuten darauf hin, dass die gemessenen Konzentrationen das bestehende Risiko für aquatische Organismen eher unterschätzten. Einzig für die untersuchten Organophosphate wurde keine Abnahme der Konzentration bei der Probenahme und Lagerung beobachtet.

ANALYTIK

Probenaufarbeitung

Alle Wasserproben wurden analog zur Methodik in *Rösch et al.* [18] mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion aufgearbeitet. Diese Extraktionsmethode ermöglicht es, die Gesamtfraktion von gelösten und Partikel/Schwebstoff-gebundenen Insektiziden zu erfassen. Dazu wurden die ungefilterten Wasserproben nach dem Auftauen für zwei Minuten geschüttelt, was zu einer Resuspension von Partikeln/Schwebstoffen und der Ablösung der stark sorbierenden Insektizide von den Glaswänden der Probengefässe führt [19, 20]. Anschliessend wurden 100 bzw. 200 ml der Wasserproben (abhängig vom verfügbaren Probenvolumen) in 200-ml-Messkolben überführt. Nach Zugabe von isotoptenmarkierten internen Standards wurden die Wasserproben in zwei Zyklen mit jeweils 5 ml *n*-Hexan auf einer Magnetrührplatte gerührt (990 U min⁻¹). Die organischen Phasen wurden vereint, zentrifugiert und unter Stickstoffstrom auf 50 µl eingeeengt (Anreicherungsfaktor von 2000 bzw. 4000 abhängig vom eingesetzten Probenvolumen). Die Extrakte wurden bis zur chemischen Analyse bei -20 °C gelagert.

Zur Quantifizierung wurde eine Kalibrationskurve in Leitungswasser erstellt.

Dazu wurde Leitungswasser mit isotoptenmarkierten Standards und Referenzstandards versetzt, und die Aufarbeitung dieser Proben erfolgte analog zu der der Umweltproben.

Analytische Methoden und Substanzauswahl

Für den Nachweis der Insektizide wurde die Gaschromatographie gekoppelt an die Massenspektrometrie (Triple-Quadrupol) mittels chemischer Ionisation unter Atmosphärendruck eingesetzt. Mit dieser Methode wurden für die überwiegende Anzahl der untersuchten Insektizide Bestimmungsgrenzen zwischen 10 und 100 pg l⁻¹ erreicht (*Tab. 2*). Folglich lagen die Bestimmungsgrenzen unterhalb der jeweiligen CQK. Ausnahmen bildeten Deltamethrin, Phenothrin und Tefluthrin, deren CQK zum Teil im einstelligen pg l⁻¹-Bereich liegen (*Tab. 2*).

Zur Qualitätskontrolle wurde die Extraktionseffizienz (67-114%), die Wiederfindung der Analyten in aufgestockten Proben jeder Fliessgewässermatrix (in 85% der Fälle zwischen 80 und 120% und in 95% der Fälle zwischen 80 und 120% für Analyten mit eigenem isotoptenmarkierten internen Standard) sowie die Präzision (1-22%) jedes Analyten bestimmt. Zusätzlich wurde zur externen Qualitätssicherung an einem Ringversuch teilgenommen, der die Empfindlichkeit und Richtigkeit der entwickelten Methode bestätigte [21].

Pyrethroidinsektizide setzen sich zu meist aus verschiedenen Stereoisomeren zusammen (*Box 1*), wobei angewandte Pyrethroidprodukte teilweise nur eine ausgewählte Anzahl der wirksamsten Stereoisomere (z. B. α -Cypermethrin und ζ -Cypermethrin) enthalten. In der Umwelt können jedoch Isomerisierungsprozesse stattfinden, die die ursprüngliche Isomerenzusammensetzung der eingesetzten Substanzen verändern. Um diesem Sachverhalt gerecht zu werden, wurden analytische Referenzstandards verwendet, die sich aus einer Mischung aller Stereoisomere zusammensetzten (mit Ausnahme von λ -Cyhalothrin und τ -Fluvalinat). Mit dem gewählten Verfahren wurde sichergestellt, dass alle Stereoisomere zweifelsfrei einer Substanz zugeordnet werden konnten, und es wurde die Summe aller chromatographisch getrennten Peaks einer Substanz für die Quantifizierung verwendet (Details s. *Rösch et al.* [18]).

Der Fokus der entwickelten Methode lag auf Pyrethroiden, die in der Schweiz als

PSM eingesetzt werden. Im Jahr 2018 waren in der Schweiz sieben synthetische Pyrethroide als Wirkstoffe in PSM zugelassen. Mit der entwickelten analytischen Methode werden alle diese Pyrethroide erfasst. Da Pyrethroide zusätzlich Zulassungen als Biozide, Tier- und Humanarzneimittel besitzen, wurden elf weitere Pyrethroide in die Methode aufgenommen (Tab. 2). Vier der in der Methode enthaltenen Pyrethroide mit Biozidanwendung (Allethrin, Prallethrin, Imiprothrin und Tetramethrin) konnten mit dieser analytischen Methode nur semi-quantitativ erfasst werden. Diese Substanzen sind im Vergleich zu den anderen

in der Methode integrierten Pyrethroiden eher polar ($\log K_{ow}$ -Werte [9] von 2,9 bis 4,8 im Gegensatz zu den restlichen in der Methode integrierten Pyrethroiden mit $\log K_{ow}$ -Werten von >5 bis 7,1). Für diese eher polaren Pyrethroide waren keine isotopenmarkierten internen Standards mit vergleichbarer Polarität verfügbar, weshalb keine linearen Kalibrationskurven erzielt wurden. Deshalb wurde Tetramethrin, das am Standort Chrümlisbach detektiert wurde, über Wasserproben des Chrümlisbachs, die mit verschiedenen Konzentrationen der Referenzstandards versetzt waren, semi-quantitativ ausgewertet.

Mit Ausnahme der polaren Pyrethroide (Allethrin, Prallethrin, Imiprothrin und Tetramethrin), der nicht-synthetischen Pyrethrine (natürliches Insektizid, *Box 1*) und ϵ -MOMfluorothrin können somit alle in der Schweiz im Jahr 2018 zugelassenen synthetischen Pyrethroide mit der entwickelten Analysenmethode quantifiziert werden. Die kommerziell erhältlichen Referenzstandards für die nicht-synthetischen Pyrethrine setzen sich zumeist aus den verschiedenen Inhaltsstoffen zusammen, die im natürlichen Insektizid Pyrethrum enthalten sind. Da somit keine Einzelreferenzstandards mit ausreichend hoher Reinheit für die Me-

