



Pestiziduntersuchungen

bei der Hauptmessstelle Aabach bei Mönchaltorf
in den Jahren 2010, 2011 und 2013

**AWEL Amt für
Abfall, Wasser, Energie und Luft
Abteilung Gewässerschutz**

Oberflächengewässerschutz

Dr. Jürg Sinniger
juerg.sinniger@bd.zh.ch

Dr. Pius Niederhauser
pius.niederhauser@bd.zh.ch

Zürich, 16. Juni 2014, gedruckt am 14. April 2016

Foto Titelseite: Hauptmessstelle «Aabach bei Mönchaltorf»

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der Tabellen und Abbildungen	2
Verzeichnis der Abkürzungen und wichtigen Grössen	3
Zusammenfassung.....	4
1 Einleitung	6
2 Methode	8
2.1 Probenahme	8
2.2 Analytik	8
2.2.1 Analysemethoden.....	8
2.2.2 Untersuchte Verbindungen	8
2.3 Auswertung der Daten.....	10
2.3.1 Auswertung mittels Belastungsindex	10
2.3.2 Auswertung nach stoffspezifischen Qualitätskriterien gemäss Chèvre und Wittmer.....	10
2.3.3 Schema für die Beurteilung für die Wasserqualität	15
2.3.4 Einteilung der Pestizide und Abbauprodukte in vier Gruppen	15
3 Resultate.....	16
3.1 Belastung der Wochenmischproben	16
3.2 Nachgewiesene Verbindungen.....	17
3.2.1 Häufigkeit der Nachweise	17
3.2.2 Maximale Konzentrationen.....	19
3.3 Wasserqualität.....	20
3.3.1 Qualität des Wassers an der Messstelle.....	20
3.3.2 Qualität des Wassers gemäss Wittmer in Bezug auf Verbindungen	21
3.4 Jahreszeitlicher Verlauf der Belastung.....	23
4 Diskussion.....	25
4.1 Belastung der Wochenmischproben	25
4.2 Nachgewiesene Verbindungen.....	26
4.2.1 Übersicht	26
4.2.2 Ausgewählte Verbindungen	28
4.3 Bestimmung der Wasserqualität.....	30
4.3.1 Belastungsindex	30
4.3.2 Chèvre.....	30
4.3.3 Wittmer	30
4.4 Jahreszeitlicher Verlauf der Belastung.....	32
5 Literatur.....	33
Anhang A: Untersuchte Substanzen.....	34
Substanzklassen, Wirkstoffgruppen und Einsatzgebiete.....	34
Bestimmungsgrenzen und Qualitätskriterien	35
Vorschläge des Ökotoxenzentrums für akute und chronische Qualitätskriterien für ausgewählte schweizrelevante Substanzen	36
Anhang B: Verfahren nach Wittmer	37
Anhang C: Atrazin	42

Verzeichnis der Tabellen und Abbildungen

Abbildungen

- Abb. 1.1:** Die Hauptmessstelle «Aabach bei Mönchaltorf»
- Abb. 1.2:** Lage der Hauptmessstelle «Aabach bei Mönchaltorf»
- Abb. 2.1:** Schöpfautomat
- Abb. 2.2:** Einteilung der Verbindungen in vier Gruppen gemäss Häufigkeit ihres Nachweises und Höhe der gemessenen Konzentrationen
- Abb. 3.1:** Streuung der Anzahl Nachweise oberhalb der Bestimmungsgrenze, der Anzahl Nachweise oberhalb des Anforderungswerts der GSchV und der Summe der Konzentrationen der untersuchten Verbindungen in den Wochenmischproben
- Abb. 3.2:** Anteil der Wochenmischproben, in denen eine bestimmte Verbindung in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze und oberhalb des Anforderungswerts der GSchV gefunden wurde
- Abb. 3.3:** Prozentsatz der Zweiwochenmischproben, in denen eine bestimmte Verbindung eine bestimmte Wasserqualität bedingt hat
- Abb. 3.4:** Summen der Konzentrationen der 46 Verbindungen in den Wochenmischproben des Aabachs im Jahresverlauf
- Abb. 4.1:** Durchschnittliche Anzahl Nachweise oberhalb Bestimmungsgrenze und Anforderungswert der GSchV in den Wochenmischproben
- Abb. 4.2** Prozentsatz der Verbindungen, die zu einer bestimmten Wasserqualität führen

Tabellen

- Tab. 1.1:** Mittlere Jahresabflüsse des Aabachs bei Mönchaltorf in den Jahren 2010, 2011 und 2013 sowie Charakteristika des Einzugsgebiets
- Tab. 2.1:** Untersuchungsperioden und Anzahl Proben von jedem Probenotyp
- Tab. 2.2:** Untersuchte Verbindungen
- Tab. 2.3:** Schema für die Beurteilung der Wasserqualität gemäss Belastungsindex, Chèvre und Wittmer
- Tab. 3.1:** Durchschnittliche Anzahl Nachweise oberhalb Bestimmungsgrenze und Anforderungswert der GSchV sowie durchschnittliche Konzentration an Pestiziden und Abbauprodukten in den Wochenmischproben
- Tab. 3.2:** Höchste Konzentrationen, die für jede Verbindung gemessen wurden
- Tab. 3.3:** Auswertung nach Belastungsindex sowie nach den Verfahren von Chèvre und Wittmer
- Tab. 3.4:** Verbindungen mit einem Risikoquotienten grösser als eins
- Tab. 4.1:** Listen der zehn Verbindungen, die in den einzelnen Messkampagnen am häufigsten in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen wurden, sowie der Verbindungen, die in einer Konzentration oberhalb des Anforderungswerts der GSchV auftraten
- Tab. 4.2:** Einteilung der Pestizide und Abbauprodukte in Gruppen, je nach Häufigkeit ihrer Nachweise und durchschnittlichen Konzentration in den Wochenmischproben, in denen sie nachgewiesen wurden

Verzeichnis der Abkürzungen und wichtigen Grössen

Abkürzungen

Abb.	Abbildung
AF	Anforderungswert
Anh.	Anhang
AWEL	Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft AWEL
BG	Bestimmungsgrenze
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
d.h.	das heisst
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
Gl.	Gleichung
GSchV	Gewässerschutzverordnung vom 28. Oktober 1998 (Stand am 1. Januar 2014); SR 814.201
Konz.	Konzentration
LC-MS	Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie
MüM	Meter über Meer
Nr.	Nummer
resp.	respektive
s.	siehe
Tab.	Tabelle
unbefr.	unbefriedigend
Wo	Woche
z.B.	zum Beispiel

Wichtige Grössen

Symbol	Beschreibung	Einheit
AQK	Akutes Qualitätskriterium	µg/l
ARQ	Akuter Risikoquotient	1
BI	Belastungsindex	1
c_w	Konzentration in einer Wochenmischprobe	µg/l
c_{zw}	Konzentration in einer Zweiwochenmischprobe	µg/l
c_{zw-max}	Maximale Konzentration in einer der Zweiwochenmischproben einer Messperiode	µg/l
CQK	Chronisches Qualitätskriterium	µg/l
CRQ	Chronischer Risikoquotient	1
RQ	Risikoeffizient	1
RQ_{max}	maximaler Risikoeffizient	1
\bar{Q}	Mittlerer Wochenabfluss	m ³ /s

Zusammenfassung

Für die Pestiziduntersuchungen 2013 bei der Hauptmessstelle «Aabach bei Mönchaltorf» wurden von März bis Oktober Wochenmischproben gesammelt und im Labor auf 46 Pestizide und Abbauprodukte analysiert. Nach den Untersuchungen in den Jahren 2010 und 2011 war dies die dritte derartige Messkampagne an dieser Stelle. Um die Wasserqualität des Aabachs zu beurteilen, benützte man als Massstab einerseits den Anforderungswert der Gewässerschutzverordnung, andererseits stoffspezifische, effektbasierte Qualitätskriterien. Bei den Qualitätskriterien verglich man die Resultate zweier verschiedener Verfahren – dasjenige von Chèvre und dasjenige von Wittmer – miteinander.

Die durchschnittlichen Wochenmischproben waren in allen drei Untersuchungsperioden ähnlich stark belastet: die Anzahl Verbindungen, die in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden wurden, schwankte zwischen 8 und 11; die Anzahl Verbindungen, die in einer Konzentration oberhalb des Anforderungswerts der Gewässerschutzverordnung auftraten, lag zwischen 1.0 und 1.4; und die Summe der Konzentrationen der Schadstoffe bewegte sich zwischen 0.5 und 0.6 µg/l.

Von den 46 Verbindungen, auf die hin man die Proben der drei Messkampagnen untersuchte, wurden 35 mindestens einmal in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden, wobei 13 von ihnen mindestens einmal in einer Konzentration oberhalb des Anforderungswerts der Gewässerschutzverordnung vorlagen. Folgende 7 Schadstoffe gehörten in allen Kampagnen zu den 10 Verbindungen, die am häufigsten nachgewiesen werden konnten: 2,6-Dichlorbenzamid, Mecoprop, DEET, MCPA, Desethylatrazin, Triclopyr und Metolachlor. Ausser Desethylatrazin und Triclopyr lagen diese Verbindungen in allen Kampagnen mindestens einmal in einer Konzentration oberhalb des Anforderungswerts vor. Die einzige Verbindung, die auch noch in allen Kampagnen mindestens einmal in einer Konzentration oberhalb dieses Werts gefunden werden konnte, war Isoproturon.

Bemerkenswert ist, wie schnell Atrazin und sein Abbauprodukt Desethylatrazin aus dem Wasser des Aabachs verschwunden sind, seit die Frist für die Verwendung von Atrazin Ende Juni 2011 auslief. Dafür konnten Terbutylazin und Metolachlor im Jahr 2013 häufiger und in höheren Konzentrationen nachgewiesen werden als in den beiden Kampagnen zuvor. Der Grund dafür ist vermutlich, dass die beiden Wirkstoffe in vielen Herbizidmischungen für Mais das Atrazin ersetzen.

Was die Wasserqualität des Aabachs bei der Hauptmessstelle Mönchaltorf betrifft, so ist sie in Bezug auf die Anzahl Überschreitungen des Anforderungswerts der Gewässerschutzverordnung in allen drei Jahren «unbefriedigend». Auch das Verfahren nach Chèvre lieferte für jedes der drei Jahre das gleiche Resultat: bezüglich Triazin und Phenylharnstoffen sowie Organophosphaten ist die Qualität «mässig», bezüglich Chloracetaniliden «gut». Verantwortlich für die Beeinträchtigung der Wasserqualität waren vor allem Isoproturon und Terbutylazin, Metolachlor und Diazinon.

Gemäss dem Verfahren nach Wittmer wird die Qualität des Wassers im Aabach bei der Hauptmessstelle Mönchaltorf bezüglich der Herbizide in den Jahren 2010 und

2011 als «unbefriedigend» beurteilt, im Jahr 2013 als «mässig». Bezüglich der Insektizide ist sie in den Jahren 2010 und 2013 «mässig», im Jahr 2011 «unbefriedigend». Bei den Herbiziden sind vor allem Diuron, Isoproturon und Terbuthylazin für die unbefriedigende Wasserqualität verantwortlich, bei den Insektiziden Diazinon. Ferner beeinträchtigte das stark wassergefährdende Algizid Irgarol die Qualität des Wassers des Aabachs.

In allen drei Messkampagnen hat man den typisch saisonalen Verlauf der Belastung festgestellt: die hohen Konzentrationen an Schadstoffen traten in der Hauptanwendungszeit der Pflanzenschutzmittel zwischen Anfang April und Mitte September auf. Anstieg und Fall der Summe der Konzentrationen war jedoch nicht gleichmässig. In unregelmässiger Folge wechselten sich Wochen mit geringer Pestizidbelastung ab mit Wochen, in denen hohe Konzentrationen an Pestiziden gemessen wurden. Diese «Pestizidstösse» liessen sich in allen Fällen auf erhöhte Konzentrationen von einem oder einigen wenigen Pestiziden zurückführen.

1 Einleitung

Die Pestiziduntersuchungen 2013 bei der Hauptmessstelle¹ «Aabach bei Mönchaltorf» (Abb. 1.1) dienten dem Ziel, ein möglichst umfassendes Bild zu erhalten, wie stark der Aabach an dieser Stelle mit Pestiziden² und Abbauprodukten belastet ist. Da die Hauptmessstellen im Kanton Zürich mit Schöpfautomaten ausgerüstet sind, konnten dort Mischproben gesammelt werden; Mischproben liefern in der Regel mehr Informationen als die allgemein üblichen Stichproben. Seit das «Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft AWEL» im Jahr 2007 mit den Messkampagnen an Hauptmessstellen begonnen hat, wurden sechs Fliessgewässer des Kantons mittels Mischproben untersucht [2-7].



Abb. 1.1: Die Hauptmessstelle «Aabach bei Mönchaltorf»

Nach den Untersuchungen in den Jahren 2010 und 2011 [5,6] handelte es sich im Jahr 2013 um die dritte Messkampagne an der Hauptmessstelle «Aabach bei Mönchaltorf». Tabelle 1.1 listet die mittleren Abflüsse auf, die an dieser Stelle in den Untersuchungsjahren gemessen wurden [8]; ferner ist angegeben, welchen Anteil der Wald, die Siedlung und die Landwirtschaft im Einzugsgebiet haben, und wie hoch der Anteil des gereinigten Abwassers im Aabach ist [9].

Gewässer	mittlerer Jahresabfluss [m ³ /s]			Charakteristik Einzugsgebiet			
	2010	2011	2013	Wald	Siedlung	Landwirtschaft	Anteil Abwasser
Aabach	1.14	0.82	1.20	17.4 %	17.4 %	64.0 %	10.4 %

Tab. 1.1: Mittlere Jahresabflüsse des Aabachs bei Mönchaltorf in den Jahren 2010, 2011 und 2013 sowie Charakteristika des Einzugsgebiets

¹ Zurzeit werden im Kanton Zürich 16 Hauptmessstellen betrieben, die der Überwachung der wichtigsten Fliessgewässer dienen. Bis Ende 2011 waren es 17. Ab Januar 2012 wurde die Hauptmessstelle «Sihl bei Hütten» aufgehoben, da das Wasser der Sihl an dieser Stelle seit vielen Jahren eine gute bis sehr gute Qualität aufwies. Da sich in unmittelbarer Nähe der Hauptmessstellen jeweils Stationen für die Messung des Abflusses befinden, ist es möglich, den Verlauf der Pestizidkonzentrationen gegen den Abfluss aufzutragen oder Frachten zu berechnen. [1]

² Pestizide sind Stoffe, die zur Bekämpfung oder Abwehr unerwünschter Organismen verwendet werden. Die Produkte, in denen sie zum Einsatz kommen, nennt man je nach Verwendungszweck und -ort Pflanzenschutzmittel oder Biozidprodukte. Sind die Pestizide erst einmal in die Umwelt ausgebracht, finden viele von ihnen den Weg ins Wasser, wo sie oder ihre Abbauprodukte die aquatische Umwelt schädigen und unser Trinkwasser gefährden können.

Die untenstehende Abbildung 1.2 zeigt die Lage der Hauptmessstelle «Aabach bei Mönchaltorf» im Kanton Zürich und gibt ihre Messstellen-Nummer, ihre Landeskoordinaten, ihre Höhe über Meer und die Grösse ihres Einzugsgebiets an [9].