		Insektizid	Zulassung 2017/2018	Bestimmungsgrenze (MLOQ) [$\mu\text{g l}^{-1}$] ¹⁾	CQK ²⁾ [$\mu\text{g l}^{-1}$]	AQK ²⁾ [$\mu\text{g l}^{-1}$]	Anzahl Standorte mit Nachweis (x/6)	Anzahl Proben mit Nachweis (x/84)	Median Konzentration [$\mu\text{g l}^{-1}$] ³⁾	Max. Messwert [$\mu\text{g l}^{-1}$]	
		Pyrethrine	PSM	nicht in Methode	–	–	–	–	–	–	
		Chlorpyrifos	PSM	25 / 50	460 [4] / 30 000 [8]	4400 [4] / 100 000 [8]	6	75	220	2100	
		Chlorpyrifos-methyl	PSM	10 / 25	1000 [4]	7300 [4]	6	35	53	15000	
		Tefluthrin	PSM	50	16 [26]	–	0	0	< MLOQ	< MLOQ	
	PSM	Bifenthrin	PSM, B	12,5 / 25	95 [28]	11000 [28]	2	15	52	85	
		Cypermethrin	PSM, B	12,5 / 25	30 [4] / 80 [8]	440 [4] / 600 [8]	5	21	72	3800	
		Etofenprox	PSM, B	2,5 / 10	5400 [29]	–	1	14	42	120	
		λ -Cyhalothrin	PSM, B	5 / 10	22 [4]	190 [4]	5	22	31	970	
		Cyfluthrin ⁵⁾	PSM, B ⁴⁾	12,5 / 25	200 [26]	–	0	0	< MLOQ	< MLOQ	
		Deltamethrin	PSM, B, TA	50 / 100	1,7 [4]	17 [4]	1	5	220	77000 ⁷⁾	
TA / HA			Permethrin	B, TA, HA	25 / 100	470 [30]	10000 [30]	6	44	160	19000
		B	Cyphenothrin ⁵⁾	B	10 / 12,5	–	–	0	0	< MLOQ	< MLOQ
			Empenthrin	B	25 / 250	–	–	0	0	< MLOQ	< MLOQ
			Fenvalerat	B	12,5 / 25	100 [31]	850 [31]	0	0	< MLOQ	< MLOQ
	Metofluthrin ⁵⁾		B	2,5 / 5	–	–	0	0	< MLOQ	< MLOQ	
	Phenothrin		B	125 / 250	1 [26]	–	0	0	< MLOQ	< MLOQ	
	Transfluthrin ⁵⁾		B	50 / 100	70 [26]	–	0	0	< MLOQ	< MLOQ	
	Allethrin ⁶⁾		B	–	–	–	0	0	n.n.	n.n.	
	Imiprothrin ⁶⁾		B	–	–	–	0	0	n.n.	n.n.	
	Prallethrin ^{5) 6)}		B	–	–	–	0	0	n.n.	n.n.	
	Tetramethrin ⁶⁾		B	–	290 [26]	–	1	1	400	400	
	ϵ -MOMfluorothrin	B	nicht in Methode	–	–	–	–	–	–		
		Acrinathrin	–	12,5 / 25	–	–	0	0	< MLOQ	< MLOQ	
		T-Fluvalinat	–	25 / 50	–	–	0	0	< MLOQ	< MLOQ	

¹⁾ Unterschiedlich verfügbares Probenvolumen und somit unterschiedliche Anreicherungs-faktoren während der Aufarbeitung führten zu Bestimmungsgrenzen (MLOQ), die sich meist um den Faktor 2 unterscheiden, ausser die MLOQ-Abschätzung basierte auf dem Vorhandensein von Laborblindwerten.

²⁾ Für Chlorpyrifos und Cypermethrin sind zusätzlich QK aufgeführt, die in der EU-WRRL verankert sind.

³⁾ Mediankonzentration basierend auf den positiven Detektionen in den Umweltproben über alle sechs untersuchten Standorte.

⁴⁾ 2017 keine Zulassung als Biozid; seit 1.3.18 als Biozid zugelassen.

⁵⁾ Pyrethroide, die für die Analysen im Jahr 2017 noch nicht in die Methode integriert waren.

⁶⁾ Vergleichsweise polare Pyrethroide, die nur semi-quantitativ erfasst werden konnten und in den Umweltproben mit Ausnahme von Tetramethrin nicht nachgewiesen (n.n.) wurden.

⁷⁾ semi-quantitativ, da Messwert ausserhalb des Kalibrationsbereichs liegt

Tab. 2 Übersicht aller in der Schweiz im Jahr 2017 und 2018 als Pflanzenschutzmittel (PSM), Biozid (B), Tier-(TA-) oder Humanarzneimittel (HA) zugelassenen Pyrethroid- und Organophosphatinspektizide. Zusätzlich sind die jeweiligen Bestimmungsgrenzen (MLOQ), die chronischen und akuten Qualitätskriterien (CQK und AQK) sowie Informationen über Nachweise und Konzentrationen der im Jahr 2018 analysierten Fließgewässer gesamthaft über alle Standorte gelistet.

thodenentwicklung und Quantifizierung verfügbar waren, konnten Pyrethrine bisher nicht in die Methode integriert werden. Bei ϵ -MOMfluorothrin handelt es sich um einen neuen Wirkstoff, für den zum Zeitpunkt der Methodenentwicklung kein Referenzstandard kommerziell erhältlich war.

Zusätzlich zu den synthetischen Pyrethroiden wurden die beiden unpolaren Organophosphate Chlorpyrifos und Chlorpyrifos-methyl in die Methode aufgenommen, da diese Substanzen mit der entwickelten Analysenmethode in Konzentrationen unterhalb ihrer jeweiligen CQK erfasst werden können. Bestehende Methoden, die auf der Flüssigchromatographie gekoppelt an die Massenspektrometrie basieren [22, 1], erreichen für diese beiden Wirkstoffe lediglich Bestimmungsgrenzen, die bis zu zwei Grössenordnungen über ihren jeweiligen CQK liegen.

RISIKOBEWERTUNG

Umweltqualitätskriterien zur Beurteilung der Gewässerqualität

Zur Beurteilung der Gewässerqualität wurden die gemessenen Umweltkonzentrationen mit akuten und chronischen substanzspezifischen QK verglichen. Das Verhältnis aus gemessener Umweltkonzentration und QK bezeichnet man als Risikoquotient (RQ), wobei zwischen chronischen RQ (CRQ) und akuten RQ (ARQ) unterschieden wird. CRQ wurden basierend auf den gemessenen Konzentrationen der 2-Wochen-Mischproben berechnet.

QK leiten sich aus ökotoxikologischen Effektdaten ab und werden derzeit vom Oekotoxzentrum gemäss dem Leitfaden der EU-WRRL erarbeitet. Ziel ist es, die einheitliche numerische Anforderung von $0,1 \mu\text{g l}^{-1}$ für alle organischen Pestizide (PSM und Biozide), die in der Schweizer Gewässerschutzverordnung (GSchV) verankert ist, in Zukunft durch substanzspezifische toxizitätsbasierte Grenzwerte zu ersetzen. QK stehen für die drei Pyrethroide Cypermethrin, λ -Cyhalothrin und Deltamethrin sowie für die beiden Organophosphate Chlorpyrifos und Chlorpyrifos-methyl zur Verfügung. Für neun Pyrethroide, für die vom Oekotoxzentrum noch keine QK vorgeschlagen wurden, wurden angelehnt an den Leitfaden der EU-WRRL basierend auf Zulassungsdaten *Ad-hoc*-Werte hergeleitet. Für die übrigen in die Methode integrierten Pyrethroide

ohne Detektion in den Umweltproben wurden keine QK abgeleitet (Tab. 2).

Mischungsrisiko

Zur Berechnung des chronischen Mischungsrisikos (CRQ_{mix}) je Standort wurden die CRQ der detektierten Einzelsubstanzen aufaddiert und die Risikobewertung wurde analog zu den Studien im Jahr 2015 [23] und 2017 [24] getrennt für die Organismengruppen aquatische Pflanzen, Invertebraten und Vertebraten durchgeführt [25]. QK basieren immer auf der sensitivsten Organismengruppe, die von Substanz zu Substanz unterschiedlich sein kann. Da Insektizide vorwiegend für Invertebraten ein Risiko darstellen und in dieser Studie ausschliesslich Insektizide analysiert wurden, stellen Invertebraten die risikobestimmende Organismengruppe dar. Die chronische Toxizität der untersuchten Insektizide ist für Vertebraten (Fische) jeweils mindestens um den Faktor 10 geringer als jene für Invertebraten. Eine Ausnahme bildet Deltamethrin. Diese Substanz wirkt auch auf Vertebraten, jedoch ist die Wirkung um den Faktor 4 geringer als jene für Invertebraten. Für Tetramethrin fehlt der Zugriff auf das zugrundeliegende Substanzdossier des verfügbaren CQK [26], weshalb nicht ausgeschlossen werden kann, dass diese Substanz auch auf weitere Organismengruppen wirkt.

Ab einem $\text{CRQ}_{\text{mix}} > 1$ muss in Betracht gezogen werden, dass aquatische Organismen sterben oder in ihrer Fortpflanzung und Entwicklung beeinträchtigt sein können [27].

RESULTATE

NACHWEISE IN ALLEN UNTERSUCHTEN GEWÄSSERN

Insgesamt wurden in den sechs untersuchten Fliessgewässern sieben verschiedene Pyrethroidinsektizide sowie die beiden Organophosphatinsektizide Chlorpyrifos und Chlorpyrifos-methyl nachgewiesen (Tab. 2; Fig. 3). Alle nachgewiesenen Insektizide waren im Jahr 2018 entweder als PSM und/oder Biozid zugelassen. Zwei der nachgewiesenen Pyrethroide besaßen zusätzlich eine Zulassung als Tierarzneimittel (Tab. 2). Die Anzahl detektierter Pyrethroide je Standort variierte zwischen zwei (Ballmoosbach) und fünf (Beggingerbach und Chrümlisbach), wobei Permethrin an allen Standorten nachgewiesen wurde,

gefolgt von λ -Cyhalothrin und Cypermethrin (je fünf von sechs Standorten). Zusätzlich wurden Chlorpyrifos und Chlorpyrifos-methyl an allen Standorten detektiert (Fig. 3).

Die Anzahl detektierter Insektizide pro 2-Wochen-Mischprobe variierte zwischen null und sieben. Gemessen an der Gesamtzahl analysierter Wasserproben (84), wiesen die drei an allen Standorten nachgewiesenen Insektizide Chlorpyrifos, Chlorpyrifos-methyl und Permethrin mit 89%, 42% und 52% die höchste Detektionsfrequenz auf.

KONZENTRATIONSBEREICHE UND -SPITZEN

Mediankonzentrationen der Einzelstoffe in den Proben mit Positivdetektionen über alle Standorte variierten zwischen 31 pg l^{-1} (λ -Cyhalothrin) und 220 pg l^{-1} (Chlorpyrifos). Die beobachteten Maximalkonzentrationen der Einzelstoffe pro Probe waren jedoch je nach Substanz und Standort um Grössenordnungen höher (Deltamethrin: $77\,000 \text{ pg l}^{-1}$, Le Banoz; Permethrin: $19\,000 \text{ pg l}^{-1}$, Chrümlisbach; Chlorpyrifos-methyl: $15\,000 \text{ pg l}^{-1}$, Ron; Tab. 2).

Die Mediansummenkonzentration (Median aller Summenkonzentrationen der einzelnen Proben je Standort) war für den Ballmoosbach (190 pg l^{-1}) am tiefsten, gefolgt von der Ron (280 pg l^{-1}), dem Boiron de Morges (430 pg l^{-1}), dem Beggingerbach (650 pg l^{-1}), dem Chrümlisbach (910 pg l^{-1}) und dem Banoz (1000 pg l^{-1}). Das Konzentrationsniveau sowie die Anzahl detektierter Substanzen war somit im Ballmoosbach am tiefsten, wohingegen die Standorte Beggingerbach und Chrümlisbach mit vergleichsweise hohen Mediansummenkonzentrationen auch die höchste Anzahl detektierter Substanzen aufwiesen. Im Banoz wurde die Mediansummenkonzentration vor allem durch Chlorpyrifos und nicht durch die Anzahl detektierter Substanzen dominiert (Fig. 3).

LANG ANHALTENDE RISIKEN FÜR INVERTEBRATEN

In allen untersuchten Fliessgewässern mit Ausnahme des Ballmoosbachs wurden im Jahr 2018 CQK überschritten. Selbst AQK wurden an vier Standorten überschritten, obwohl durch die Messung zeitproportionaler 2-Wochen-Mischproben keine Konzentrationsspitzen erfasst werden können (Fig. 3). An den Standorten Banoz, Beggingerbach und Chrümlis-

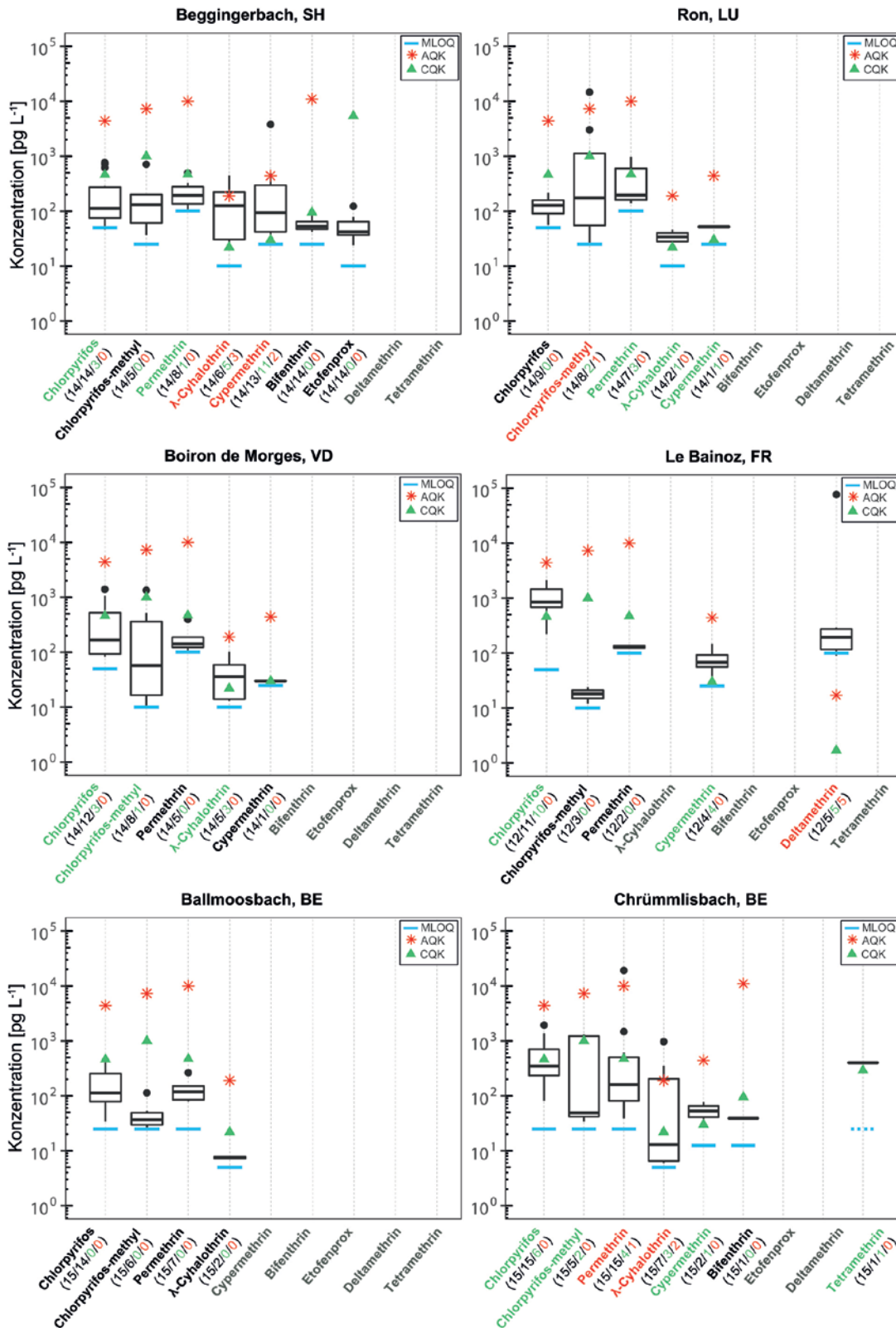


Fig. 3 Boxplots der Insektizidkonzentrationen der positiven Detektionen in den 2-Wochen-Mischproben für alle sechs untersuchten Standorte im Jahr 2018 im Vergleich mit ihren Bestimmungsgrenzen (MLOQ) sowie mit ihren chronischen (CQK) und akuten Qualitätskriterien (AQK). Insektizide, die ihr CQK bzw. AQK überschreiten, sind je Standort grün bzw. rot markiert. Die Bedeutung der Zahlen unter den Analytnamen ist wie folgt: Anzahl analysierter Mischproben pro Standort / Anzahl Detektionen / Anzahl Detektionen > CQK / Anzahl Detektionen > AQK. Für Tetramethrin, das nur semi-quantifiziert werden konnte, wurde die MLOQ über aufgespikete Proben abgeschätzt.