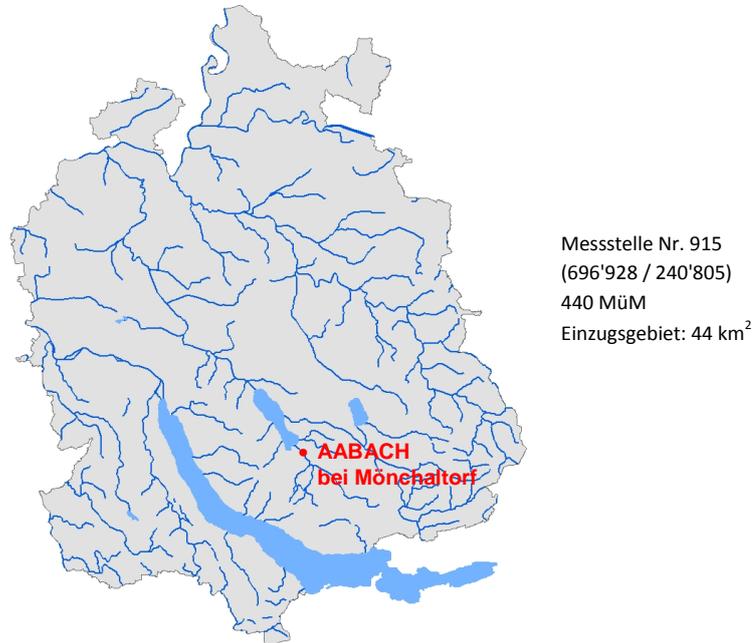


Abb. 1.2: Lage der Hauptmessstelle «Aabach bei Mönchaltorf»

Der vorliegende Bericht wertet die Daten aus, die im Rahmen dieser Untersuchungen gewonnen wurden. Dabei stehen folgende Fragen im Vordergrund:

- Wie gross ist die Belastung des Aabachs bei Mönchaltorf mit Pestiziden und Abbauprodukten, und welche Verbindungen sind hauptsächlich verantwortlich für die Belastung?
- Welches Bild der Belastung ergibt die Auswertung der Daten, wenn der Anforderungswert der Gewässerschutzverordnung (GSchV) oder effektbasierte Qualitätskriterien als Richtschnur genommen werden?
- Wie sieht der jahreszeitliche Verlauf der Belastung mit Pestiziden aus?
- Wie unterscheiden sich die Resultate der drei Kampagnen aus den Jahren 2010, 2011 und 2013?

2 Methode

2.1 Probenahme

Wie alle Hauptmessstellen ist auch diejenige des Aabachs bei Mönchaltorf mit einem Schöpfautomaten ausgerüstet (Abb. 2.1). Für die Pestiziduntersuchungen entnahm das Gerät dem Bach abflussproportionale Tagesmischproben, die am Ende einer Woche jeweils zu einer Wochenmischprobe vereint wurden.



Abb. 2.1: Schöpf-
automat

Das Labor Veritas, Zürich sammelte im Auftrag des AWEL die Proben wöchentlich ein und analysierte sie. Tabelle 2.1 zeigt, von wann bis wann die Untersuchungsperioden in den Jahren 2010, 2011 und 2013 dauerten, und wie viele Wochenmischproben die jeweiligen Messreihen umfassten.

Tab. 2.1: Untersuchs-
ungsperioden und
Anzahl Proben

	2010	2011	2013
Untersuchungsperiode	1. März (Wo 9) bis 31. Oktober (Wo 43)	28. Februar (Wo 9) bis 30. Oktober (Wo 43)	4. März (Wo 10) bis 27. Oktober (Wo 43)
Anzahl Proben	35	35	34

2.2 Analytik

2.2.1 Analysemethoden

Um die verschiedenen Verbindungen mit ihren unterschiedlichen chemisch-physikalischen Eigenschaften zu erfassen, erfolgte die Anreicherung der Proben mittels Festphasenextraktion einmal im neutralen und einmal im sauren Milieu. Zur anschließenden Bestimmung der Konzentrationen der Verbindungen in den Extrakten wurden die Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) und die Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie (LC-MS) eingesetzt. Zur Qualitätssicherung wurden auch Stichproben vom Gewässerschutzlabor des AWEL untersucht.

2.2.2 Untersuchte Verbindungen

Die vom Labor Veritas übernommene Parameterliste basiert auf dem Untersuchungsprogramm des Gewässerschutzlabors des AWEL, das sich im Kanton Zürich

für die Gewässerüberwachung bewährt hat. Die Proben wurden auf 46 Verbindungen analysiert:

- 32 Herbizide;
- 4 Insektizide;
- 5 Fungizide;
- 1 Algizid;
- 1 Repellent;
- 3 Abbauprodukte.

Tabelle 2.2 listet die untersuchten Verbindungen in alphabetischer Reihenfolge auf. In Anhang A befinden sich zwei Listen, die noch weitere Angaben zu den Verbindungen wie Bestimmungsgrenzen im Jahr 2013 und Qualitätskriterien enthalten.

Stoff-Code	Verbindung	Stoff-Code	Verbindung
102	2,4-D*‡	126	MCPA*
153	2,6-Dichlorbenzamid	127	MCPB*
104	Alachlor	128	Mecoprop*
106	Atrazin	129	Metalaxyl*‡
159	Azoxystrobin*‡	130	Metamitron*
107	Bentazon*	131	Metazachlor
109	Cyanazin	133	Metobromuron‡
110	Cypermethrin	134	Metolachlor
111	DEET	135	Metoxuron*
112	Desethylatrazin	136	Monolinuron*
156	Desisopropylatrazin	173	Napropamid*‡
113	Diazinon	137	Oxadixyl
154	Dichlobenil	138	Penconazol
151	Dimethachlor	140	Permethrin
115	Dimethenamid	141	Pirimicarb
116	Dimethoat	142	Propachlor
117	Diuron*†	143	Propazin
118	Ethofumesat	144	Propiconazol*
121	Fluroxypyr*	169	Propyzamid*‡
122	Hexazinon‡	146	Simazin
150	Irgarol 1051	147	Terbuthylazin
123	Isoproturon*†	148	Terbutryn
124	Linuron*	149	Triclopyr*†

- * von diesen Verbindungen liegen im Jahr 2013 von den Wochen 28 und 29 keine Werte vor
† bei diesen Verbindungen wechselte die Bestimmungsgrenze zwischen den Jahren 2010 und 2011 von 0.02 µg/l auf 0.01 µg/l
‡ bei diesen Verbindungen wechselte die Bestimmungsgrenze zwischen den Jahren 2011 und 2013 von 0.02 µg/l auf 0.01 µg/l

Tab. 2.2: Untersuchte Verbindungen

2.3 Auswertung der Daten

Im vorliegenden Bericht werden drei verschiedene Verfahren verwendet, um für jedes der drei Untersuchungsjahre von den gemessenen Konzentrationen der Pestizide und Abbauprodukte zu einem Urteil über die Qualität des Wassers zu gelangen, das der Aabach bei der Hauptmessstelle bei Mönchaltorf führt. Das erste Verfahren vergleicht die Konzentrationen mit dem Anforderungswert der GSchV von $0.1 \mu\text{g/l}$, die beiden anderen benützen als Massstab stoffspezifische Qualitätskriterien für die chronische und akute Toxizität *CQK* bzw. *AQK*. Im Folgenden werden die drei Verfahren erläutert.

2.3.1 Auswertung mittels Belastungsindex

Die GSchV fordert für Fließgewässer und Grundwasser, das als Trinkwasser genutzt wird, dass die Konzentrationen organischer Pestizide den Wert von $0.1 \mu\text{g/l}$ je Einzelstoff nicht überschreiten.³ Inwieweit das Wasser an einer Messstelle dieser Anforderung entspricht, wird mit Hilfe des Belastungsindex *BI* überprüft. Er entspricht der Anzahl Verbindungen, die in der durchschnittlichen Wochenmischprobe in einer Konzentration oberhalb des Anforderungswerts vorliegen; in der vorliegenden Auswertung wurden allerdings nicht nur die Pestizide, sondern auch die Abbauprodukte mitberücksichtigt. Das Wasser wird dann gemäss dem Schema in Tabelle 2.3 einer von fünf Qualitätsklassen zugeordnet.

2.3.2 Auswertung nach stoffspezifischen Qualitätskriterien gemäss Chèvre und Wittmer

Aus ökotoxikologischer Sicht ist der *BI* nicht sinnvoll, um zu beurteilen, wie stark ein Gewässer mit Pestiziden belastet ist. Der einheitliche Anforderungswert von $0.1 \mu\text{g/l}$, den die GSchV für alle organischen Pestizide vorschreibt, berücksichtigt weder die unterschiedliche Toxizität der Wirkstoffe noch die Effekte von Pestizidmischungen. Im Verfahren zur Bestimmung des *BI* wird auch nicht darauf geachtet, ob die Überschreitungen des Anforderungswerts gehäuft oder über das ganze Jahr verteilt stattfinden. Gefragt sind deshalb Konzepte, die

- auf stoffspezifischen Qualitätskriterien beruhen;
- die Wirkung von Pestiziden, die auf die eine oder andere Weise in einer Gruppe zusammengefasst werden können, in einer Grösse für die Mischungstoxizität zusammenfassen;
- den zeitlichen Verlauf von Belastungen berücksichtigen.

Ein solches Konzept wurde im Jahr 2006 von Chèvre und Mitarbeitern [10] vorgeschlagen. Da dieser Vorschlag nicht mehr weiter entwickelt wurde, haben Wittmer und Mitarbeiter Ende 2013 den Entwurf eines neuen Beurteilungskonzepts [11] vorgelegt.

Beide Verfahren vergleichen die Konzentrationen $c(p)$ eines Pestizids p mit seinem *CQK(p)* resp. *AQK(p)* (s. *Anh. A*). Der Quotient, der aus diesem Vergleich resultiert, heisst Chronischer resp. Akuter Risikoquotient *CRQ(p)* resp. *ARQ(p)*. Die beiden Verfahren stützen sich allerdings auf Qualitätskriterien unterschiedlicher Herkunft:

³ Anh. 2 Ziff. 12 Abs. 5 Nr. 12 GSchV

Chèvre hat aufgrund von Literaturdaten für eine Reihe von Pestiziden Werte für das CQK und das AQK hergeleitet, während sich das Verfahren von Wittmer auf Werte stützt, die das «Schweizerische Zentrum für angewandte Ökotoxikologie Eawag-EPFL» (Ökotoxzentrum) auf seiner Webseite veröffentlicht. Für ein und dieselbe Verbindung können die Qualitätskriterien deshalb unterschiedlich sein; auch die Liste der Verbindungen, für die solche Werte zur Verfügung stehen, ist bei den beiden Verfahren nicht dieselbe. Das Ökotoxzentrum wird seine Liste zudem weiterentwickeln, sodass zukünftige Listen von der, die in Anhang A zu finden ist, abweichen werden.

In beiden Verfahren werden in einem weiteren Schritt die Risikoquotienten der Pestizide, die zu einer Gruppe G gehören, addiert; dieser Risikoquotient für die Toxizität der Mischung $CRQ(G)$ resp. $ARQ(G)$ ist dann massgebend für die Beurteilung der Wasserqualität. Chèvre unterscheidet zwei Gruppen von Pestiziden, nämlich die Herbizide und die Insektizide, bei Wittmer kommen noch die Fungizide dazu. Das Verfahren nach Widmer fasst die Pestizide ausserdem gemäss den Organismengruppen, auf die sie wirken, zusammen. Es werden drei Gruppen betrachtet: die Primärproduzenten (Algen), die Invertebraten (Krebstiere) und die Vertebraten (Fische) [12].

Abgesehen von der Gemeinsamkeit, dass beide Verfahren Qualitätskriterien benötigen, die sich auf Einzelstoffe beziehen, gibt es zahlreiche Unterschiede zwischen ihnen. Die folgenden zwei Abschnitte stellen die beiden Verfahren vor, in Anhang B ist das Verfahren nach Wittmer schematisch skizziert.

a. Chèvre

Wenn man die Konzentration $c(p)$ eines Pestizids p, die in einer Wochenmischprobe gemessen wurde, ins Verhältnis zu seinen beiden Qualitätskriterien setzt, erhält man die sogenannten Risikoeffizienten $CRQ(p)$ und $ARQ(p)$ (Gl. 1).

$$(Gl. 1a) \quad CRQ(p) = \frac{c(p)}{CQK(p)}$$

$$(Gl. 1b) \quad ARQ(p) = \frac{c(p)}{AQK(p)}$$

Um die Toxizität einer Mischung von n Pestiziden a_i , die zu Gruppe A gehören, zu berechnen, werden die Risikoeffizienten der einzelnen Pestizide a_i aufsummiert. Dadurch erhält man die Risikoeffizienten $CRQ(A)$ und $ARQ(A)$ der Mischung (Gl. 2).

$$(Gl. 2a) \quad CRQ(A) = \sum_{i=1}^n CRQ(a_i) = \sum_{i=1}^n \frac{c(a_i)}{CQK(a_i)}$$

$$(Gl. 2b) \quad ARQ(A) = \sum_{i=1}^n ARQ(a_i) = \sum_{i=1}^n \frac{c(a_i)}{AQK(a_i)}$$

Folgende drei Gruppen von Pestiziden wurden gebildet:

- Herbizide 1: Triazine und Phenylharnstoffe (Atrazin, Diuron, Isoproturon, Linuron, Siamzin, Terbutylazin, Terbutryn)
- Herbizide 2: Chloracetanilide (Dimethenamid, Metazachlor, Metolachlor, Propachlor)
- Insektizide Organophosphate (Diazinon, Dimethoat)

Anhand der beiden Risikoquotienten und mit Hilfe der Tabelle 2.3 kann nun beurteilt werden, wie stark ein Gewässer bezüglich einer Gruppe von Pestiziden belastet ist. Bei der chronischen Toxizität muss zur Beurteilung der Belastung zusätzlich die Dauer der Einwirkung berücksichtigt werden. Bei einer Untersuchung über ein Jahr gilt deshalb der Zustand eines Gewässers auch dann nur als mässig, wenn der $CRQ(A)$ in zwei aufeinanderfolgenden Proben überschritten wird. Soll die Wasserqualität bezüglich der Herbizide als Gesamtes beurteilt werden, nimmt man von den beiden Bewertungen für die Triazine und Phenylharnstoffe resp. für die Chloracetanilide die schlechtere.

b. Wittmer

Bestimmung der Wasserqualität bezüglich eines Pestizids p

Wie bereits erwähnt, wurden in den vorliegenden Untersuchungen Tagesmischproben gesammelt, die am Ende einer Woche zu einer Wochenmischprobe vereint wurden. Um Pestizide und Pestizidmischungen bezüglich ihrer *chronischen* Toxizität zu beurteilen, sind aber gemäss Wittmer und Mitarbeitern *Zweiwochenmischproben* besser geeignet als Wochenmischproben [11]. Für die Bestimmung des $CRQ(p)$ musste man deshalb in einem ersten Schritt für jedes Pestizid p die Konzentrationen $c(p,t)$ abschätzen, die in Zweiwochenmischproben zu erwarten gewesen wären. Dazu wurden die Mischproben von jeweils zwei aufeinanderfolgenden Wochen t und $t+1$ rechnerisch zu einer Probe vereint, wobei t der Nummer der Kalenderwoche entspricht (s. *Tab. 2.1*). Um zu vermeiden, dass zwei aufeinanderfolgende Wochenmischproben, die eine hohe Konzentration eines bestimmten Pestizids aufwiesen, zufällig zwei verschiedenen Zweiwochenmischproben zugeordnet werden, berechnete man die *gleitenden* Werte. D.h., um von einer Zweiwochenmischprobe zur nächsten zu gelangen, wurde die Kalenderwochennummer t jeweils nur um 1 erhöht. Auf diese Art und Weise kommt die hohe Konzentration eines Pestizids, die ja über zwei Wochen andauerte, bei den Konzentrationen in den Zweiwochenmischproben auf jeden Fall zum Ausdruck.