	Chrümmlisbach, BE	Ballmoosbach, BE	Beggingerbach, SH	Ron, LU	Boiron de Morges, VD	Le Bainoz, FR
Anzahl nachgewiesener Substanzen	7	4	7	5	5	5
Anzahl Substanzen > AQK	2 Permethrin λ -Cyhalothrin	0	2 λ -Cyhalothrin Cypermethrin	1 Chlorpyrifos-methyl	0	1 Deltamethrin
Prozentualer Anteil des Untersuchungszeitraums mit mindestens einer Substanz > AQK	13%	0%	36%	7%	0%	42%
Anzahl Substanzen > CQK	6 Chlorpyrifos Chlorpyrifos-methyl Permethrin λ -Cyhalothrin Cypermethrin Tetramethrin	0	4 Chlorpyrifos Permethrin λ -Cyhalothrin Cypermethrin	4 Chlorpyrifos-methyl Permethrin λ -Cyhalothrin Cypermethrin	3 Chlorpyrifos Chlorpyrifos-methyl λ -Cyhalothrin	3 Chlorpyrifos Cypermethrin Deltamethrin
Prozentualer Anteil des Untersuchungszeitraums mit mindestens einer Substanz > CQK	80%	0%	86%	36%	43%	92%
Prozentualer Anteil des Untersuchungszeitraums mit $CRQ_{mix} > 1$	93%	13%	100%	43%	50%	92%
MIN CRQ_{mix}	0,96	0,028	2,0	0	0,20	0,50
MAX CRQ_{mix}	59	1,5	130	18	5,3	45 000

Tab. 3 Standortsspezifische Unterschiede in der stofflichen und ökotoxikologischen Belastung im Jahr 2018.

lisbach wurde während fast des gesamten Untersuchungszeitraums das CQK von mindestens einer detektierten Substanz überschritten (Tab. 3). Diese Einzelsubstanzüberschreitungen führten dazu, dass die CRQ_{mix} für Invertebraten, der risikobestimmenden Organismengruppe bezüglich der untersuchten Insektizide, an diesen Standorten die überwiegende Zeit eine mässige bis schlechte Wasserqualität anzeigten (Fig. 4). Am Standort Bainoz wurden die höchsten CRQ_{mix} (45 000¹, Tab. 3 und Fig. 4) beobachtet, was vorwiegend auf den Nachweis von Deltamethrin zurückzuführen ist. Deltamethrin weist ein extrem tiefes CQK im einstelligen $pg\ l^{-1}$ -Bereich auf (Tab. 2).

Auffallend ist das hohe chronische Risiko im Beggingerbach (Fig. 4). Die Wasserqualität war während des gesamten Untersuchungszeitraums unbefriedigend bis schlecht mit einem maximalen CRQ_{mix} von 130. Die risikobestimmenden Substanzen waren besonders λ -Cyhalothrin und Cypermethrin, deren gemessene Konzentrationen in 80% der Fälle zu Überschreitungen der CQK führten.

Die beiden untersuchten Fliessgewässer im Kanton Bern unterschieden sich deut-

lich in ihrer Wasserqualität. Während im Chrümmlisbach im nahezu gesamten Untersuchungszeitraum die $CRQ_{mix} > 1$ waren, war die Wasserqualität in Bezug auf die untersuchten Insektizide im Ballmoosbach überwiegend gut. Im Ballmoosbach traten keine Einzelsubstanzüberschreitungen der CQK auf (Fig. 3, Tab. 3) und erst die Betrachtung des Mischungsrisikos führte im Frühjahr zu einzelnen CRQ_{mix} zwischen 1 und 2 (Fig. 4).

Die Ron und der Bainoz zeichneten sich durch wechselnde Wasserqualität aus. Für die kurze Periode schlechter Wasserqualität in der Ron war der Nachweis von Chlorpyrifos-methyl verantwortlich. Weiterhin traten nur in der Ron Zeitperioden auf, in denen keine der untersuchten Insektizide nachgewiesen wurden und die Wasserqualität diesbezüglich als sehr gut eingestuft werden konnte.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass für fünf der sechs untersuchten Standorte die Mischung der detektierten Insektizide während 43–100% des Untersuchungszeitraums zu $CRQ_{mix} > 1$ führte und somit während langer Zeitperioden ein Risiko für Invertebraten darstellte. Weiterhin konzentrierten sich die höchsten Risiken für Invertebraten nicht ausschliesslich auf die Hauptapplikationsphase von PSM (~März–Juli), sondern auch im Spätsom-

mer und Herbst wurden CQK regelmässig überschritten.

CHRÜMMLISBACH: VERGLEICH DER JAHRE 2017 UND 2018

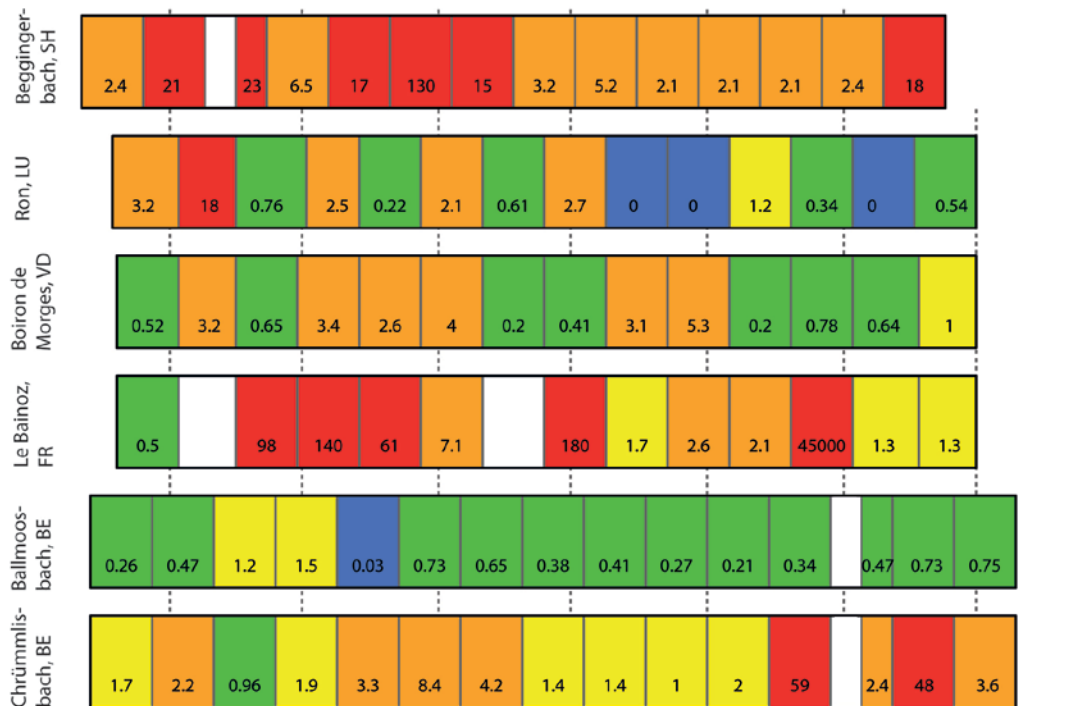
Für den Chrümmlisbach liegen sowohl für das Jahr 2017 als auch für das Jahr 2018 Messungen zu Pyrethroid- und Organophosphatinsektiziden vor. Somit ist es möglich, Informationen zur Variabilität der Insektizidbelastung im Chrümmlisbach von Jahr zu Jahr zu gewinnen.

Überwiegend gleiches Substanzspektrum

In den Jahren 2017 und 2018 wurde ein ähnliches Substanzspektrum vorgefunden. In beiden Jahren wurden Chlorpyrifos, Chlorpyrifos-methyl, Cypermethrin, λ -Cyhalothrin sowie Permethrin nachgewiesen. 2018 wurden zusätzlich Tetramethrin und Bifenthrin im Chrümmlisbach detektiert, jedoch nur in jeweils einer der 15 analysierten 2-Wochen-Mischproben. Unterschiede zeigten sich in der Detektionsfrequenz der nachgewiesenen Substanzen. Während Chlorpyrifos in beiden Jahren in allen 2-Wochen-Mischproben nachgewiesen wurde, wurden Cypermethrin und λ -Cyhalothrin 2017 deutlich häufiger detektiert. Permethrin wurde 2018 im Chrümmlisbach in jeder Probe detek-

¹ semi-quantitativ, da Messwert ausserhalb des Kalibrierungsbereichs liegt

2018



2017

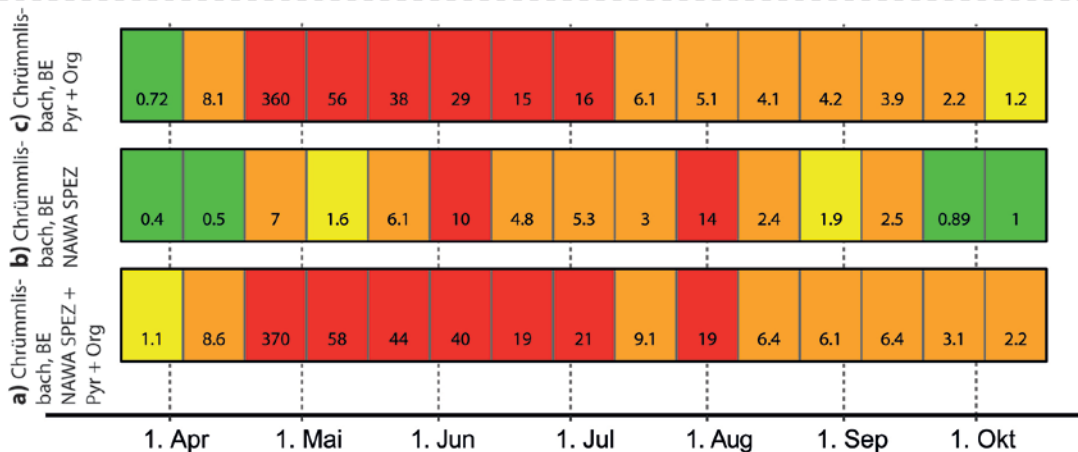


Fig. 4 Chronische Mischungsrisiken (CRQ_{mix}) für Invertebraten, der risikobestimmenden Organismengruppe hinsichtlich der untersuchten Substanzen, an den sechs beprobten Fließgewässern im Jahr 2018 sowie für den Chrümmlisbach BE im Jahr 2017. Für den Chrümmlisbach BE wurden 2017 verschiedene Szenarien betrachtet: a) CRQ_{mix} basierend auf allen in der NAWA-SPEZ-Studie 2017 [1] detektierten PSM inklusive Pyrethroid-(Pyr-) und Organophosphatinsektizide (Org), die in dieser Studie gemessen wurden (b) CRQ_{mix} basierend auf allen in der NAWA-SPEZ-Studie 2017 [1] detektierten PSM ohne Pyrethroid-(Pyr-) und Organophosphatinsektizide (Org), die in dieser Studie gemessen wurden, c) CRQ_{mix} ausschliesslich basierend auf Pyrethroid-(Pyr-) und Organophosphatinsektiziden (Org), die in dieser Studie gemessen wurden. Die Farbskala spiegelt die Wasserqualität wider und basiert auf den CRQ_{mix} : sehr gut ($CRQ_{mix} < 0,1$, blau), gut ($0,1 \leq CRQ_{mix} < 1$, grün), mässig ($1 \leq CRQ_{mix} < 2$, gelb), unbefriedigend ($2 \leq CRQ_{mix} < 10$, orange), schlecht ($CRQ_{mix} \geq 10$). Die dargestellten Zahlen in den Zeitfenstern entsprechen den CRQ_{mix} je 2-Wochen-Mischprobe. Weisse Zeitfenster zeigen fehlende Proben an.

tiert, wohingegen 2017 nur in 27% der Proben ein Nachweis auftrat (Fig. 5).

Vergleichbare Konzentrationslevel

Die Mediansummenkonzentrationen (Median aller Summenkonzentrationen der einzelnen Proben) waren mit 910 pg l^{-1} in den Jahren 2017 und 2018 identisch und

zeigen demnach eine ähnliche Belastung an. Jedoch unterschieden sich die Mediankonzentrationen der Einzelstoffe in den Proben mit Positivdetektionen für einzelne Substanzen. So wurden für Chlorpyrifos und λ -Cyhalothrin 2017 deutlich höhere Median- und Maximalkonzentrationen erreicht als 2018 (Fig. 5). Cypermethrin

wurde 2018 nur in 2 der 15 analysierten Proben nachgewiesen, weshalb ein Vergleich der Mediankonzentrationen nur wenig aussagekräftig ist. Die Maximalkonzentrationen von Cypermethrin waren 2017 allerdings deutlich höher als im darauffolgenden Jahr. Umgekehrt verhielt es sich für Permethrin und Chlorpyrifos-

methyl, die 2018 jeweils höhere Median- und Maximalkonzentrationen aufwiesen (Fig. 5).

Saisonales Auftreten der einzelnen Insektizide
Die Konzentrationsverläufe der in beiden Jahren detektierten Substanzen zeigten teilweise ein gleiches saisonales Muster (Fig. 5). Für Chlorpyrifos-methyl, Chlorpyrifos und Cypermethrin wurden ähnliche Verläufe beobachtet. Für Chlorpyrifos-methyl wurden schon Ende März die höchsten Konzentrationen gemessen, die bis ca. Mitte Juni stetig abnahmen und dann verschwanden. Chlorpyrifos und Cypermethrin zeigten bis Ende Mai/Anfang Juni ansteigende Konzentrationen, die danach zurückgingen. Im Gegensatz dazu variierten die saisonalen Konzentrationsverläufe von λ -Cyhalothrin und Permethrin von Jahr zu Jahr. Während λ -Cyhalothrin im Jahr 2017 schon Ende April detektiert wurde, wurde λ -Cyhalothrin 2018 erst gegen Ende des Untersuchungszeitraums nachgewiesen. Permethrin wurde 2017 vorwiegend im Frühjahr, 2018 jedoch während des gesamten Untersuchungszeitraums mit einem Schwerpunkt im Spätsommer/Herbst detektiert.

Konzentrationsspitzen gehen nicht immer mit Regenereignissen einher

Generell ist bekannt, dass Regenereignisse massgeblich zum Eintrag von PSM in Oberflächengewässer beitragen können [27, 2]. Beim Vergleich der Konzentrationsverläufe der detektierten Substanzen in den 2-Wochen-Mischproben in den Jahren 2017 und 2018 mit den entsprechenden Niederschlagsdaten sind jedoch keine klaren Zusammenhänge erkennbar, die auf einen ausschliesslich niederschlags- bzw. abflussgetriebenen Eintrag dieser Insektizide in den Chrümlisbach hindeuten (Fig. 5). Beispielsweise wurden im April 2017 trotz ausbleibendem Niederschlag in dieser Zeitperiode maximale Chlorpyrifos-methyl-Konzentrationen gemessen. Allerdings ist es schwierig, Konzentrationsspitzen in 2-Wochen-Mischproben mit Regenereignissen in Verbindung zu bringen, da durch die Erstellung von Mischproben und der daraus resultierenden Mittelung der Konzentrationen während der Beprobungsdauer die tatsächliche Belastung nur bedingt erfasst werden kann. Somit lässt sich nicht abschliessend klären, ob Konzentrationsspitzen in Mischproben

auf ein einmaliges Eintragsereignis oder auf eine konstante Belastung während dieses Zeitraums zurückzuführen sind.

Häufig hohe Risiken in den Jahren 2017 und 2018

In beiden Untersuchungsjahren war die Wasserqualität im Chrümlisbach gemessen am CRQ_{mix} fast während des gesamten Untersuchungszeitraums mässig bis schlecht (Fig. 4). Risikobestimmende Substanzen waren 2017 vor allem Chlorpyrifos und λ -Cyhalothrin, deren Nachweis in 73% bzw. 92% der Fälle zu einer Überschreitung des entsprechenden CQK führte. 2018 setzte sich das CRQ_{mix} während des Untersuchungszeitraums aus einem breiteren Substanzspektrum zusammen, wobei Chlorpyrifos und Permethrin die häufigsten Überschreitungen aufwiesen. Jedoch überschritt mit Ausnahme von Bifenthrin jede detektierte Substanz mindestens einmal ihr CQK (s. Fig. 3 für Einzelsubstanzüberschreitungen). Die saisonalen Unterschiede bezüglich Phasen schlechter Wasserqualität (2017: Frühjahr/Sommer, 2018: Herbst) sind vorwiegend auf das Vorkommen von λ -Cyhalothrin zurückzuführen.