Weil erstens die Proben abflussproportional genommen worden waren und zweitens Daten zum Abfluss in Form von mittleren Tagesabflüssen vorlagen, konnten die Konzentrationen in den Zweiwochenmischproben $c_{zw}(p,t)$ mittels der Frachten berechnet werden. Die mittleren Wochenabflüsse $\bar{Q}(t)$ resp. $\bar{Q}(t+1)$ entsprachen dabei den Mittelwerten der mittleren Tagesabflüsse der ersten resp. zweiten Woche, die Konzentrationen $c_w(p,t)$ und $c_w(p,t+1)$ den Konzentrationen der Pestizide in den jeweiligen Wochenmischproben (*Gl. 3*).

$$(Gl. 3) \quad c_{zw}(p, t) = \frac{\sum_{i=0}^1 c_w(p, t+i) \cdot \bar{Q}(t+i)}{\sum_{i=0}^1 \bar{Q}(t+i)}; \quad t=9, 10 \dots 42$$

Anschliessend bestimmte man für jedes Pestizid p in jeder der Zweiwochenmischproben die Risikoquotienten $CRQ_{zw}(p, t)$. Dazu verglich man die Hälfte⁴ der Konzentration $c_{zw}(p, t)$ mit dem $CQK(p)$ (Gl. 4):

$$(Gl. 4) \quad CRQ_{zw}(p, t) = \frac{0.5 \cdot c_{zw}(p, t)}{CQK(p)}; \quad t=9, 10 \dots 42$$

Die $ARQ(p)$ wurden aus den Konzentrationen in den Wochenmischproben berechnet. Dadurch wurde sichergestellt, dass für die Beurteilung der akut toxischen Effekte die höchsten Konzentrationen verwendet wurden, die tatsächlich gemessen wurden. Für die Berechnung des $ARQ_w(p, t)$ wurde die Konzentration $c_w(p, t)$, die das Pestizid p in der Mischprobe der Woche t hatte, durch das $AQK(p)$ dividiert (Gl. 5):

$$(Gl. 5) \quad ARQ_w(p, t) = \frac{c_w(p, t)}{AQK(p)} \quad t=9, 10 \dots 43$$

Von allen Werten, die für die $CRQ_{zw}(p, t)$ und $ARQ_w(p, t)$ in einer Untersuchungsperiode erhalten wurden, wählte man den höchsten, den $RQ_{max}(p)$, aus. Dieser Wert bestimmte dann gemäss Tabelle 2.3 die Qualität des Wassers bezüglich des Pestizids p.

Um für jedes Pestizid p darzustellen, in welchem Anteil der Zweiwochenmischproben es zu welcher Wasserqualität geführt hat, nahm man von den beiden $ARQ_w(p, t)$ -Werten, die einer Zweiwochenmischprobe zugeordnet werden können, den höheren – den $ARQ_{zw}(p, t)$ – und verglich ihn mit dem $CRQ_{zw}(p, t)$. Der höhere der beiden Werte – der $RQ_{zw}(p, t)$ – bestimmte dann die Qualität des Wassers bezüglich des Pestizids p in der betreffenden Zweiwochenmischprobe.

Bestimmung der Wasserqualität bezüglich Gruppen von Pestiziden

Auswertung nach den Wirkstoffgruppen der Herbizide, Insektizide und Fungizide

Das Wasser des Aabachs bei der Hauptmessstelle bei Mönchaltorf wurde bezüglich dreier Gruppen von Pestiziden beurteilt, nämlich der Herbizide H, der Insektizide I und der Fungizide F. Die Liste in Anhang A «GBL-Qualitätskriterien» gibt Aufschluss darüber, welches Pestizid zu welcher Gruppe gehört.

Um die Wasserqualität bezüglich einer bestimmten Gruppe G zu bestimmen, addierte man für jede Zweiwochenmischprobe die $RQ_{zw}(p, t)$ der n Pestizide p_i , die zu dieser Gruppe gehören (Gl. 6).

⁴ Der Entwurf des Beurteilungskonzepts schlägt für abfluss- und pegelproportionale Mischproben den Faktor 0.5 vor, weil die Konzentrationen in solchen Proben dadurch geprägt werden, dass bei hohen Abflüssen auch hohe Konzentrationen auftreten. Das führt zu einem Übergewicht der kurzen Zeiten, in denen hohe Abflüsse mit hohen Konzentrationen auftreten, im Vergleich zu den langen Zeiten mit niedrigen Abflüssen und tiefen Konzentrationen. Abfluss- und pegelproportionale Mischproben zeigen daher höhere Konzentrationen an Schadstoffen als Proben, die zeitproportional genommen werden [11].

$$(Gl. 6) \quad RQ_{zw}(G, t) = \sum_{i=1}^n RQ_{zw}(p_i, t); \quad t=9, 10 \dots 42$$

Die höchste aller Summen, der $RQ_{max}(G)$, bestimmte dann gemäss dem Schema in Tabelle 2.3 die Qualität des Wassers bezüglich dieser Gruppe. Mit anderen Worten: für jede Gruppe gibt die Zweiwochenmischprobe, die bezüglich dieser Gruppe am stärksten belastet ist, den Ausschlag für die Wasserqualität.

Wie bereits erläutert, entspricht der $RQ_{zw}(p, t)$ entweder dem $CRQ_{zw}(p, t)$ oder dem $ARQ_{zw}(p, t)$ des Pestizids p in der Zweiwochenmischprobe t , je nachdem, welcher Wert der höhere ist. Der $ARQ_{zw}(p, t)$ ist der höhere der beiden $ARQ_w(p, t)$ -Werte, die der betreffenden Zweiwochenmischprobe zugeordnet werden können.

Auswertung nach den Organismengruppen der Primärproduzenten, Invertebraten und Vertebraten

Pestizide können auch entsprechend ihrer Wirkung auf verschiedene Arten von Organismen gruppiert werden. In der Arbeit von Junghans werden drei taxometrische Gruppen TG unterschieden: die Primärproduzenten Pp, die Invertebraten Iv und die Vertebraten Ve [12]. In Anhang A «GBL-Qualitätskriterien» ist aufgelistet, welches Pestizid auf welche Gruppe von Organismen wirkt. Aus der Liste ist ersichtlich, dass ein Pestizid nicht nur für eine einzelne Gruppe toxisch sein kann, sondern auch für zwei oder sogar für drei. Dabei kann die Toxizität für eine Gruppe davon abhängig sein, ob die chronische oder die akute Wirkung betrachtet wird. Die Risikoquotienten von Atrazin beispielsweise müssen bei allen drei Gruppen berücksichtigt werden, wenn es um die chronische Toxizität geht, und nur bei den Primärproduzenten, wenn es um die akute Toxizität geht. Wirkt ein Pestizid auf mehr als eine Gruppe, werden für alle betroffenen Gruppen dieselben Qualitätskriterien, die für dieses Pestizid gelten, benutzt.

Um für eine Zweiwochenmischprobe zu bestimmen, welche Wirkung das Pestizidgemisch auf eine bestimmte Organismengruppe hat, werden von einem Pestizid p , das zu dieser Gruppe gehört, das $CRQ_{zw}(p, t)$ und das $ARQ_{zw}(p, t)$ bestimmt. Von den beiden Werten nimmt man anschliessend den höheren, den $RQ_{TG-zw}(p, t)$. Dieser Wert entspricht nicht notwendigerweise dem $RQ_{zw}(p, t)$, da u.U. nur einer der beiden Werte berücksichtigt werden muss. Anschliessend werden die $RQ_{TG-zw}(p, t)$ der Pestizide p_i , die auf die betreffende Organismengruppe wirken, addiert. Die höchste Summe über alle Zweiwochenmischproben, der $RQ_{max}(TG)$, bestimmt dann gemäss Tabelle 2.3 die Qualität des Wassers bezüglich der betreffenden Organismengruppe.

$$(Gl. 7) \quad RQ_{zw}(TG, t) = \sum_{i=1}^n RQ_{TG-zw}(p_i, t); \quad t=9, 10 \dots 42$$

2.3.3 Schema für die Beurteilung für die Wasserqualität

Das Schema in Tabelle 2.3 zeigt, wie aufgrund des Belastungsindex sowie der Risikoquotienten, die gemäss den Verfahren von Chèvre und Wittmer ermittelt wurden, für jedes dieser Verfahren die Wasserqualität an einer Messstelle bestimmt wird.

Qualität Punkte	Bedingung gemäss BI*	Bedingung gemäss Chèvre*	Bedingung gemäss Wittmer†
1 sehr gut	$BI < 0.2$	höchster CRQ(A) < 0.5	$RQ < 0.1$
2 gut	$0.2 \leq BI < 0.5$	höchster CRQ(A) ≥ 0.5 ; nicht mehr als zwei CRQ(A) ≥ 1 (nicht in aufeinanderfolgenden Proben); ARQ(A) < 1	$0.1 \leq RQ < 1$
3 mässig	$0.5 \leq BI < 1.0$	mehr als zwei, aber weniger als die Hälfte CRQ(A) ≥ 1 ; zwei CRQ(A) ≥ 1 in aufeinander folgenden Proben; ARQ(A) < 1	$1 \leq RQ < 2$
4 unbefriedigend	$1.0 \leq BI < 2.0$	CRQ(A) in der Hälfte und mehr aller Proben überschritten; ARQ(A) < 1	$2 \leq RQ < 10$
5 schlecht	$2.0 \leq BI$	ARQ(A) in mindestens einer Probe ≥ 1	$10 \leq RQ$

* Wochenmischproben

† Zweiwochenmischproben

Tab. 2.3: Schema für die Beurteilung der Wasserqualität gemäss Belastungsindex BI, Chèvre und Wittmer

2.3.4 Einteilung der Pestizide und Abbauprodukte in vier Gruppen

Die nachgewiesenen Verbindungen können je nachdem, wie häufig und in welchen Konzentrationen sie auftreten, in vier Gruppen eingeteilt werden. In diesem Bericht sind die Kriterien für die Gruppeneinteilung, ob eine Verbindung in mehr als der Hälfte der Wochenmischproben in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden konnte oder nicht, und ob die Durchschnittskonzentration in den Proben, in denen sie nachgewiesen wurde, unterhalb oder oberhalb des Anforderungswerts der GSchV liegt (Abb. 2.2). Wird zum Beispiel eine Verbindung in den Wochenmischproben eines Gewässers in weniger als 50 Prozent der Proben nachgewiesen, wobei in diesen Proben die Durchschnittskonzentration oberhalb des Anforderungswerts der GSchV liegt, so gehört diese Verbindung zur Gruppe II.

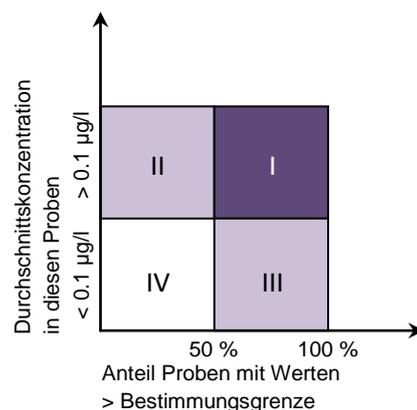


Abb. 2.2: Einteilung der Verbindungen in vier Gruppen gemäss Häufigkeit ihres Nachweises und Höhe der gemessenen Konzentrationen

3 Resultate

3.1 Belastung der Wochenmischproben

Jede der Wochenmischproben, die im Rahmen der Pestiziduntersuchungen 2010, 2011 und 2013 an der Hauptmessstelle «Aabach bei Mönchaltorf» erhoben wurden (s. Tab. 2.1), hat man auf die Konzentrationen von 46 Verbindungen untersucht (s. Tab. 2.2). In der Tabelle 3.1 sind für jedes Jahr die durchschnittliche

- Anzahl Nachweise oberhalb der Bestimmungsgrenze,
- Nachweise oberhalb des Anforderungswerts der GSchV sowie
- Konzentration an Pestiziden und Abbauprodukten

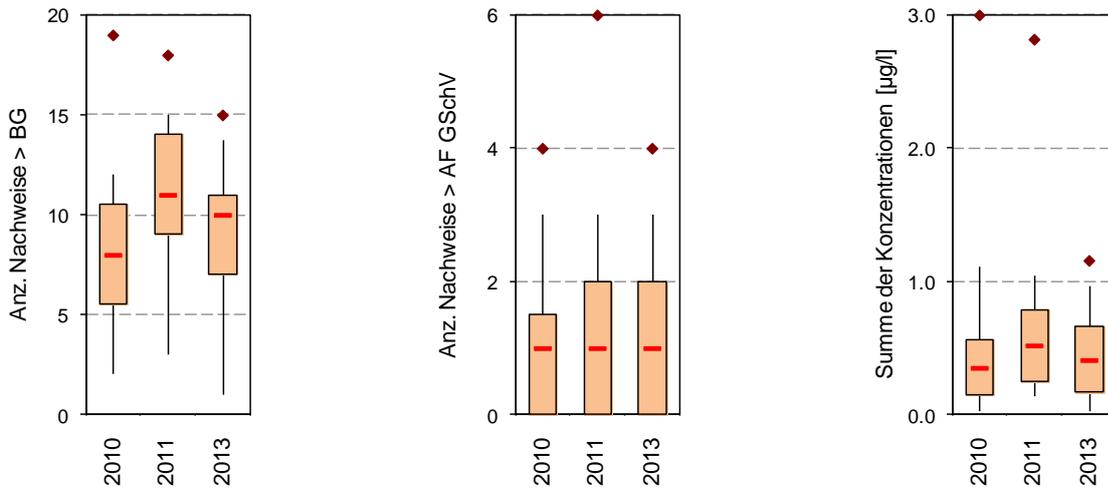
in den Wochenmischproben angegeben.

	2010	2011	2013
Anzahl Wochenmischproben	35	35	34
Anzahl untersuchte Verbindungen	46	46	46
Durchschnittliche Anzahl Verbindungen pro Probe mit einer Konzentration oberhalb ...			
... der Bestimmungsgrenze;	8.4	11.1	9.1
... des Anforderungswerts der GSchV.	1.0	1.4	1.1
Durchschnittliche Konzentration an Pestiziden und Abbauprodukten in einer Wochenmischprobe			
	0.51 µg/l	0.61 µg/l	0.46 µg/l

Tab. 3.1: Durchschnittliche Anzahl Nachweise oberhalb Bestimmungsgrenze und Anforderungswert der GSchV sowie durchschnittliche Konzentration an Pestiziden und Abbauprodukten in den Wochenmischproben

Abbildung 3.1 stellt in Form von Kastengrafiken⁵ dar, wie stark die Belastung der Wochenmischproben variierte. Die erste Grafik zeigt die Variation der Anzahl der Verbindungen, die in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze vorliegen. So war zum Beispiel im Aabach 2011 die höchste Anzahl Verbindungen, die in einer einzelnen Wochenmischprobe gefunden wurde, gleich 18. Die zweite Grafik beschreibt die Variation der Anzahl Verbindungen, die in einer Konzentration oberhalb des Anforderungswerts der GSchV auftraten. Aus dieser Grafik lässt sich beispielsweise herauslesen, dass es in allen Messreihen Wochenmischproben gab, in denen keine Verbindung in einer Konzentration oberhalb dieses Werts gefunden wurde. Die dritte Grafik schliesslich stellt die Variation der Gesamtkonzentration der Schadstoffe dar. In den Wochenmischproben des Aabachs 2010 war die maximale Summe der Konzentrationen, die in einer Probe erreicht wurde, 3.0 µg/l. Verglichen mit den beiden anderen Messreihen entspricht dies dem höchsten Wert.

⁵ Kastengrafiken (auch Kastenschaubilder oder Boxplots genannt) werden hauptsächlich verwendet, wenn man sich schnell einen Überblick über die Verteilung von Daten verschaffen will. Die Box wird durch das obere und das untere Quartil begrenzt. Sie umfasst also den Bereich, in dem 50% der Daten liegen. Die Länge der Box entspricht dem Interquartilsabstand und ist ein Mass der Streuung der Daten. Der Median wird als durchgehender Strich in der Box eingezeichnet. Dieser Strich teilt das gesamte Diagramm in zwei Hälften, in denen jeweils 50% der Daten liegen. Durch seine Lage innerhalb der Box bekommt man einen Eindruck von der Schiefe der Verteilung der Daten. Die obere Linie, die das Rechteck verlängert, reicht bis zum 90-Quantil, die untere bis zum kleinsten Wert der Daten. Die Box inklusive Linien decken somit 90% der Spannweite der Daten ab.



- ◆ Höchstwert, der in den Wochenmischproben gemessen wurde
- Die obere Linie, die das Rechteck verlängert, reicht bis zum 90-Quantil
- Die obere Begrenzung des Rechtecks zeigt das obere Quartil an
- Median
- Die untere Begrenzung des Rechtecks zeigt das untere Quartil an
- Die untere Linie, die das Rechteck verlängert, reicht bis zum Minimalwert.