VERGLEICH MIT NAWA SPEZ 2017

Im Programm NAWA SPEZ 2017 wurde u. a. der Chrümlisbach auf mehr als 200 PSM untersucht, die mittels Flüssigchromatographie analysiert werden können (s. [1, 24]). Die in dieser Studie analysierten Pyrethroid- und Organophosphatinsektizide konnten damals jedoch noch nicht (Pyrethroide) bzw. nur in Konzentrationen, die deutlich oberhalb ihrer CQK lagen (Organophosphate), messtechnisch erfasst werden. Mit den für das Jahr 2017 jetzt vorliegenden Pyrethroid- und Organophosphat-Konzentrationen kann nun verglichen werden, wie sich die Beurteilung der Wasserqualität durch die Berücksichtigung der Pyrethroid- und Organophosphatinsektizide verändert. Im NAWA-SPEZ-2017-Programm wurde eine grosse Stoffvielfalt beobachtet und im Chrümlisbach wurden insgesamt 89 PSM nachgewiesen [1]. Die chronischen Mischungsrisiken (CRQ_{mix}) für Invertebraten zeigten eine überwiegend unbefriedigende Wasserqualität an (Fig. 4, Panel 2017 b). Vergleicht man diese chronischen Mischungsrisiken mit denjenigen, die sich ausschliesslich aus der Analyse von Pyrethroid- und Organophosphatinsektiziden zusammensetzen (Fig. 4, Panel

2017 c), zeigt sich, dass allein durch den Nachweis der Pyrethroid- und Organophosphatinsektizide in 14 von 15 Proben ein höheres Risiko für Invertebraten festgestellt werden konnte als durch sämtliche anderen gemessenen PSM. Das beobachtete Risiko war dabei durchschnittlich um den Faktor 2,5 (basierend auf den Medianwerten) und im Extremfall um das 50-Fache erhöht. Nur zu einem Zeitpunkt Ende Juli/Anfang August wurde das Risiko durch die Analytik des umfassenden Substanzspektrums höher eingeschätzt als durch die Spezialanalytik der Pyrethroid- und Organophosphatinsektizide. Bei den risikobestimmenden Substanzen während dieser Zeitperiode handelte es sich vor allem um die Insektizide Thiacloprid, Thiamethoxam und Acetamiprid aus der Gruppe der Neonicotinoide sowie um die beiden Strobilurinfungizide Picoxystrobin und Azoxystrobin.

Dieser Vergleich zeigt die ökotoxikologische Relevanz der Pyrethroid- und Organophosphatinsektizide auf und macht deutlich, dass in bisherigen Studien das Gesamtrisiko für Invertebraten möglicherweise erheblich unterschätzt wurde. Andererseits zeigen die Befunde im Ballmoosbach, dass offenbar im Untersuchungszeitraum auch Gewässer trotz intensiver landwirtschaftlicher Nutzung praktisch kein Risiko durch Pyrethroid- und Organophosphatinsektizide aufwiesen (Fig. 4).

HERKUNFT DER UNTERSUCHTEN INSEKTIZIDE

Über alle Gebiete hinweg zeigte sich, dass drei Pyrethroidinsektizide (Cypermethrin, λ -Cyhalothrin und Permethrin) und die beiden Organophosphatinsektizide Chlorpyrifos und Chlorpyrifos-methyl an mindestens fünf der sechs untersuchten Standorte wiederholt nachgewiesen wurden.

Die beiden Organophosphatinsektizide waren nur als PSM für landwirtschaftliche Kulturen zugelassen. Somit liegt es nahe, dass die beobachtete Belastung durch diese Stoffe ausschliesslich auf PSM-Anwendungen in der Landwirtschaft zurückzuführen ist.

Für die Pyrethroidinsektizide Cypermethrin und λ -Cyhalothrin ist die Situation komplexer. Cypermethrin und λ -Cyhalothrin sind beide sowohl als PSM als auch als Biozid zugelassen. Neben der Anwendung als PSM in der Landwirtschaft, wird Cypermethrin auch als PSM im Wald auf liegendem Rundholz eingesetzt.

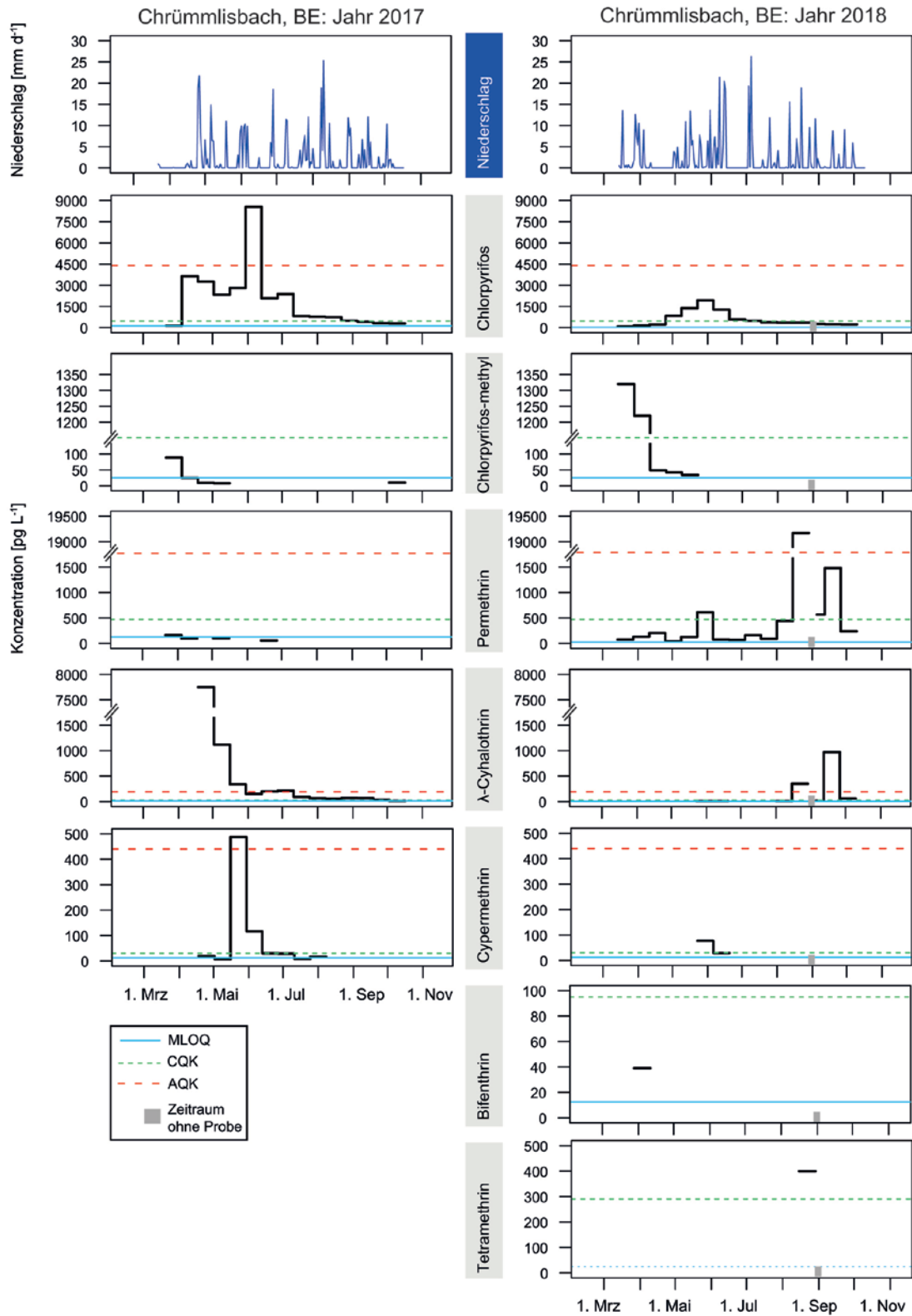


Fig. 5 Niederschlagsverhältnisse sowie Pyrethroid- und Organophosphat-Insektizid-Konzentrationen in den 2-Wochen-Mischproben am Standort Chrümmlisbach im Untersuchungszeitraum der Jahre 2017 und 2018 im Vergleich mit den Bestimmungsgrenzen (MLOQ) und den chronischen Qualitätskriterien (CQK) je Substanz. Da im Jahr 2017 aus den gemessenen Konzentrationen der 3,5-Tage-Mischproben zeitgewichtete 14-Tage-Durchschnittskonzentrationen berechnet wurden, ist es möglich, dass einzelne Konzentrationen unterhalb der jeweiligen MLOQ liegen. Akute Qualitätskriterien (AQK) sind nur dargestellt, falls die Messwerte die jeweiligen AQK überschreiten. Für Tetramethrin, das nur semi-quantifiziert werden konnte, wurde die MLOQ über aufgespikete Proben abgeschätzt.