Abb. 3.1: Streuung der Anzahl Nachweise oberhalb der Bestimmungsgrenze (BG), der Anzahl Nachweise oberhalb des Anforderungswerts der GSchV (AF GSchV) und der Summe der Konzentrationen der untersuchten Verbindungen in den Wochenmischproben

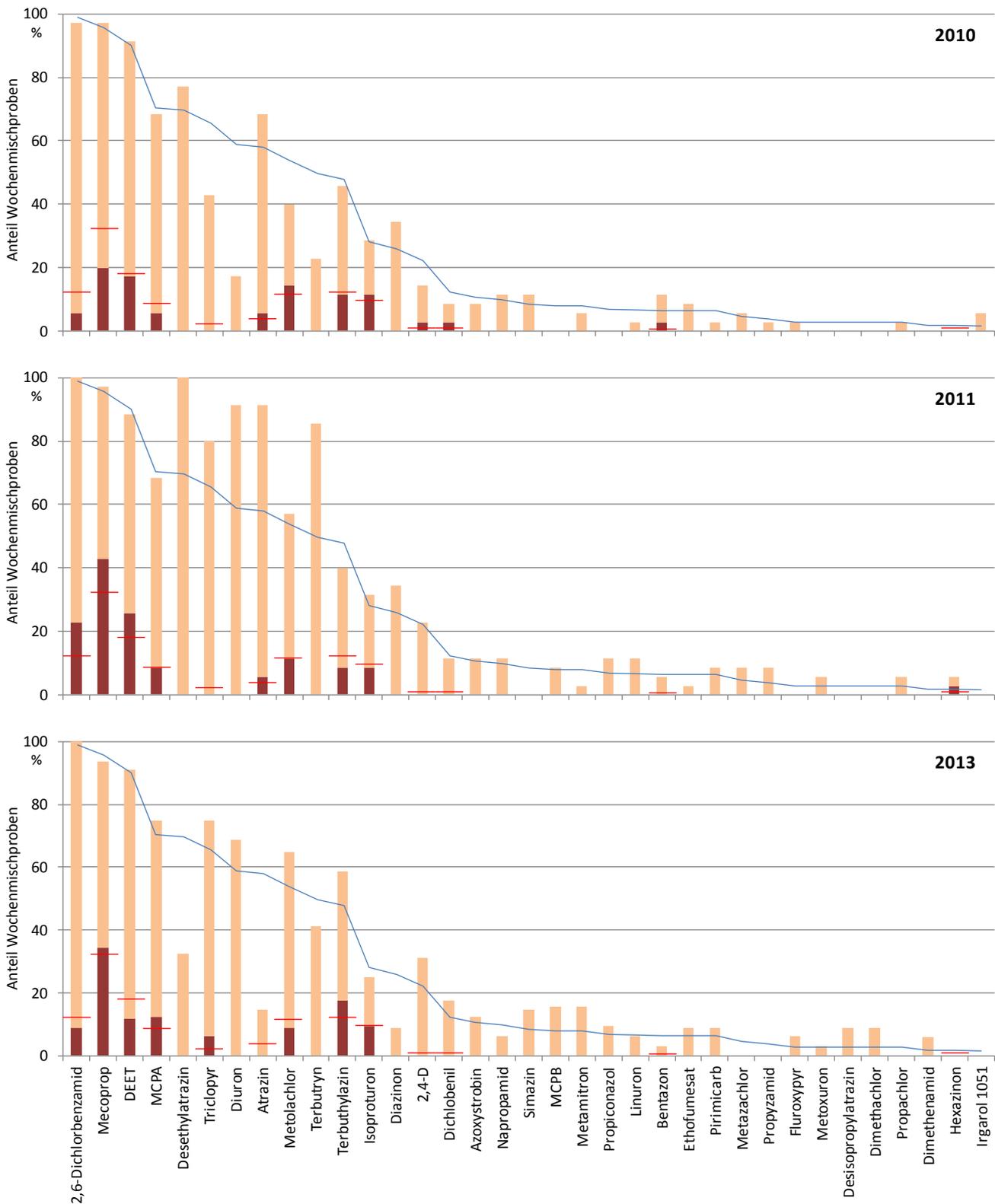
3.2 Nachgewiesene Verbindungen

3.2.1 Häufigkeit der Nachweise

Abbildung 3.2 auf der folgenden Seite zeigt, wie sich die Nachweise oberhalb der Bestimmungsgrenze und oberhalb des Anforderungswerts der GSchV auf die Verbindungen verteilen. Die Verbindungen sind nach abnehmender Häufigkeit geordnet, mit der sie in den drei Kampagnen im Durchschnitt in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden konnten. Was die Höhe der Bestimmungsgrenze in den jeweiligen Untersuchungsjahren betrifft, so wird auf Tabelle 2.2 sowie Anhang A verwiesen.

Elf Verbindungen wurden in den drei Untersuchungsjahren nie in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden:

Alachlor, Cyanazin, Cypermethrin, Dimethoat, Metalaxyl, Metobromuron, Monolinuron, Oxadixyl, Penconazol, Permethrin, Propazin.



Mittelwert der drei Jahre 2010, 2011 und 2013: — Konz. > Bestimmungsgrenze — Konz. > Anforderungswert GSchV

Abb. 3.2: Anteil der Wochenmischproben (in Prozent), in denen eine bestimmte Verbindung in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze (gesamte Länge des Balkens; blaue Linie) und oberhalb des Anforderungswerts der GSchV (dunkler Teil des Balkens; rote Strecken) gefunden wurde

3.2.2 Maximale Konzentrationen

In Tabelle 3.2 sind die höchsten Konzentrationen aufgelistet, die in den jeweiligen Kampagnen gemessen wurden. Der höchste Wert, der von jeder Verbindung gemessen wurde, ist fett gedruckt. Es sind nur diejenigen Verbindungen aufgeführt, die in den Proben der drei Kampagnen mindestens einmal in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden wurden; in den letzten beiden Spalten ist angegeben, in wie vielen von ihnen eine Verbindung in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze resp. oberhalb des Anforderungswerts der GSchV vorlag. Die Verbindungen sind alphabetisch geordnet.

Stoff-Code	Verbindung	2010	2011	2013	Häufigkeit > BG	Häufigkeit > AF GSchV
102	2,4-D	0.105	0.063	0.032	3	1
153	2,6-Dichlorbenzamid	0.156	0.247	0.136	3	3
106	Atrazin	0.216	0.149	0.016	3	2
159	Azoxystrobin	0.043	0.094	0.017	3	0
107	Bentazon	0.108	0.037	0.022	3	1
111	DEET	0.232	0.237	0.202	3	3
112	Desethylatrazin	0.064	0.053	0.014	3	0
156	Desisopropylatrazin	-	-	0.018	1	0
113	Diazinon	0.028	0.073	0.050	3	0
154	Dichlobenil	0.186	0.100	0.020	3	1
151	Dimethachlor	-	-	0.049	1	0
115	Dimethenamid	-	-	0.021	1	0
117	Diuron	0.043	0.034	0.060	3	0
118	Ethofumesat	0.040	0.046	0.076	3	0
121	Fluroxypyr	0.077	-	0.021	2	0
122	Hexazinon	-	0.322	-	1	1
150	Irgarol 1051	0.018	-	-	1	0
123	Isoproturon	2.011	0.626	0.438	3	3
124	Linuron	0.011	0.056	0.046	3	0
126	MCPA	0.370	0.303	0.266	3	3
127	MCPB	-	0.078	0.067	2	0
128	Mecoprop	0.549	0.400	0.376	3	3
130	Metamitron	0.026	0.020	0.048	3	0
131	Metazachlor	0.035	0.039	-	2	0
134	Metolachlor	0.458	0.251	0.211	3	3
135	Metoxuron	-	0.015	0.014	2	0
173	Napropamid	0.066	0.070	0.040	3	0
141	Pirimicarb	0.062	0.099	0.016	3	0
142	Propachlor	0.040	0.021	-	2	0
144	Propiconazol	-	0.044	0.024	2	0
169	Propyzamid	0.078	0.030	-	2	0
146	Simazin	0.031	-	0.054	2	0
147	Terbuthylazin	0.540	0.970	0.435	3	3
148	Terbutryn	0.029	0.085	0.025	3	0
149	Triclopyr	0.063	0.095	0.288	3	1
Anzahl nachgewiesener Verbindungen...						
• oberhalb Bestimmungsgrenze		28	29	30		
• oberhalb Anforderungswert GSchV		11	9	8		
Anzahl Höchstwerte		13	14	8		

Tab. 3.2: Höchste Konzentrationen, die für jede Verbindung gemessen wurden. Überschreitet der Wert den Anforderungswert der GSchV, ist der Wert braun hinterlegt. Der höchste Wert für jede Verbindung ist fett gedruckt

3.3 Bestimmung der Wasserqualität

3.3.1 Qualität des Wassers an der Messstelle

Aufgrund der Analysenresultate wurde mit Hilfe der in Kapitel 2.3 vorgestellten Methoden die Wasserqualität an der Hauptmessstelle «Aabach bei Mönchaltorf» in den drei Untersuchungsjahren ermittelt (Tab. 3.3). Die Zahlen, die in den Feldern der ersten drei Zeilen des Verfahrens nach Wittmer stehen, geben Auskunft über die Belastung des Wassers bezüglich dreier Wirkstoffgruppen: der Herbizide, der Insektizide und der Fungizide.⁶ Die Zahlen in den Feldern der folgenden drei Zeilen sind ein Mass dafür, wie stark die Mischung der Pestizide drei verschiedene Gruppen von Organismen belastet, nämlich die Primärproduzenten, die Invertebraten und die Vertebraten.⁷

Auswertung nach...		2010	2011	2013
- Belastungsindex		1.0	1.4	1.1
- Chèvre	Triazine und Phenylharnstoffe			
	Chloracetanilide			
	Organophosphate			
- Wittmer	Herbizide	3.32	2.69	1.87
	Insektizide	1.87	5.13	3.40
	Fungizide	0.05	0.12	0.03
	Primärproduzenten	7.06	2.73	1.86
	Invertebraten	2.33	6.17	3.77
	Vertebraten	0.64	0.41	0.32

■ sehr gut ■ gut ■ mässig ■ unbefriedigend ■ schlecht

Tab. 3.3: Auswertung nach Belastungsindex sowie nach den Verfahren von Chèvre und Wittmer

Im Jahr 2010 wird der $RQ_{max}(H)$ von 3.32 zu etwas mehr als der Hälfte, nämlich zu 54 Prozent, durch Isoproturon, der $RQ_{max}(I)$ von 1.87 zu 100 Prozent durch Diazinon verursacht. Im Jahr 2011 hat Terbutylazin mit 48 Prozent den grössten Anteil am $RQ_{max}(H)$ von 2.69, während der $RQ_{max}(I)$ von 5.13 zu 95 Prozent durch Diazinon verursacht wird. Im Jahr 2013 hat Diuron mit 42 Prozent den grössten Anteil am $RQ_{max}(H)$ von 1.87, Diazinon trägt 98 Prozent zum $RQ_{max}(I)$ von 3.40 bei.

⁶ Bei den Zahlen handelt es sich um den $RQ_{max}(H)$, den $RQ_{max}(I)$ bzw. den $RQ_{max}(F)$ (s. Kap. 2.3.2 b). Diese Werte ihrerseits entsprechen den maximalen Summen der $RQ_{zw}(h_i)$, $RQ_{zw}(i_i)$ bzw. $RQ_{zw}(f_i)$ einer Untersuchungsperiode. D.h., für die Bewertung der Wasserqualität nimmt man für jede Wirkstoffgruppe diejenige Zweiwochenmischprobe, die bezüglich der jeweiligen Gruppe am stärksten belastet ist.

⁷ Die Zahlen entsprechen dem $RQ_{max}(Pp)$, dem $RQ_{max}(Iv)$ bzw. dem $RQ_{max}(Ve)$ (s. Kap. 2.3.2 b). Es handelt sich dabei um die maximalen Summen der $RQ_{TG-zw}(pp_i)$, $RQ_{TG-zw}(iv_i)$ bzw. $RQ_{TG-zw}(ve_i)$ einer Untersuchungsperiode. D.h., um zu bewerten, wie stark das Wasser in Bezug auf eine Organismengruppe belastet war, wurde diejenige Zweiwochenmischprobe ausgewählt, die bezüglich der betreffenden Gruppe die höchste Belastung aufwies.

Im Jahr 2010 wird der $RQ_{max}(P)$ von 7.06 zu etwas mehr als der Hälfte, nämlich zu 52 Prozent, durch Irgarol, der $RQ_{max}(Iv)$ von 2.33 zu 80 Prozent durch Diazinon und der $RQ_{max}(V)$ zu 76 Prozent durch Metolachlor verursacht. Im Jahr 2011 hat Terbutylazin mit 47 Prozent den grössten Anteil am $RQ_{max}(P)$ von 2.73, während der $RQ_{max}(Iv)$ von 6.17 zu 71 Prozent durch Diazinon verursacht wird. Der $RQ_{max}(V)$ von 0.41 wird zu 50 Prozent von Metolachlor bestimmt. Im Jahr 2013 hat Diuron mit 42 Prozent den grössten Anteil am $RQ_{max}(P)$ von 1.86, Diazinon trägt 88 Prozent zum $RQ_{max}(Iv)$ von 3.77 bei und Metolachlor zu 99 Prozent zum $RQ_{max}(V)$ von 0.32.

3.3.2 Qualität des Wassers gemäss Wittmer in Bezug auf Verbindungen

In Abbildung 3.3 ist für jede der drei Untersuchungsperioden dargestellt, in welchem Prozentsatz der Zweiwochenmischproben die Verbindungen, für die Qualitätskriterien für das Verfahren von Wittmer zur Verfügung standen (s. Anh. A), welche Wasserqualität bedingt haben. Bei 2,4-D sieht man z.B., dass im Jahr 2010 die Wasserqualität bezüglich dieser Verbindung in 94 Prozent der Proben «sehr gut» und in 6 Prozent der Proben «gut» war. D.h., in 94 Prozent der Proben war der $RQ_{zw}(2,4-D)$ kleiner als 0.1, und in 6 Prozent der Proben zwischen 0.1 und 1.

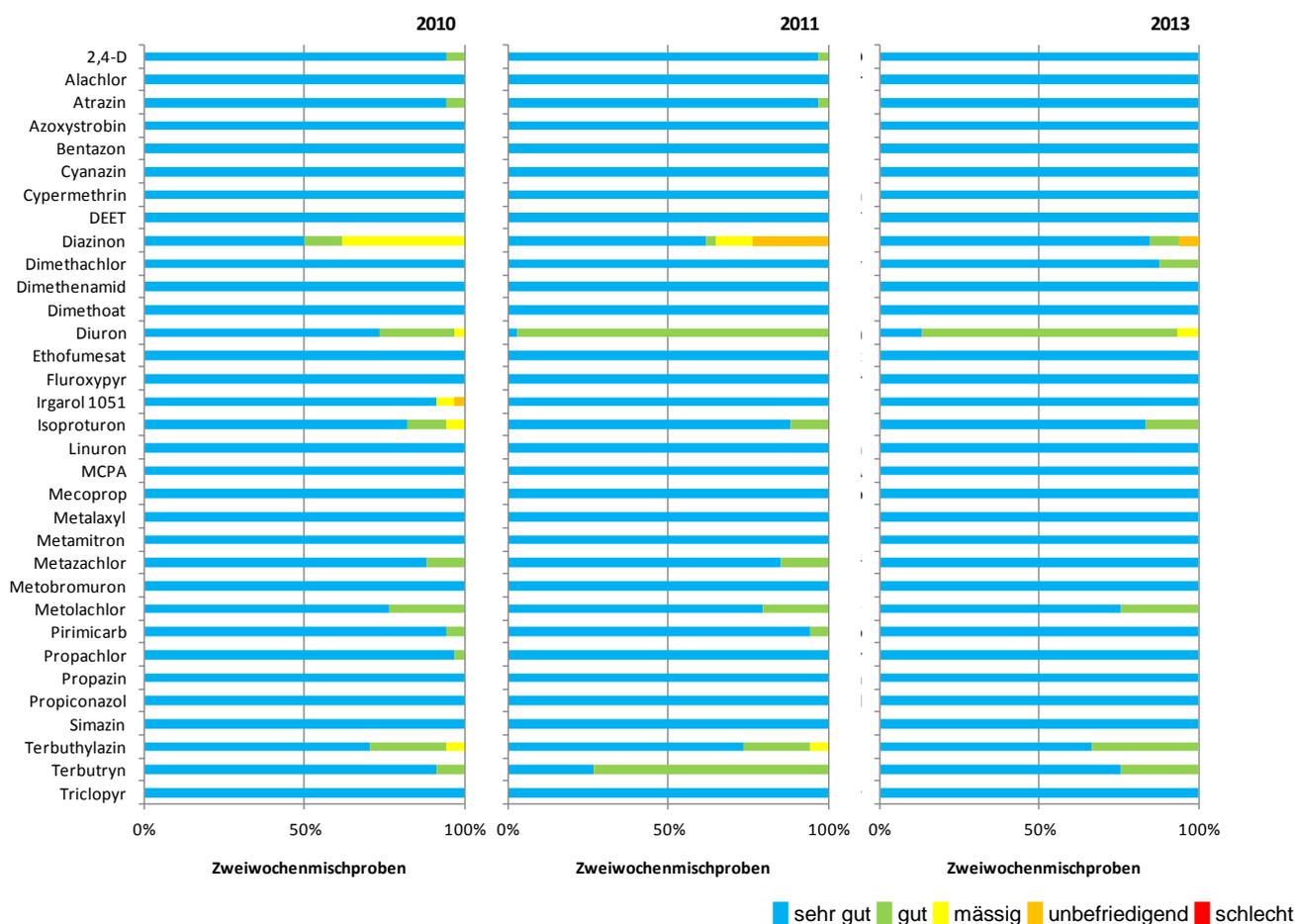


Abb. 3.3: Prozentsatz der Zweiwochenmischproben, in denen eine bestimmte Verbindung eine bestimmte Wasserqualität bedingt hat

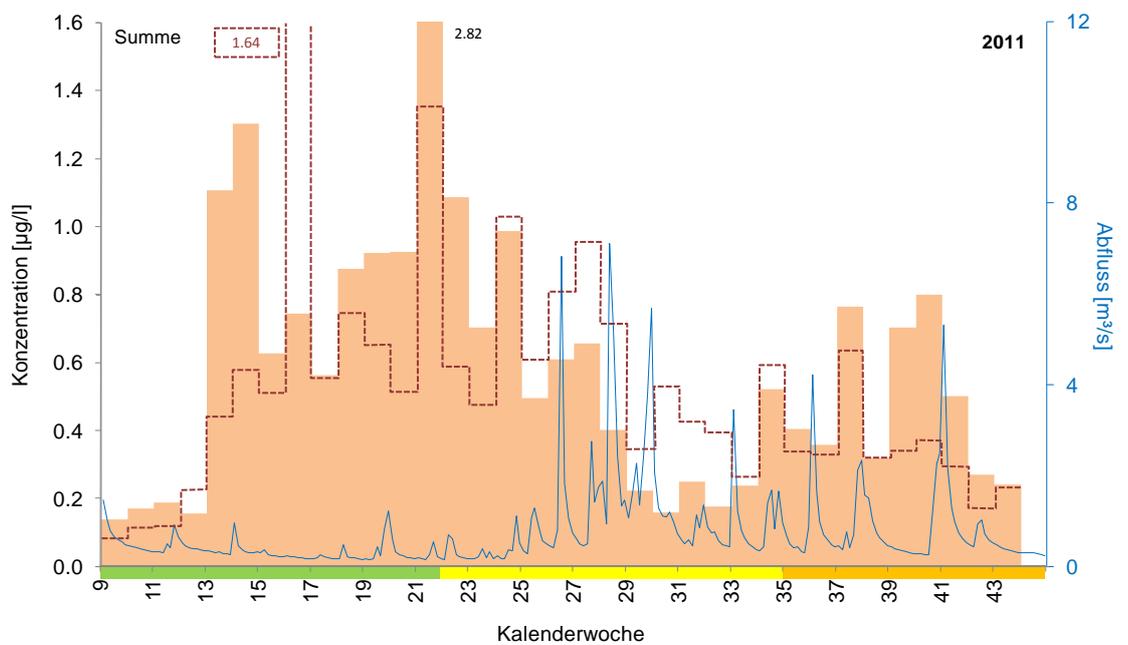
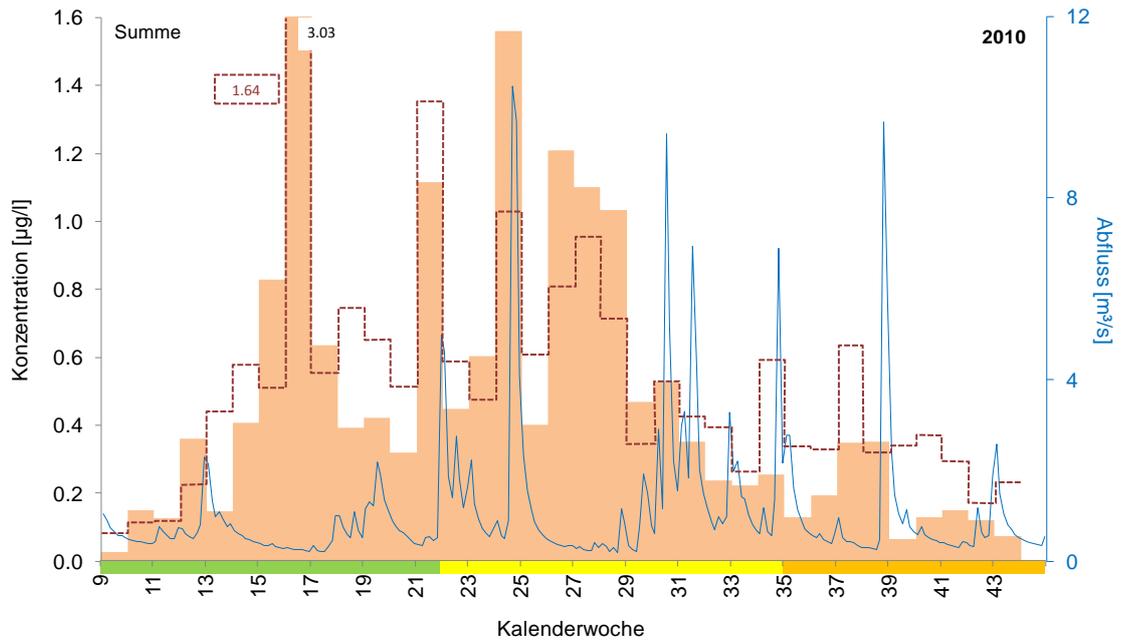
Tabelle 3.4 listet diejenigen Verbindungen auf, deren $RQ_{max}(p)$ grösser als 1 war (s. Abb. 3.3). Mit dem Wert für den $RQ_{max}(p)$ ist noch angegeben, ob es der ARQ oder der CRQ war, der für die Beurteilung der Wasserqualität bezüglich der betreffenden Verbindungen ausschlaggebend war.

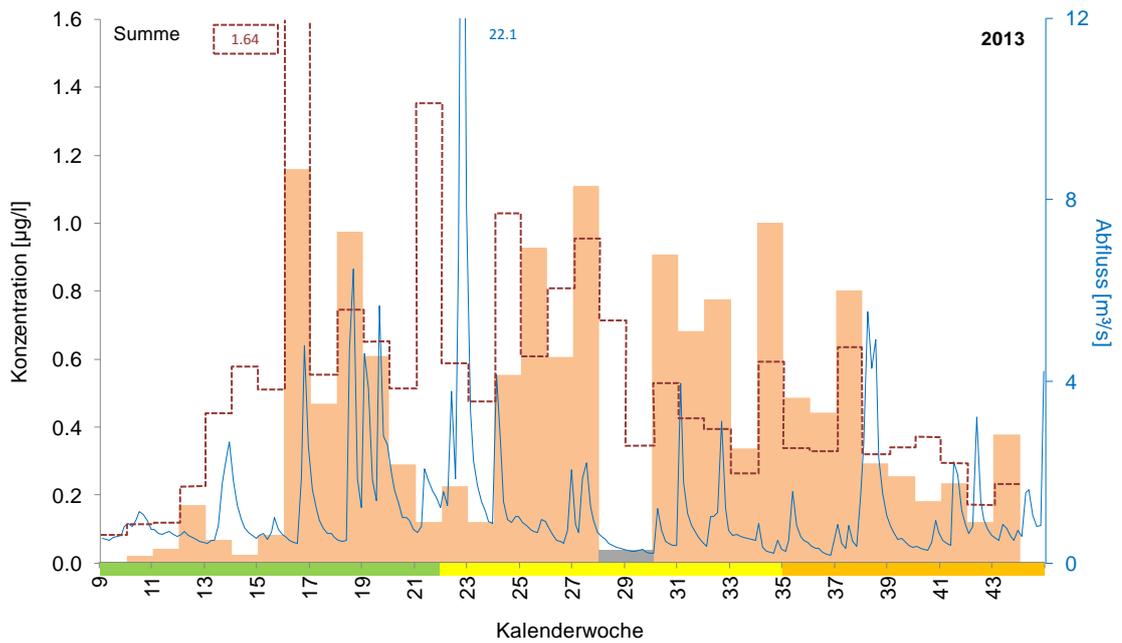
	2010	2011	2013
$1 \leq RQ < 2$	Diazinon (ARQ 1.86) Diuron (CRQ 1.03) Isoproturon (CRQ 1.79) Terbuthylazin (CRQ 1.02)	Terbuthylazin (CRQ 1.29)	Diuron (CRQ 1.33)
$2 \leq RQ$	Irgarol (CRQ 3.67)	Diazinon (ARQ 4.87)	Diazinon (ARQ 3.33)

Tab. 3.4: Verbindungen mit einem Risikoquotienten $RQ_{max}(p)$ grösser als 1

3.4 Jahreszeitlicher Verlauf der Belastung

Abbildung 3.3 auf den folgenden beiden Seiten zeigt die Summen der Konzentrationen der 46 Verbindungen in den Wochenmischproben der drei Messreihen 2010, 2011 und 2013. Die Balken geben die Gesamtkonzentrationen in den Wochenmischproben an, die blaue Kurve entspricht den mittleren Tagesabflüssen des Aabachs bei der Hauptmessstelle «Aabach bei Mönchaltorf».





Meteorologische Jahreszeiten

- Frühling (März – Mai)
- Sommer (Juni – August)
- Herbst (September – November)

- Mittlerer Tagesabfluss [m^3/s]
- Summe der Konzentrationen der 46 Verbindungen [$\mu\text{g}/\text{l}$] in den Wochenmischproben
- unvollständiger Datensatz
- - Durchschnitt der drei Kampagnen

Abb. 3.4: Summen der Konzentrationen der 46 Verbindungen in den Wochenmischproben des Aabachs im Jahresverlauf

4 Diskussion

4.1 Belastung der Wochenmischproben

Betrachtet man die durchschnittlichen Wochenmischproben der drei Messkampagnen, so stellt man fest, dass sie in ähnlichem Ausmass mit Schadstoffen belastet sind (s. Tab. 3.1). Abbildung 4.1 stellt dar, wie viele Verbindungen im Durchschnitt in einer Wochenmischprobe in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze und wie viele in einer Konzentration oberhalb des Anforderungswerts der GSchV nachgewiesen worden sind.

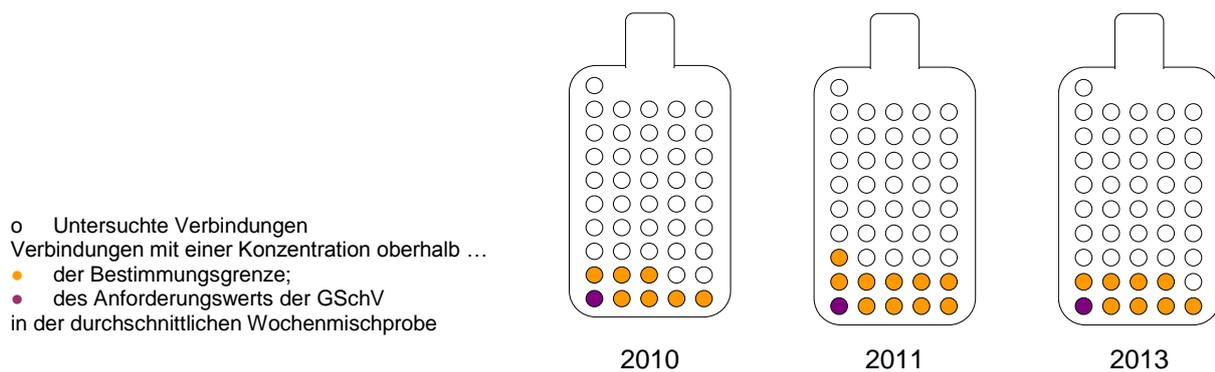


Abb. 4.1: Durchschnittliche Anzahl Nachweise oberhalb Bestimmungsgrenze und Anforderungswert der GSchV in den Wochenmischproben

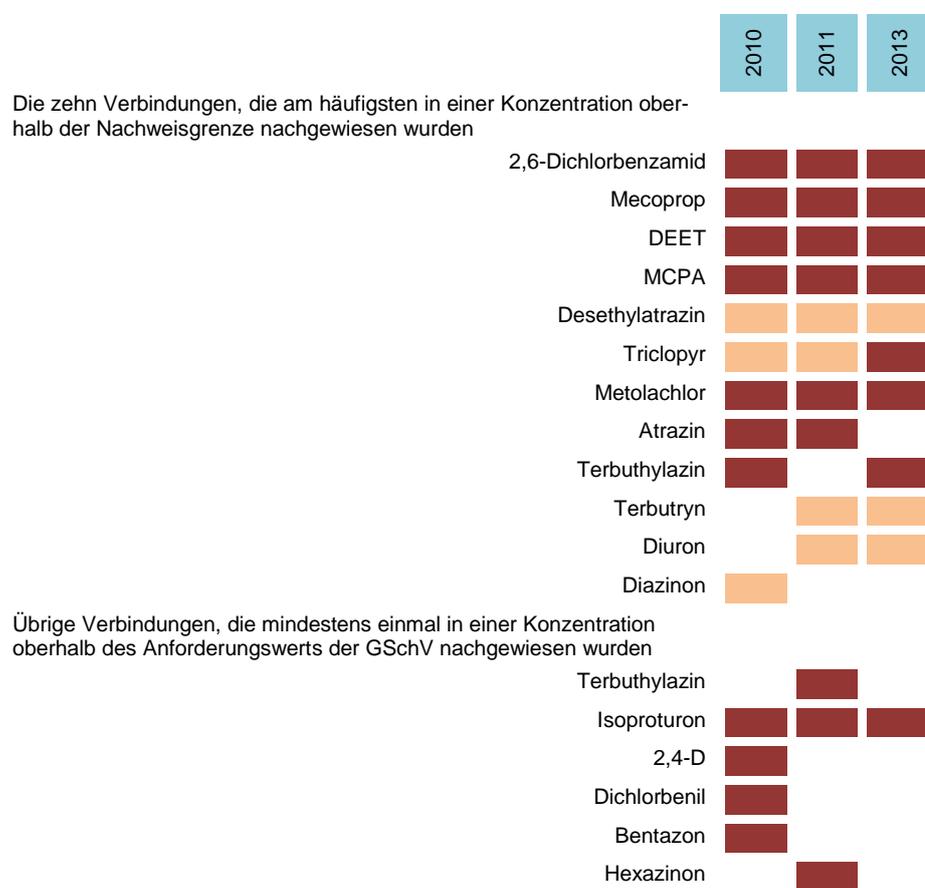
Die Anzahl Verbindungen, die in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden wurden, schwankte zwischen 8.4 und 11.1, und die Anzahl Verbindungen, die in einer Konzentration oberhalb des Anforderungswerts der GSchV vorlagen, zwischen 1.0 und 1.4. Auch die durchschnittliche Summe der Konzentrationen bewegte sich zwischen 0.46 µg/l und 0.61 µg/l in einem engen Bereich.