Permethrin ist als Biozid, Tier- und Humanarzneimittel zugelassen und besass bis 2010 auch eine Zulassung als PSM. Deshalb ist davon auszugehen, dass die gemessenen Konzentrationen nicht auf aktuelle Anwendungen auf landwirtschaftliche Kulturen zurückzuführen sind. Die zulässigen Verwendungszwecke umfassen aber dennoch sowohl landwirtschaftliche (z.B. Insektenbekämpfung im Stall und eine mögliche Verfrachtung in die Gülle) als auch nicht-landwirtschaftliche Bereiche (z.B. als Holzschutzmittel im Innen- und Aussenbereich, als Humanarzneimittel in Läuseshampoos oder zur Bekämpfung von Flöhen und Zecken bei Hunden).

Auffallend ist, dass die Pyrethroidinsektizide, die ausschliesslich eine Biozidzulassung besitzen, mit Ausnahme eines einzelnen Nachweises von Tetramethrin im Chrümmlisbach, in keinem der untersuchten Gebiete nachgewiesen wurden. Bei dieser Vielfalt an Verwendungszwecken sind genauere Analysen zur Herkunft der einzelnen Substanzen notwendig. Die vorhandenen Daten zur Landnutzung in den EZG sowie zu PSM-Anwendungen wurden aus anderen Datenquellen (Gewässerabschnittsbasierte Einzugsgebietsgliederung der Schweiz (GAB-EZGG-CH) [17], ZA-AUI [16]) abgeleitet und spiegeln folglich nicht unbedingt die tatsächlichen Verhältnisse in den Untersuchungsgebieten für die Jahre 2017 und 2018 wider. Dadurch können grössere Abweichungen von den tatsächlichen Kulturflächen und Anwendungsmengen in den Untersuchungsgebieten und -jahren entstehen. Teilweise stehen den Kantonen spezifische Anwendungsmengen auf Projektbasis zur Verfügung (z.B. innerhalb von Ressourcenprojekten), die im Rahmen dieser Studie aber nicht ausgewertet werden konnten.

Da somit keine jahresspezifischen Angaben zu PSM-Anwendungen auf den Feldern der Untersuchungsgebiete zur Verfügung standen sowie Verkaufs- und Verbrauchszahlen für Biozidanwendungen fehlen, lassen sich keine detaillierteren Rückschlüsse auf die Herkunft sowie auf Gründe für die unterschiedlichen Konzentrationsniveaus der einzelnen Wirkstoffe in den Untersuchungsgebieten treffen.

SCHLUSSFOLGERUNG

Die entwickelte Analysenmethode erlaubte es erstmals, effektrelevante Kon-

zentrationen von gelösten und Partikel/Schwebstoff-gebundenen Pyrethroid- und Organophosphatinsektiziden im $\text{pg}\cdot\text{l}^{-1}$ -Bereich in Schweizer Oberflächengewässern zu erfassen. Für die überwiegende Anzahl der analysierten Insektizide lagen die Bestimmungsgrenzen zwischen 10 und $100\text{ pg}\cdot\text{l}^{-1}$ und somit unterhalb ihrer jeweiligen CQK.

In fünf der sechs untersuchten Fliessgewässern wurden regelmässig CQK überschritten und in 36–92% des Untersuchungszeitraums überschritt mindestens eine detektierte Substanz ihr CQK. Selbst AQK wurden an vier der sechs Standorte vereinzelt überschritten. Die chronische Mischungsrisikobewertung (CRQ_{mix}) zeigte während 43–100% des Untersuchungszeitraums im Jahr 2018 chronische Risiken für die Invertebratengemeinschaft an. Diese über lange Zeit andauernden Risiken machen deutlich, dass für Invertebraten Erholungsräume mit guter Wasserqualität fehlen. Somit bestätigt sich zusammen mit den NAWA-SPEZ-Kampagnen in den Jahren 2012, 2015 und 2017, dass Fliessgewässer mit landwirtschaftlich genutzten Flächen im EZG stark durch Pestizide belastet sein können. Fehlende Zahlen zu PSM-Anwendungen, die sich direkt auf die EZG der untersuchten Fliessgewässer beziehen und nicht auf Hochrechnungen beruhen, erschweren jedoch eine eindeutige Quellenzuordnung der nachgewiesenen Pyrethroidinsektizide mit PSM- und Biozidzulassung. Zudem erschwert das Fehlen von Anwendungs- und Verkaufszahlen von Bioziden die Identifizierung möglicher Eintragswege ins Gewässer.

Der Vergleich der CRQ_{mix} , die entweder nur auf der Analytik von Pyrethroid- und Organophosphatinsektiziden oder auf einem umfassenden Substanzspektrum von über 200 PSM beruhte, macht deutlich, dass das Gesamtrisiko, das 2017 auf dem Chrümmlisbach lastete, von wenigen hochtoxischen Insektiziden dominiert wurde. Ein Anwendungsverbot der besonders toxischen Pyrethroidinsektizide, wie es bereits für die beiden Organophosphatinsektizide Chlorpyrifos und Chlorpyrifos-methyl geplant ist [15], würde somit massgeblich zu einer Verbesserung der Gewässerqualität beitragen, sofern alternative PSM-Wirkstoffe ein geringeres Umweltrisiko mit sich bringen. Zukünftig bleibt die Erfassung der Gewässerbelastung mit Pyrethroid- und Organophosphatinsektiziden nicht der

DANKSAGUNG

Ein herzliches Dankeschön geht an alle beteiligten Mitarbeiter der kantonalen Gewässerschutzlabore und Gewässerschutzfachstellen, insbesondere *Claudia Minkowski*, *Matthias Ruff* (Kt. Bern), *Christoph Moschet*, *Luca Deola*, *Raffael Fehlmann* (Kt. Schaffhausen), *Cécile Plagellat*, *Claude-Alain Jaquero*, *Grégoire Fiaux* (Kt. Waadt), *Dominique Folly*, *Elise Folly* (Kt. Fribourg) und *Riet Schocher* (Kt. Luzern). Ausserdem danken wir *Kurt Bürkli* (ARA Hochdorf) für die Probenahme an der Ron. Ein grosser Dank geht an *Michael Patrick* (Eawag) und *Andreas Maccagnan* (Eawag) für die Unterstützung im Labor. Weiterhin gebührt unser Dank *Martin Loos* (*envibee, workflow solutions & scientific computing*), ohne dessen Programmierkenntnisse es keine Achsenumbrüche gegeben hätte. Zudem danken wir *Manuel Kunz* (BAFU), *Tenzing Gyampo* (BAFU), *Rebekka Baumgartner* (BAFU), *Irene Wittmer* (VSA-Plattform «Wasserqualität»), *Silwan Daouk* (VSA-Plattform «Wasserqualität») und *Rik Eggen* (Eawag) für die hilfreichen Kommentare und die Bereitstellung von Informationen.

Forschung vorbehalten. Durch die erfolgreiche Zusammenarbeit zwischen den kantonalen Gewässerschutzlaboren, der Eawag sowie der VSA-Plattform «Wasserqualität» innerhalb der Taskforce «Pyrethroide» wurde erreicht, dass zum heutigen Zeitpunkt fünf Labore eine routinetaugliche Analyse-methode etablieren konnten, die für die Quantifizierung der relevantesten Pyrethroid- und Organophosphatinsektizide im $\text{pg}\cdot\text{l}^{-1}$ -Bereich geeignet ist [21]. Somit kann in Zukunft der Zustand Schweizer Fliessgewässer umfassender beurteilt werden.