Die Kastengrafiken in Abbildung 3.1, die die Variationen der oben erwähnten Parameter in den Wochenmischproben der drei Messkampagnen zeigen, lassen ebenfalls auf eine ähnliche Belastung in den drei Jahren schliessen. Bemerkenswert ist, dass der Höchstwert für die Summe der Konzentrationen im Jahr 2013 mit 1.16 µg/l wesentlich tiefer ist als in den anderen Jahren (3.03 µg/l im Jahr 2010 und 2.82 µg/l im Jahr 2011). In den beiden Wochenmischproben, die die hohen Höchstwerte in den Jahren 2010 und 2011 zeigten, dominierte jeweils eine einzelne Verbindung: in der Wochenmischprobe vom 19.4.2010 wurde mit 2.01 µg/l eine ausserordentlich hohe Konzentration an Isoproturon gemessen, während in der Wochenmischprobe vom 23.5.2011 Terbutylazin in einer Konzentration von 0.97 µg/l vorlag. Für alle drei Kampagnen lag das 90-Quantil bei ca. 1.0 µg/l; das heisst, nur 10 Prozent der Wochenmischproben wiesen eine höhere Summe der Konzentrationen als 1.0 µg/l auf.

4.2 Nachgewiesene Verbindungen

4.2.1 Übersicht

Von den 46 Verbindungen, auf die hin man die Wochenmischproben der drei Messkampagnen untersuchte, wurden 35 mindestens einmal in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden, 22 davon in allen drei Kampagnen, 8 in zwei und 5 in nur einer; 13 Verbindungen lagen mindestens einmal in einer Konzentration oberhalb des Anforderungswerts der GSchV vor, 7 davon in allen drei Kampagnen, 1 in zwei und 5 in nur einer (s. Abb. 3.2 und Tab. 3.2). In der Tabelle 4.1 ist nach Jahren aufgeschlüsselt, welche 10 Verbindungen in den jeweiligen Jahren am häufigsten nachgewiesen wurden und welche Verbindungen in einer Konzentration oberhalb des Anforderungswerts auftraten.



Tab. 4.1: Listen der zehn Verbindungen, die in den einzelnen Messkampagnen am häufigsten in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen wurden (eingefärbte Felder), sowie der Verbindungen, die in einer Konzentration oberhalb des Anforderungswerts der GSchV auftraten (dunkel eingefärbte Felder)

Folgende Schadstoffe gehörten in allen drei Messkampagnen zu den 10 Verbindungen, die am häufigsten in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden worden sind: 2,6-Dichlorbenzamid, Mecoprop, DEET, MCPA, Desethylatrazin, Triclopyr und Metolachlor. Ausser Desethylatrazin und Triclopyr wurden diese Verbindungen in allen drei Messkampagnen mindestens einmal in einer Konzentration oberhalb des Anforderungswerts der GSchV nachgewiesen. Die einzige Verbindun-

derung, die auch noch in allen Messkampagnen mindestens einmal in einer Konzentration oberhalb des Anforderungswerts nachgewiesen werden konnte, war Isoproturon.

In Tabelle 4.2 sind die nachgewiesenen Verbindungen in vier Gruppen eingeteilt, je nachdem, wie häufig und in welchen Konzentrationen sie auftraten (s. Kap. 2.3.4). Kriterien für die Gruppeneinteilung sind, ob eine Verbindung in mehr als der Hälfte der Wochenmischproben in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden kann oder nicht (s. Abb. 3.2), und ob die Durchschnittskonzentration in den Proben, in denen sie tatsächlich nachgewiesen wurde, unter- oder oberhalb des Anforderungswerts der GSchV liegt. Die Verbindungen, die in weniger als der Hälfte der Proben und in einer Durchschnittskonzentration unterhalb des Anforderungswerts der GSchV nachgewiesen wurden (Gruppe IV), sind nicht aufgeführt.

	Gruppe I: Anteil Proben mit Werten > BG: 50 – 100 % Durchschnittskonzentration > AF GSchV	Gruppe II: Anteil Proben mit Werten > BG: 0 – 50 % Durchschnittskonzentration > AF GSchV	Gruppe III: Anteil Proben mit Werten > BG: 50 – 100 % Durchschnittskonzentration < AF GSchV	Gruppe IV: Anteil Proben mit Werten > BG: 0 – 50 % Durchschnittskonzentration < AF GSchV
2010	-	Isoproturon Metolachlor	2,6-Dichlorbenzamid Atrazin DEET Desethylatrazin MCPA Mecoprop	Restliche Verbindungen
2011	Mecoprop	Hexazinon Isoproturon Terbutylazin	2,6-Dichlorbenzamid Atrazin DEET Desethylatrazin Diuron MCPA Metolachlor Terbutryn Triclopyr	Restliche Verbindungen
2013	Mecoprop	Isoproturon	2,6-Dichlorbenzamid DEET Diuron MCPA Metolachlor Terbutylazin Triclopyr	Restliche Verbindungen

Tab. 4.2: Einteilung der Pestizide und Abbauprodukte in Gruppen, je nach Häufigkeit ihrer Nachweise und durchschnittlichen Konzentration in den Wochenmischproben, in denen sie nachgewiesen wurden

Im Jahr 2010 war keine Verbindung in der Gruppe I vertreten. Das heisst, keine Verbindung wurde in mehr als der Hälfte der Proben in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen, wobei die Durchschnittskonzentration in diesen Proben oberhalb des Anforderungswerts der GSchV gelegen hätte. In den Jahren 2011 und 2012 wies die Gruppe I einen Vertreter auf, nämlich Mecoprop. Mecoprop konnte zwar in allen drei Jahren in rund 95 Prozent der Proben in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden, aber nur in den Jahren 2011 und 2013 lag die Durchschnittskonzentration oberhalb des Anforderungswerts der GSchV (0.13 µg/l resp. 0.11 µg/l). Im Jahr 2010 konnte Mecoprop mit einer Durchschnittskonzentration von 0.08 µg/l noch der Gruppe III zugeteilt werden.

Zu den Verbindungen, die in weniger als der Hälfte der Wochenmischproben gefunden wurden, dort aber in hohen Konzentrationen auftraten (Gruppe II), gehörte in allen drei Messkampagnen Isoproturon. Im Jahr 2010 gesellte sich noch Metolachlor dazu, im Jahr 2011 Hexazinon und Terbutylazin.

Die Verbindungen, die in allen drei Kampagnen in mehr als der Hälfte der Proben auftraten, wobei die Durchschnittskonzentrationen in diesen Proben jeweils unterhalb des Anforderungswerts der Gewässerschutzverordnung lagen (Gruppe III), waren 2,6-Dichlorbenzamid, DEET und MCPA.

4.2.2 Ausgewählte Verbindungen

a. Atrazin und Desethylatrazin

Es ist bemerkenswert, wie schnell Atrazin und sein Abbauprodukt Desethylatrazin aus dem Wasser des Aabachs verschwinden, seit die Frist für die Verwendung von Atrazin Ende Juni 2011 auslief (s. *Abb. 3.2*). Der Anteil der Wochenmischproben, in denen Atrazin in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden konnte, sank von 69 und 91 Prozent in den Jahren 2010 und 2011 auf 15 Prozent im Jahr 2013. Der Anteil Proben, in denen das Herbizid in einer Konzentration oberhalb des Anforderungswerts der GSchV gefunden wurde, sank von 6 Prozent in den Jahren 2010 und 2011 auf Null im Jahr 2013. Auch die Durchschnittskonzentrationen von Atrazin in den Proben, in denen es nachgewiesen werden konnte, sanken von 0.04 und 0.03 µg/l in den Jahren 2010 und 2011 auf 0.01 µg/l im Jahr 2013. Die Werte für Desethylatrazin verringerten sich gleichermassen. Die Abnahme der Belastung des Aabachs mit diesen beiden Verbindungen zeigt sich entsprechend in der Tabelle 4.2: die beiden Verbindungen sind im Jahr 2013 nicht mehr wie in den zwei Kampagnen zuvor in der Gruppe II vertreten, sondern sind jetzt in der Gruppe IV unter den «restlichen Verbindungen» zu finden. In Anhang C sind die Daten für Atrazin im Detail dargestellt.

b. Terbutylazin und Metolachlor

Terbutylazin und Metolachlor konnten im Jahr 2013 häufiger nachgewiesen werden als in den beiden Kampagnen zuvor, und zwar nicht nur in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze, sondern auch in Konzentrationen oberhalb des Anforderungswerts der GSchV (s. *Abb. 3.2*). Diese Wirkstoffe treten vermutlich darum häufiger und in höheren Konzentrationen auf, weil sie in vielen Herbizidmischungen für Mais das Atrazin ersetzen. In diesem Zusammenhang muss darauf hingewiesen werden, dass Terbutylazin als toxischer eingeschätzt wird als Atrazin. Die Werte für das CQK und das AQK gemäss Chèvre sind beim Terbutylazin rund fünfmal tiefer als beim Atrazin (s. *Anh. A*). Im Jahr 2011 erreichte die maximale Konzentration des Terbutylazins in den Wochenmischproben des Aabachs den rund 2.5-fachen Wert des CQK (s. *Tab. 3.2*).

c. Terbutryn

Für Pflanzenschutzmittel, die Terbutryn als Wirkstoff enthalten, existieren keine Bewilligungen mehr, die Ablauffrist lief bis zum 31.7.2011. Eine Grundbelastung mit

Terbutryn wird allerdings bestehen bleiben, da dieser Stoff als Algizid in Fassadenanstrichen verwendet wird. Im Jahr 2013 wurde Terbutryn noch in rund 40 Prozent der Proben in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden, nachdem es im Jahr 2011 noch in rund 85 Prozent der Proben nachgewiesen worden war. Im Jahr 2010 enthielten 23 Prozent der Proben Terbutryn. In keiner der drei Kampagnen trat Terbutryn in einer Konzentration oberhalb des Anforderungswerts der GSchV auf.

d. Diuron und Triclopyr

Der sprunghafte Anstieg der Anzahl Nachweise von Diuron und Triclopyr vom Jahr 2010 zum Jahr 2011 (s. Abb. 3.2) kann mit der Änderung der Bestimmungsgrenze der beiden Verbindungen erklärt werden (s. Tab. 2.2).

Diuron konnte im Jahr 2011 in rund 90 Prozent der Proben in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden werden, während es im Jahr 2010 in lediglich 17 Prozent der Proben vorlag. Dieser Anstieg scheint vollumfänglich darauf zurückzuführen zu sein, dass die Bestimmungsgrenze von 0.02 µg/l im Jahr 2010 auf 0.01 µg/l im Jahr 2011 gesunken ist: von den 32 Nachweisen im Jahr 2011 lagen 23 (≙ 72 Prozent) zwischen der alten und der neuen Bestimmungsgrenze. Mehr als zwei Drittel der Diuron-haltigen Proben des Jahres 2011 wären im Jahr 2010 also als Diuron-frei beurteilt worden.

Im Jahr 2013 sank der Anteil der Proben, die Diuron enthielten, wieder auf rund 70 Prozent. Von den 22 Nachweisen lag rund die Hälfte zwischen der alten und der neuen Bestimmungsgrenze. In keiner der drei Messkampagnen trat Diuron in einer Konzentration oberhalb des Anforderungswerts der GSchV auf. Wie Terbutryn wird auch Diuron in Biozidprodukten eingesetzt, nämlich zum Schutz von Holz und Mauerwerk und als Beschichtungsmittel.

Bei Triclopyr verhält es sich gleich. Im Jahr 2010 konnte es in 43 Prozent der Wochenmischproben in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden, im Jahr 2011 in 80 Prozent. Allerdings betrug die Bestimmungsgrenze im Jahr 2010 0.02 µg/l, im Jahr 2011 0.01 µg/l. Von den 28 Nachweisen im Jahr 2011 lagen 8 (≙ 29 Prozent) zwischen der alten und der neuen Bestimmungsgrenze. Im Jahr 2013 konnte Triclopyr in 75 Prozent der Proben in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden werden, wobei in wiederum rund der Hälfte der Proben die Konzentration unter 0.2 µg/l lag.

e. Simazin

Alle Bewilligungen für Pflanzenschutzmittel, die Simazin als Wirkstoff enthalten, wurden widerrufen. Die Aufbrauchsfrist für Simazin-haltige Produkte lief am 31.7.2011 ab. Es erstaunt deshalb, dass Simazin im Jahr 2013 noch in 15 Prozent der Wochenmischproben gefunden wurde (s. Abb. 3.2).

f. Diazinon

Diazinon wurde am 15. Mai 2011 aus dem Anhang der zugelassenen Wirkstoffe gestrichen. Es kann allerdings immer noch in Tierarzneimitteln verwendet werden. Der

Anteil Wochenmischproben, in denen Diazinon nachgewiesen wurde, ging im Jahr 2013 deutlich zurück (s. *Abb. 3.2*).

4.3 Diskussion der Wasserqualität

Die drei Verfahren, wie aufgrund der Analysenresultate die Wasserqualität an der Messstelle «Aabach bei Mönchaltorf» beurteilt werden kann, wurden in Kapitel 2.3 ausführlich vorgestellt.

4.3.1 Belastungsindex

Gemäss Belastungsindex ist die Wasserqualität des Aabachs bei der Hauptmessstelle Mönchaltorf in allen drei Jahren «unbefriedigend» (s. *Tab. 3.3*). Er bewegte sich zwischen 1.0 und 1.4 und variierte damit von Kampagne zu Kampagne nur wenig (s. *Tab. 3.1*).

4.3.2 Chèvre

Gleich wie beim Belastungsindex ergibt auch dieses Verfahren in allen drei Jahren das gleiche Resultat (s. *Tab. 3.3*). Bezüglich Triazinen und Phenylharnstoffen sowie Organophosphaten ist die Qualität des Wassers im Aabach bei der Hauptmessstelle Mönchaltorf als «mässig», bezüglich Chloracetaniliden als «gut» zu bezeichnen.

In allen drei Jahren ist die Wasserqualität bezüglich der Triazine und Phenylharnstoffe nur mässig, weil Isoproturon und Terbutylazin in erhöhten Konzentrationen auftraten. Bei den Chloracetaniliden waren es vor allem erhöhte Konzentrationen an Metolachlor, die zu der Einstufung der Wasserqualität des Aabachs als «gut» statt «sehr gut» führten. Von den beiden Vertretern der Organophosphate trat ausschliesslich das hochtoxische Diazinon in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze in Erscheinung. Da das chronische Qualitätskriterium von Diazinon mit 0.0027 µg/l tiefer liegt als die Bestimmungsgrenze von 0.01 µg/l, bedeutet jeder Nachweis eine Überschreitung dieses Kriteriums. Das akute Qualitätskriterium von 0.14 µg/l wurde in keiner der drei Kampagnen überschritten. Dimethoat konnte in den drei Jahren nie nachgewiesen werden.

4.3.3 Wittmer

Auch nach diesem Auswertungsverfahren wird die Qualität des Wassers im Aabach bei der Hauptmessstelle Mönchaltorf für alle drei Kampagnen ähnlich beurteilt (s. *Tab. 3.3*). Bezüglich der Herbizide ist die Qualität in den Jahren 2010 und 2011 «unbefriedigend», während sie im Jahr 2013 «mässig» ist. Bezüglich der Insektizide ist sie im Jahren 2010 «mässig», in den Jahren 2011 und 2013 «unbefriedigend». Bei den Herbiziden sind vor allem Diuron, Isoproturon und Terbutylazin für die mindere Wasserqualität verantwortlich, bei den Insektiziden ist es vor allem das Diazinon, das das Wasser belastet. Was die Fungizide betrifft, so stellen sie keine Belastung dar.

Die Beurteilung, wie stark die Primärproduzenten, die Invertebraten und die Vertebraten durch das Pestizidgemisch belastet werden, widerspiegelt den Befund für die Wirkstoffgruppen. So werden die Primärproduzenten hauptsächlich durch die Herbizide gefährdet und die Invertebraten durch die Insektizide. Auffallend ist, dass im Jahr 2010 der Risikoquotient für die Primärproduzenten viel höher ist als derjenige für die Herbizide. Der Grund dafür ist, dass im Jahr 2010 Irgarol nachgewiesen wurde. Dieses Algizid, das sehr tiefe Qualitätskriterien aufweist, wird nur in Biozidprodukten eingesetzt und trägt somit nicht zur Belastung durch die Herbizide bei.