MESSDATEN PYRETHROID- UND ORGANOPHOSPHATINSEKTIZIDE 2017 UND 2018

<https://doi.org/10.25678/0001C7>

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *Spycher, S. et al. (2019): Anhaltend hohe PSM-Belastung in Bächen. Nawa Spez 2017: Kleine Gewässer in Gebieten mit intensiver Landwirtschaft verbreitet betroffen. Aqua & Gas 4: 14–25*
- [2] *Doppler, T. et al. (2017): Hohe PSM-Belastung in schweizer Bächen. Aqua & Gas 4: 46–56*
- [3] *Bundesamt für Landwirtschaft (BLW): Verkaufsmengen je Pflanzenschutzmittelwirkstoff. Aufgerufen am: 15/08/2019; <https://www.blw.admin.ch/blw/de/home/nachhaltige-produktion/pflanzen>*

- zenschutz/pflanzenschutzmittel/verkaufsmen-
gen-der-pflanzenschutzmittel-wirkstoffe.html
- [4] Oekotoxzentrum: Qualitätskriterienvorschläge Oekotoxzentrum. Aufgerufen am: 01.09.2019; <https://www.oekotoxzentrum.ch/expertenservice/qualitaetskriterien/qualitaetskriterienvorschlaege-oekotoxzentrum/>
- [5] Oekotoxzentrum (2017): Pyrethroide in der Umwelt. Infoblatt
- [6] Werner, I.; Young, TM. (2018): Pyrethroid Insecticides—Exposure and Impacts in the Aquatic Environment. In: Dellasala DA, Goldstein MI, editors. *Encyclopedia of the Anthropocene*. Oxford: Elsevier; p. 119–26
- [7] Vanwijngaarden, R. et al. (1993): Acute toxicity of chlorpyrifos to fish, a newt, and aquatic invertebrates. *Bull Environ Contam Toxicol*. 51(5): 716–23. doi:10.1007/bf00201650
- [8] European Commission (2011): Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC)
- [9] U.S. Environmental Protection Agency: Chemistry Dashboard. <https://comptox.epa.gov/dashboard>
- [10] Moschet C. et al. (2014): Picogram per liter detections of pyrethroids and organophosphates in surface waters using passive sampling. *Water Res.*; 66: 411–22. doi:10.1016/j.watres.2014.08.032
- [11] Moschet, C. et al. (2015): Insektizide und Fungizide in Fließgewässern. Wichtig zur Beurteilung der Gewässerqualität. *Aqua & Gas*. 95(4): 54–65
- [12] Soderlund, DM. (2010): Toxicology and Mode of Action of Pyrethroid Insecticides. *Hayes' Handbook of Pesticide Toxicology*, Vols 1 and 2, 3rd Edition
- [13] Liu, WP et al. (2004): Isomer selectivity in aquatic toxicity and biodegradation of cypermethrin. *J Agric Food Chem.*; 52(20): 6233–8. doi:10.1021/jf0490910
- [14] Liu, WP; Gan, JJ.; Qin, S. (2005): Separation and aquatic toxicity of enantiomers of synthetic pyrethroid insecticides. *Chirality.*; 17: S127–S33. doi:10.1002/chir.20122
- [15] Bundesamt für Landwirtschaft (BLW) – Pflanzenschutzmittelverzeichnis (Stand: 10.10.2019), <http://www.psm.admin.ch/psm/produkte/index.html?lang=de>
- [16] de Baan, L.; Spycher, S.; Daniel, O. (2015): Einsatz von Pflanzenschutzmitteln in der Schweiz von 2009 bis 2012. *Agrarforschung Schweiz*. 6(2): 48–55
- [17] BAFU (2013): *Gewässerabschnittsbasierte Einzugsgebietgliederung der Schweiz, GAB-EZGG-CH*
- [18] Rösch, A. et al. (2019): Picogram per liter quantification of pyrethroid and organophosphate insecticides in surface waters: a result of large enrichment with liquid–liquid extraction and gas chromatography coupled to mass spectrometry using atmospheric pressure chemical ionization. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*;411(14): 3151–64. doi:10.1007/s00216-019-01787-1.
- [19] Hladik, ML.; Kuivila, KM. (2009): Assessing the Occurrence and Distribution of Pyrethroids in Water and Suspended Sediments. *J Agric Food Chem.*;57(19): 9079–85. doi:10.1021/jf9020448
- [20] Lee, S.; Gan, JY.; Kabashima, J. (2002): Recovery of synthetic pyrethroids in water samples during storage and extraction. *J Agric Food Chem*. 50(25): 7194–8. doi:10.1021/jf0258353
- [21] Moschet, C. (2019): Task Force Pyrethroide», Erfolgreiche Zusammenarbeit der Kantone auf der Suche nach toxischen Insektiziden im Gewässer *Aqua & Gas*
- [22] Spycher, S. et al. (2018): Pesticide Risks in Small Streams—How to Get as Close as Possible to the Stress Imposed on Aquatic Organisms. *Environmental science & technology*. doi:10.1021/acs.est.8b00077
- [23] Langer, M. et al. (2017): Hohe ökotoxikologische Risiken in Bächen. *Aqua & Gas* 4: 58–67
- [24] Junghans, M. et al. (2019): Ökotoxikologische Untersuchungen: Risiko von PSM bestätigt. *Nawa-Spez-Studie 2017 zeigt Beeinträchtigung von Gewässerorganismen. Aqua & Gas* 4: 26–34
- [25] Junghans, M.; Kunz, P.; Werner, I. (2013): Toxizität von Mischungen. Aktuelle, praxisorientierte Ansätze für die Beurteilung von Gewässerproben. *Aqua & Gas* 5: 54–61
- [26] Smit, CE. (2014): RIVM: indicatieve normen bestrijdingsmiddelen
- [27] Wittmer, I. et al. (2014): Mikroverunreinigungen – Beurteilungskonzept für organische Spurenstoffe aus diffusen Einträgen. Studie im Auftrag des BAFU. Eawag, Dübendorf
- [28] INERIS. Normes de Qualité Environnementale, Bifenthrin – N° CAS 82657-04-3, DRC-11-118981-13678A2011
- [29] European Commission (2007): Directive 98/8/EC concerning the placing of biocidal products on the market, Inclusion of active substances in Annex I or IA to Directive 98/8/EC, Assessment Report, Etofenprox
- [30] Loos, R. (2018): Review of the 1st Watch List under the Water Framework Directive and recommendations for the 2nd Watch List, EUR 29173 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, doi:10.2760/614367, JRC111198
- [31] van Vlaardingen, PLA.; Vonk, JW.; de Jong, FMW. (2008): Environmental risk limits for esfenvalerate: RIVM Letter report 601716017/2008

> SUITE DU RÉSUMÉ

organophosphorés chlorpyrifos et chlorpyrifos-méthyl ont été détectés dans les 6 cours d'eau analysés. Dans 5 sites sur 6, ces insecticides on régulièrement dépassé les critères de qualité chronique. En effet, au moins une substance détectée a dépassé son critère de qualité chronique durant 36 à 92% de la période d'étude. Les critères de qualité aigue ont été dépassés dans 4 sites bien que seuls des échantillons composites de 2 semaines aient été analysés. En 2018, l'évaluation des risques chroniques relatifs aux mélanges de PPH a indiqué des risques pour la communauté d'invertébrés durant 43 à 100% de la période d'analyse. Ces risques de longue durée montrent clairement que des périodes de récupération avec une bonne qualité d'eau font défaut aux invertébrés. Durant la période d'analyse, les insecticides organophosphorés détectés étaient exclusivement autorisés comme produits phytosanitaires, tandis que la majeure partie des insecticides Pyrétrinoïdes détectés étaient utilisés comme biocides ainsi que dans la protection des plantes. Une attribution univoque des sources des insecticides Pyrétrinoïdes détectés reste difficile compte tenu de leurs applications très variées. La non prise en compte de ces insecticides dans l'évaluation de la qualité des eaux a pour conséquence une sous-estimation sensible du risque global qui pèse sur un cours d'eau.