Abbildung 4.2 zeigt, welcher Prozentsatz der Verbindungen zu welcher Wasserqualität führte (s. Abb. 3.3). Bei der Erstellung der Grafiken wurden alle Verbindungen miteinbezogen, für die Qualitätskriterien vorlagen. Insgesamt handelte es sich dabei um 33 Verbindungen. Im Jahr 2013 z.B. war das Wasser an der Hauptmessstelle «Aabach bei Mönchaltorf» in Bezug auf 26 Verbindungen «sehr gut». D.h., 26 Verbindungen (entspricht 79 Prozent) wiesen ein $RQ_{max}(p)$ von kleiner als 0.1 auf. In Bezug auf fünf Verbindungen war die Wasserqualität «gut» ($RQ_{max}(p)$ zwischen 0.1 und 1), und in Bezug auf je eine «mässig» ($RQ_{max}(p)$ zwischen 1 und 2) und «unbefriedigend» ($RQ_{max}(p)$ zwischen 2 und 10).

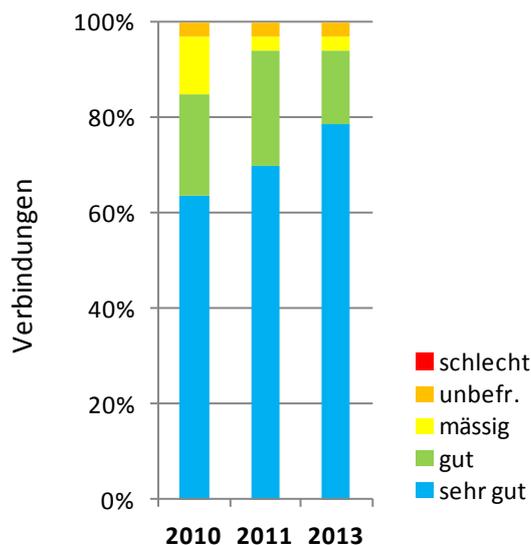


Abb. 4.2: Prozentsatz der Verbindungen, die zu einer bestimmten Wasserqualität führen

Im Jahr 2010 zeigten 5 Verbindungen einen Risikoquotienten grösser als eins (s. Tab. 3.4). Für Diazinon, Diuron, Isoproturon und Terbutylazin lag er zwischen eins und zwei, was bezüglich jeder dieser Verbindungen zu einer mässigen Wasserqualität führte. Obwohl Isoproturon in diesem Jahr in der ausserordentlich hohen Konzentration von 2.01 µg/l gemessen wurde, hatte dies keine strengere Beurteilung zur Folge. Die Konzentration in der Zweiwochenmischprobe betrug lediglich 1.14 µg/l; bei einem CQK von 0.32 µg/l führte dies zu einem CRQ von 1.79. Die einzige Verbindung mit einem RQ zwischen zwei und zehn – was eine unbefriedigende Wasserqualität zur Folge hatte – war Irgarol. Da Irgarol mit 0.0023 µg/l ein tiefes CQK aufweist, reichten die Konzentrationen von 0.016 µg/l und 0.018 µg/l in zwei aufeinanderfolgenden Wochenmischproben im April für die Beurteilung als «unbefriedi-

gend». In den beiden folgenden Kampagnen konnte Irgarol nicht mehr nachgewiesen werden.

Im Jahr 2011 wies Diazinon einen ARQ von 4.87 auf. Verantwortlich für diesen hohen Risikoquotienten war eine Wochenmischprobe im Mai mit einem Gehalt an Diazinon von 0.073 µg/l. Übrigens sind von allen Verbindungen in der Tabelle 3.4 nur beim Diazinon die ARQ höher als die CRQ. Grund dafür ist, dass bei allen anderen Verbindungen der ARQ mehr als doppelt so gross ist wie der CRQ, während beim Diazinon die beiden Werte gleich gross sind.

Im Jahr 2013 sind es wiederum die Konzentrationen von Diazinon und Diuron, die zu erhöhten Risikoquotienten führen. Bei Diuron führte er zu einer mässigen Wasserqualität, bei Diazinon zu einer unbefriedigenden.

4.4 Jahreszeitlicher Verlauf der Belastung

In allen drei Messkampagnen hat man festgestellt, dass die Wochenmischproben mit hohen Konzentrationen an Schadstoffen von Anfang April bis Mitte September auftreten. Zwischen diesen Eckpunkten ist der Anstieg und Fall der Summe der Konzentrationen nicht gleichmässig, sondern Wochen mit geringer Pestizidbelastung wechseln sich in unregelmässiger Folge ab mit Wochen, in denen hohe Konzentrationen an Pestiziden gemessen wurden. Diese «Pestizidstösse» lassen sich in den meisten Fällen auf erhöhte Konzentrationen von einem oder einigen wenigen Pestiziden zurückführen (s. *Abb. 3.3*). In den Wochenmischproben, die im Jahr 2011 erhoben wurden, treten die beiden ersten auffälligen Pestizidstösse in den zwei Wochen nach dem 28. März auf, verursacht durch Isoproturon und Mecoprop (s. *Abb. 3.4*). Auch im Jahr 2010 ging der erste Pestizidstoss auf das Konto von Isoproturon: die Gesamtkonzentration an Pestiziden und Abbauprodukten der Proben vom 22.3. und 5.4. bis 19.4.2010 bestanden zu zwei Drittel aus Isoproturon. Der Pestizidstoss vom 23. Mai 2011 wurde zu einem Drittel durch Terbutylazin verursacht.

5 Literatur

- [1] Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft AWEL. Baudirektion Kanton Zürich (2012): *Untersuchung der Oberflächengewässer. Messprogramm 2012/2013.*
- [2] Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft AWEL. Baudirektion Kanton Zürich (2008): *Pestiziduntersuchungen bei den Hauptmessstellen Furtbach Würenlos und Glatt vor Rhein im Jahr 2007.*
- [3] Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft AWEL. Baudirektion Kanton Zürich (2009): *Pestiziduntersuchungen bei den Hauptmessstellen Furtbach Würenlos und Jonen nach ARA Zwillikon im Jahr 2008.*
- [4] Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft AWEL. Baudirektion Kanton Zürich (2010): *Pestiziduntersuchungen bei den Hauptmessstellen Furtbach bei Würenlos, Glatt vor Rhein, Jonen nach ARA Zwillikon und Reppisch bei Dietikon in den Jahren 2007 bis 2009.*
- [5] Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft AWEL. Baudirektion Kanton Zürich (2011): *Pestiziduntersuchungen bei den Hauptmessstellen Töss bei Freienstein und Aabach bei Mönchaltorf im Jahr 2010 mit einem Vergleich zu den Resultaten der Untersuchungen 2007 bis 2009 bei den Hauptmessstellen an Furtbach, Glatt, Jonen und Reppisch.*
- [6] Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft AWEL. Baudirektion Kanton Zürich (2012): *Pestiziduntersuchungen bei den Hauptmessstellen Furtbach bei Würenlos und Aabach bei Mönchaltorf im Jahr 2011 mit einem Vergleich zu den Resultaten der früheren Untersuchungen an diesen Stellen.*
- [7] Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft AWEL. Baudirektion Kanton Zürich (2013): *Pestiziduntersuchungen (inkl. Untersuchung von Glyphosat und AMPA) bei der Hauptmessstelle Glatt vor Rhein im Jahr 2012 mit einem Vergleich zu den Resultaten der Untersuchungen im Jahr 2007.*
- [8] «Jahrbuch Abflüsse und Wasserstände» auf der Website des AWEL
- [9] http://www.hw.zh.ch/chemie/fg/171_L.pdf (letzter Aufruf: 28.2.2014)
- [10] Chèvre, Nathalie: *Pestizide in Schweizer Oberflächengewässern – Wirkungsbasierte Qualitätskriterien.* GWA 4 (2006): 297-307.
- [11] Wittmer, I., Junghans M., Stamm C. und Singer H. (2013): *Mikroverunreinigungen – Beurteilungskonzept für organische Spurenstoffe aus diffusen Einträgen.* Studie im Auftrag des Bafu. Eawag, Dübendorf (Entwurf vom Oktober 2013)
- [12] Marion Junghans; Petra Kunz; Inge Werner (2013): *Toxizität von Mischungen – Aktuelle, praxisorientierte Ansätze für die Beurteilung von Gewässerproben.* Aqua & Gas Nr. 5, S. 54 - 61

Anhang A: Untersuchte Substanzen

Substanzklassen, Wirkstoffgruppen und Einsatzgebiete

Stoff-Code	Verbindung	Substanzklasse	Wirkstoffgruppe	Einsatzgebiet
102	2,4-D	Phenoxykarbonsäure	Herbizid	Mais, Getreide
153	2,6-Dichlorbenzamid		Abbauprodukt	Abbauprodukt von Dichlobenil
104	Alachlor	Chloracetanilid	Herbizid	Mais, Soja
106	Atrazin	Triazin	Herbizid	Mais
159	Azoxystrobin	Strobilurin	Fungizid	Beeren, Obst, Gemüse, Weizen, Raps, ...
107	Bentazon	Phenoxykarbonsäure	Herbizid	Mais, Wiesen, Kartoffeln, Erbsen, Soja
109	Cyanazin	Triazin	Herbizid	Erbsen
110	Cypermethrin	Pyrethroid	Insektizid	Raps
111	DEET	Diethyltoluamid	Repellent	gegen Stechmücken
112	Desethylatrazin	Triazin	Abbauprodukt	Abbauprodukt von Atrazin
156	Desisopropylatrazin		Abbauprodukt	Abbauprodukt von Atrazin
113	Diazinon	Organophosphat	Insektizid	Obst, Gemüse
154	Dichlobenil	Nitrilherbizid	Herbizid	Unkräuter, Ungräser
151	Dimethachlor	Chloracetanilid	Herbizid	
115	Dimethenamid	Chloracetanilid	Herbizid	Mais, Soja, Sonnenblumen, Bohnen
116	Dimethoat	Organophosphat	Insektizid	gegen Insekten und Spinnmilben
117	Diuron	Phenylharnstoff	Herbizid	Obst, Reben, Spargel, Baumaterialien
118	Ethofumesat	Sulfonat	Herbizid	Rüben
121	Fluroxypyr	Phenoxykarbonsäure	Herbizid	Getreide
122	Hexazinon	Triazon	Herbizid	Totalherbizid
150	Irgarol 1051	Methylthiotriazin	Antifoulingmittel	
123	Isoproturon	Phenylharnstoff	Herbizid	Wintergetreide
124	Linuron	Phenylharnstoff	Herbizid	Mais, Kartoffeln, Bohnen, Soja, Sonnenblumen
126	MCPA	Phenoxykarbonsäure	Herbizid	Wiesen, Getreide, Zier- und Sportrasen
127	MCPB	Phenoxykarbonsäure	Herbizid	Wiesen, Kartoffeln, Getreide
128	Mecoprop	Phenoxykarbonsäure	Herbizid	Getreide, Raps, Flachdächer
129	Metalaxyl	Acylanilid	Fungizid	Kartoffeln, Hopfen
130	Metamitron	Triazin	Herbizid	Rüben
131	Metazachlor	Chloracetanilid	Herbizid	Raps, Kohl
133	Metobromuron	Phenylharnstoff	Herbizid	Feldsalat, Kartoffeln
134	Metolachlor	Chloracetanilid	Herbizid	Mais, Soja, Sonnenblumen, Bohnen
135	Metoxuron	Phenylharnstoff	Herbizid	Wintergetreide
136	Monolinuron	Phenylharnstoff	Herbizid	Kartoffeln, Bohnen, Soja, Sonnenblumen
173	Napropamid	Amid Herbizid	Herbizid	Erdbeeren, Raps, Tabak, Ziergehölze
137	Oxadixyl	Acylanilid	Fungizid	Reben, Kartoffeln, Tabak
138	Penconazol	Triazol	Fungizid	Reben, Kernobst
140	Permethrin	Pyrethroid	Insektizid	Mais, Kartoffeln, Raps, Gemüse
141	Pirimicarb	Carbamat	Insektizid	Blattläuse
142	Propachlor	Chloracetanilid	Herbizid	Kohl, Zwieb., Lauch, Fenchel, Rad., Rettich, Erdb., Stauden, Zierg.
143	Propazin	Triazin	Herbizid	Totalherbizid (in Kombination)
144	Propiconazol	Triazol	Fungizid	gegen Gelbrost, Braunrost, Mehltau
169	Propyzamid	Chlorbenzamid	Herbizid	Ziergehölze, Kernobst, Steinobst
146	Simazin	Triazin	Herbizid	Kernobst, Gemüse, Beeren, Mais
147	Terbuthylazin	Triazin	Herbizid	Kartoffeln
148	Terbutryn	Triazin	Herbizid	Mais, Kartoffeln, Wintergetreide
149	Triclopyr	Phenoxykarbonsäure	Herbizid	Wiesen, Nichtkulturland

Bestimmungsgrenzen und Qualitätskriterien

Stoff-Code	Verbindung	BG*	CQK* Chèvre	AQK* Chèvre	CQK* Wittmer	AQK* Wittmer	ZV_LAWA_A*
102	2,4-D	0.01			0.2	1.3	2
153	2,6-Dichlorbenzamid	0.02					
104	Alachlor	0.01	0.56	8.4			
106	Atrazin	0.01	1.8	15			
159	Azoxystrobin	0.01					
107	Bentazon	0.01					70
109	Cyanazin	0.01	0.57	4.7			
110	Cypermethrin	0.05			0.00008	0.0006	
111	DEET	0.01			41	410	
112	Desethylatrazin	0.01					
156	Desisopropylatrazin	0.01					
113	Diazinon	0.01	0.0027	0.14	0.015	0.015	
154	Dichlobenil	0.01					
151	Dimethachlor	0.01					
115	Dimethenamid	0.01	0.11	1.6			
116	Dimethoat	0.01	0.026	1.38	0.07	0.977	0.2
117	Diuron	0.01	0.15	1.3	0.02	0.06	0.05
118	Ethofumesat	0.01			22	26	
121	Fluroxypyr	0.01					
122	Hexazinon	0.01					0.07
150	Irgarol 1051	0.01			0.0023	0.013	
123	Isoproturon	0.01	0.27	2.2	0.32	1.2	0.3
124	Linuron	0.01	0.32	2.6	0.26	1.37	0.3
126	MCPA	0.01			1.34	15.2	2
127	MCPB	0.01					
128	Mecoprop	0.01			3.6	187	50
129	Metalaxyl	0.02					
130	Metamitron	0.05			4	39	
131	Metazachlor	0.01	0.13	1.9			0.4
133	Metobromuron	0.01					
134	Metolachlor	0.01	0.3	4.4			0.2
135	Metoxuron	0.01	1.9	16			
136	Monolinuron	0.01					
173	Napropamid	0.01					
137	Oxadixyl	0.02					
138	Penconazol	0.01					
140	Permethrin	0.05					
141	Pirimicarb	0.01			0.09	1.6	
142	Propachlor	0.01	0.09	1.4			
143	Propazin	0.01					
144	Propiconazol	0.02					
169	Propyzamid	0.01					
146	Simazin	0.01	2.8	23			0.1
147	Terbutylazin	0.01	0.38	3.1	0.22	1.28	0.5
148	Terbutryn	0.02	0.17	1.4	0.065	0.34	
149	Triclopyr	0.01					

* alle Konzentrationen in µg/l

Vorschläge des Ökotoxizitätszentrums für akute und chronische Qualitätskriterien für ausgewählte schweizrelevante Substanzen

Für chemische Risikobewertungen werden Umweltkonzentrationen mit den dazugehörigen Qualitätskriterien verglichen. Ist die Umweltkonzentration grösser als das Qualitätskriterium, so kann ein Risiko für Wasserorganismen angenommen werden. Ein Vergleich der Umweltkonzentration mit dem akuten Qualitätskriterium (MAC-EQS = maximal zulässige Akutkonzentration) kann helfen, um abzuschätzen, ob eine Schädigung der Organismen innerhalb der nächsten 24-96 h nicht ausgeschlossen werden kann. Mit den chronischen Qualitätskriterien (AA-EQS = zulässige durchschnittliche Jahreskonzentration), die für ein Monitoring der Gewässerqualität empfohlen werden, können Belastungen über einen längeren Zeitraum beurteilt werden. Für kontinuierliche Einträge von Mikroverunreinigungen durch gereinigtes Abwasser ist besonders das chronische Qualitätskriterium relevant. So können die Organismen vor den Folgen von Langzeitbelastungen geschützt werden.

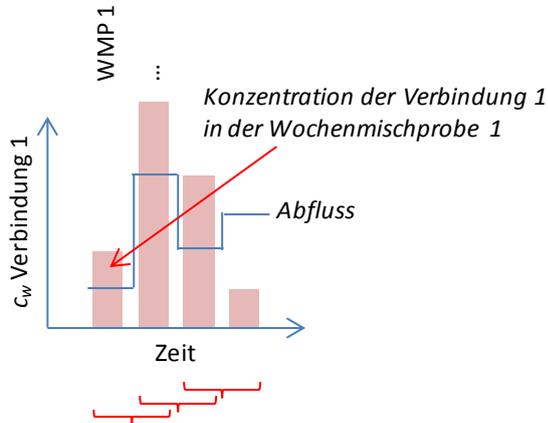
Pestizid	CAS Nummer	Akutes Qualitätskriterium	Chronisches Qualitätskriterium
AMPA (Abbauprodukt)	1066-51-9	1500 µg/l	1500 µg/l
Boscalid	188425-85-6	11.6 µg/l	11.6 µg/l
Carbendazim	10605-21-7	0.57 µg/l	0.34 µg/l
Chlortoluron	15545-48-9	0.85 µg/l	0.6 µg/l
Cypermethrin	52315-07-8	6*10 ⁻⁴ µg/l	8*10 ⁻⁵ µg/l
2,4-D	94-75-7	1.3 µg/l	0.2 µg/l
Diethyltoluamid (DEET)	134-62-3	410 µg/l	41 µg/l
Diazinon	333-41-5	0.015 µg/l [#]	0.015 µg/l [#]
Dimethoat	60-51-5	0.977 µg/l	0.07 µg/l
Diuron	330-54-1	0.06 µg/l	0.02 µg/l
Ethofumesat	26225-79-6	26 µg/l	22 µg/l
Glyphosat	1071-83-6	300 µg/l (SSD)	108 µg/l (SSD)
Imidacloprid	138261-41-3	0.1 µg/l	0.013 µg/l
Irgarol (Cybutryn)	28159-98-0	0.013 µg/l	0.0023 µg/l
Isoproturon	34123-59-6	1.2 µg/l	0.32 µg/l
Linuron	330-55-2	1.37 µg/l	0.26 µg/l
MCPA	94-74-6	15.2 µg/l	1.34 µg/l
Mecoprop-P	16484-77-8	187 µg/l	3.6 µg/l
Metamitron	41394-05-2	39 µg/l	4.0 µg/l
Pirimicarb	23103-98-2	1.6 µg/l	0.09 µg/l
Propamocarb	25606-41-1	1030 µg/l	1030 µg/l
Tebuconazol	107534-96-3	1.4 µg/l	1.2 µg/l
Terbutylazin	5915-41-3	1.28 µg/l	0.22 µg/l
Terbutryn	886-50-0	0.34 µg/l	0.065 µg/l
Triclosan	3380-34-5	0.02 µg/l [#]	0.02 µg/l [#]

* Für diese Substanzen könnte zusätzlich ein sekundäres Intoxikationsrisiko bestehen, welches numerisch noch nicht berücksichtigt wurde.

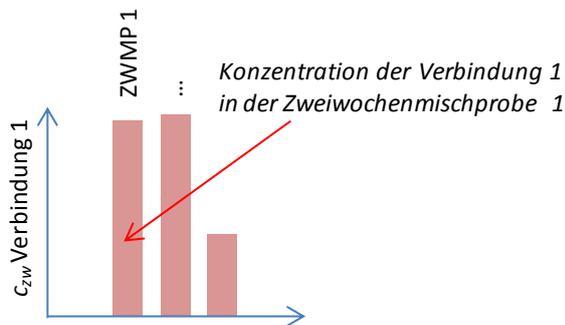
Für einige Substanzen sind das chronische (AA-EQS) und das akute (MAC-EQS) Qualitätskriterium identisch. Dies kann der Fall sein, wenn die akute Toxizität und die chronische Toxizität nicht weit auseinanderliegen. Wenn dann für die Berechnung des MAC-EQS ein höherer Assessmentfaktor benutzt wird als für die Berechnung des AA-EQS (100 statt 10) wäre der MAC-EQS tiefer als der AA-EQS. In solchen Fällen wird gemäss der technischen Vorschrift für die Herleitung von EQS der MAC-EQS auf den AA-EQS angehoben.

Anhang B: Verfahren nach Wittmer

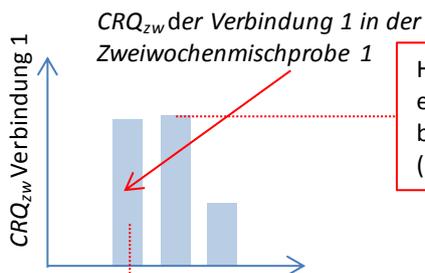
Bestimmung der CRQ_{zw}



Abschätzen der Konzentrationen in
Zweiwochenmischproben (Gl. 3)



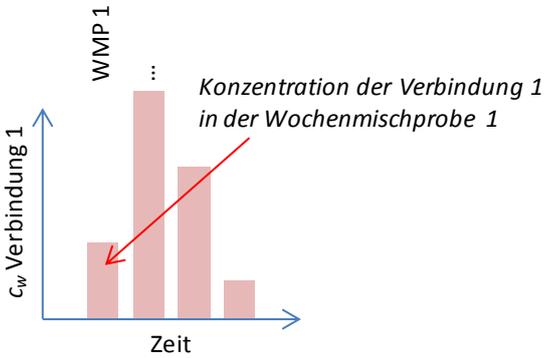
Berechnen der CRQ_{zw} (Gl. 4)



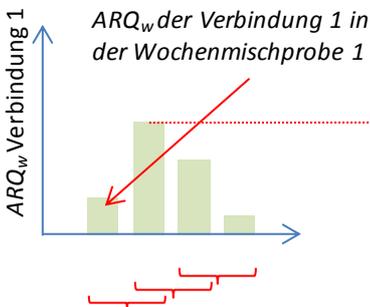
Höchster CRQ_{zw} wird weiterverwendet, um für
eine Untersuchungsperiode die Wasserqualität
bezüglich Verbindung 1 zu bestimmen
(→ Bestimmung der RQ_{max} und RQ_{zw})

Wert wird weiterverwendet, um die
Wasserqualität bezüglich Verbindung
1 in der Zweiwochenmischprobe 1 zu
bestimmen

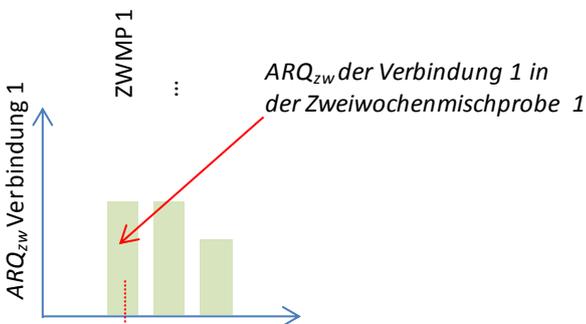
Bestimmung der ARQ_w und ARQ_{zw}



Berechnen von ARQ_w (Gl. 5)



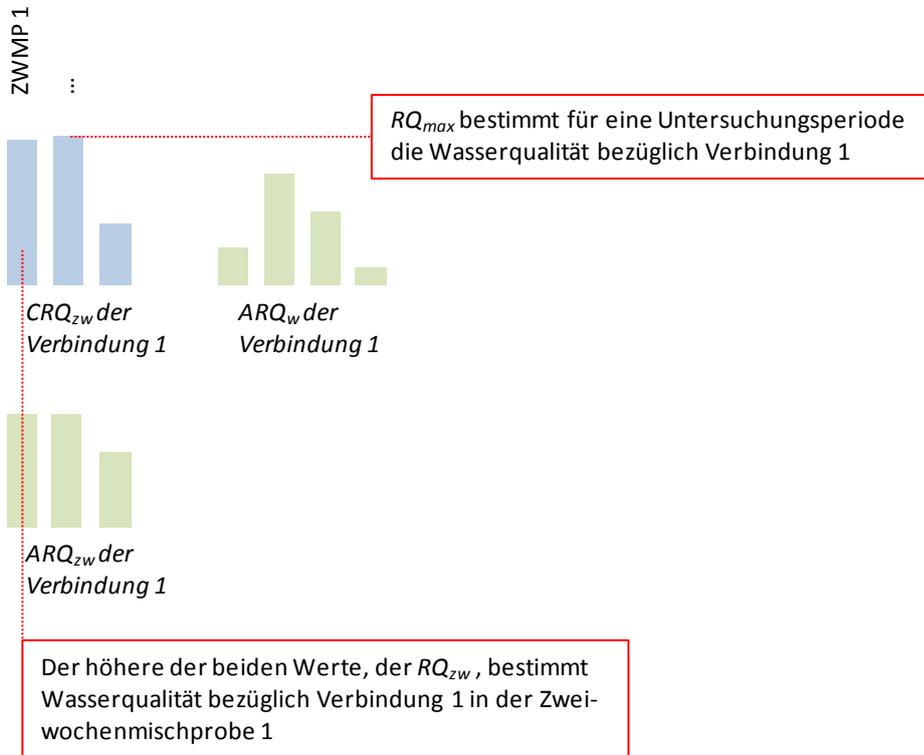
Höchster ARQ_w wird weiterverwendet, um für eine Untersuchungsperiode die Wasserqualität bezüglich Verbindung 1 zu bestimmen (→ Bestimmung der RQ_{max} und RQ_{zw})



Wert wird weiterverwendet, um die Wasserqualität bezüglich Verbindung 1 in der Zweiwochenmischprobe 1 zu bestimmen

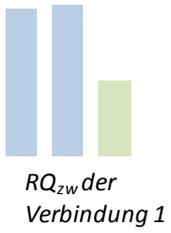
Von den beiden ARQ_w , die einer Zweiwochenmischprobe zugeordnet werden können, wird der höhere ausgewählt

Bestimmung der RQ_{max} und RQ_{zw}



Auswertung nach den Wirkstoffgruppen der Herbizide, Insektizide und Fungizide

ZWMP 1
:



Addition der RQ_{zw} der Verbindungen,
die zu einer bestimmten Wirkstoff-
gruppe gehören (Gl. 6)



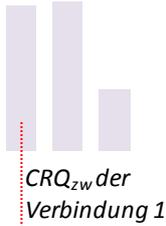
Höchste Summe bestimmt für eine Untersuchungsperiode die
Wasserqualität bezüglich einer bestimmten Wirkstoffgruppe



Auswertung nach Wirkung auf Organismengruppen

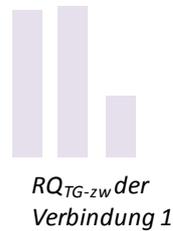
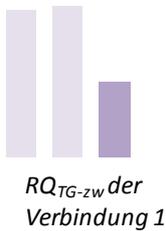
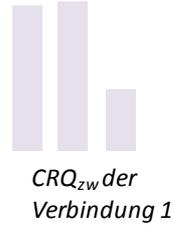
ZWMP 1
⋮

Organismen-
gruppe 1

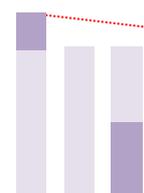


Der höhere der beiden Werte, der RQ_{TG-zw} ,
wird weiterverwendet

Organismen-
gruppe 2



...

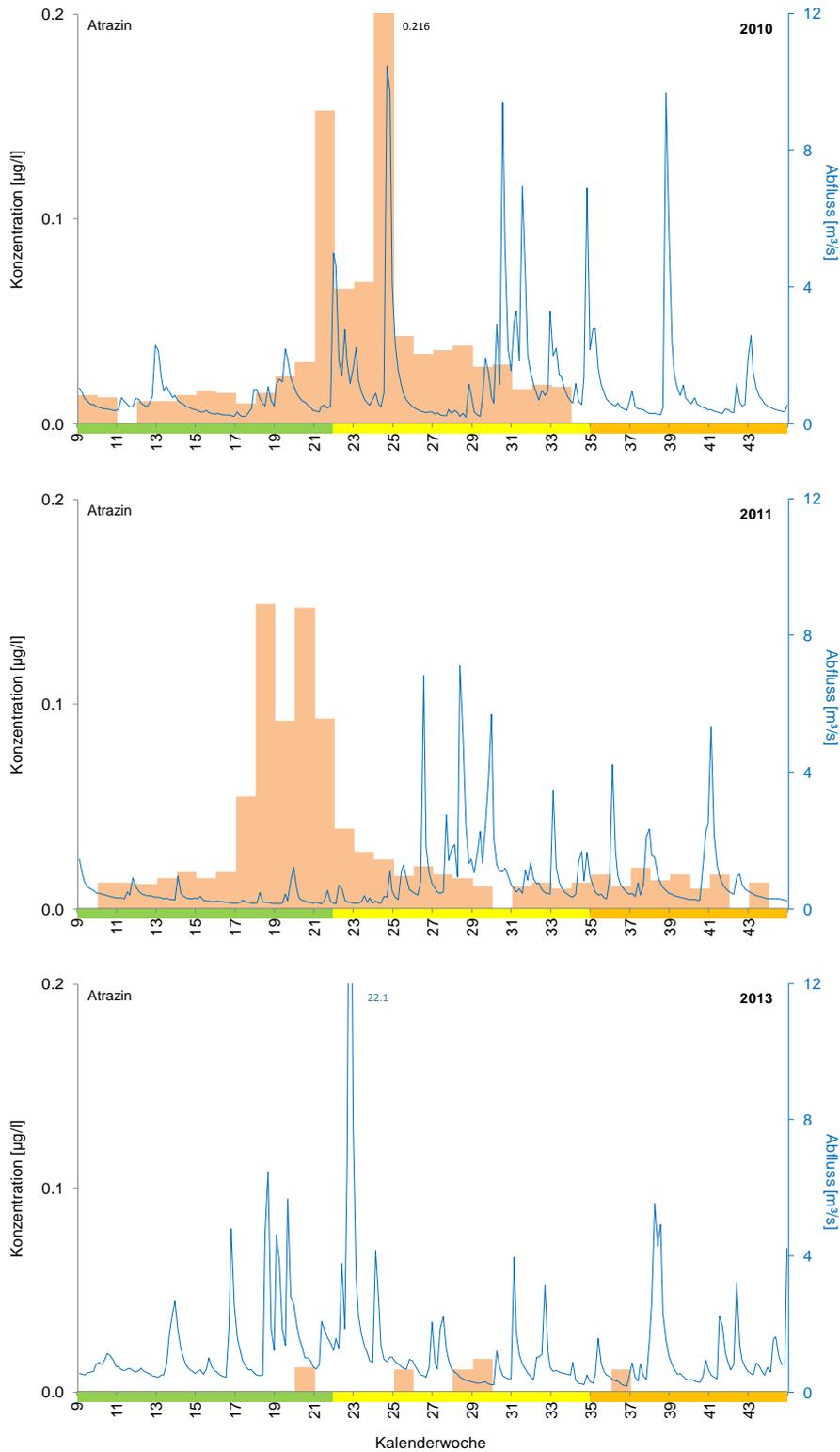


ΣRQ_{TG-zw} der Verbindungen, die auf eine
bestimmte Organismengruppe wirken

Höchste Summe bestimmt für
eine Untersuchungsperiode die
Wasserqualität bezüglich einer
bestimmten Organismengrup-
pe

Addition der RQ_{TG-zw} der
Verbindungen, die auf eine
bestimmte Organismen-
gruppe wirken (Gl. 7)

Anhang C: Atrazin



Legende s. Abb. 3.3