

# INSEKTIZIDE IN SCHWEIZER FLIESSGEWÄSSERN

## WELCHE RISIKEN GEHEN VON PYRETHROIDEN UND ORGANOPHOSPHATEN AUS?

In allen Fließgewässern, die im Rahmen der Messkampagne NAWA MV 2019 untersucht wurden, wurden Pyrethroid- und Organophosphat-Insektizide nachgewiesen. Die Konzentrationen waren zwar niedrig, stellten jedoch ein erhebliches Risiko für Gewässerorganismen dar. Tatsächlich wurden die ökotoxikologischen Qualitätskriterien von März bis Oktober 2019 an den 17 betrachteten Messstationen insgesamt 248 Mal überschritten. Die Ergebnisse zeigen auch, dass 7 Insektizidwirkstoffe mehr als 60% des Gesamtrisikos von rund 60 Pestiziden ausmachten.

*Silwan Daouk\*; Tobias Doppler; Ruth Scheidegger, VSA-Plattform Wasserqualität*

*Alexandra Kroll; Marion Junghans, Oekotoxzentrum*

*Christoph Moschet, Interkantonaales Labor IKL – Kanton SH; Heinz Singer, Abteilung Umweltchemie, Eawag*

### RÉSUMÉ

#### INSECTICIDES DANS LES EAUX DE SURFACE - QUELS RISQUES REPRÉSENTENT LES INSECTICIDES PYRÉTHRINOÏDES ET ORGANOPHOSPHORÉS?

Les résultats 2019 du monitoring des insecticides pyréthrinoides et organophosphorés (Pyr & OrgP) dans 17 stations de mesure NAWA MP permettent une première évaluation de la pollution liée à ces insecticides au niveau nationale. Ils montrent que les insecticides Pyr & OrgP sont fréquemment détectés et dans tous les cours d'eau considérés, avec au moins trois substances détectées par station. Bien que les concentrations mesurées sont majoritairement < 1 ng/l, elles représentent des risques importants pour les organismes aquatiques. En effet, les critères de qualité écotoxicologique ont été dépassés 248 fois de mars à octobre 2019. Enfin, ces résultats confirment que 7 insecticides représentaient plus de 60% des risques totaux liés à environ 60 pesticides. Enfin, ces résultats montrent, de manière générale, que les apports issus des applications phytosanitaires se retrouvaient plus fréquemment dans les cours d'eau que les apports liés aux applications biocides. Les résultats 2019 présentés ici montrent pour la première fois une vue d'ensemble de l'exposition aux Pyr & OrgP pour toute la Suisse. Les changements d'homologation des insecticides ou de nouvelles connaissances écotoxicologiques pourront induire un changement dans l'appréciation des risques liés aux Pyr & OrgP.

### EINLEITUNG

Insektizide, die als Pflanzenschutzmittel (PSM) oder als Biozide eingesetzt werden, werden regelmässig in Schweizer Oberflächengewässern nachgewiesen. Obwohl die gemessenen Konzentrationen niedrig sind, haben Insektizide in der ganzen Schweiz mehrfach zu Überschreitungen der gesetzlichen Werte geführt [1, 2]. Insektizide aus der Familie der Pyrethroide (Pyr) und Organophosphate (OrgP; in diesem Artikel umfasst diese Abkürzung nur Chlorpyrifos und Chlorpyrifos-methyl) sind für Gewässerorganismen besonders toxisch [3-5]. Tatsächlich liegen die ökotoxikologischen Qualitätskriterien (QK) von Pyr & OrgP unter dem generellen Wert von 100 ng/l der eidgenössischen Gewässerschutzverordnung (GSchV) und oft sogar unter 1 ng/l. In einer aktuellen Studie von Agroscope ergaben Modellrechnungen, dass die Pflanzenschutzanwendungen von Pyr & OrgP 99% des Gesamtrisikos von PSM in Oberflächengewässern ausmachen [6]. Die Resultate der ersten Messkampagnen in Schweizer Oberflächengewässern in den Jahren 2017 und 2018 zeigten ebenfalls, dass diese Insektizide für den grössten Anteil der Risiken verantwortlich waren [7]. Allerdings waren diese Ergebnisse auf 6 Messstationen beschränkt und ein Überblick

\* Kontakt: [silwan.daouk@vsa.ch](mailto:silwan.daouk@vsa.ch)

(Foto: Ballmoosbach; Matthias Ruff, AWA Bern)

über die Situation in der Schweiz fehlte bislang. Seit 2019 stehen dank des nationalen Beobachtungsnetzes für Mikroverunreinigungen (NAWA MV) weitere Daten von mehr Messstationen zur Verfügung. Das Ziel dieses Artikels ist es somit, erstmals einen Überblick über die Pyr&OrgP-Exposition für die gesamte Schweiz zu geben.

Pyrethroide sind sowohl in PSM wie auch in Biozidprodukten enthalten [4, 8]. Die Organophosphat-Insektizide Chlorpyrifos und Chlorpyrifos-methyl waren 2019 nur in PSM enthalten, diese sind aber seit Juli 2020 in der Schweiz nicht mehr zugelassen. Die Gesamtmenge an Pyr&OrgP-Wirkstoffen, die als PSM verkauft wurden, blieb zwischen 2016 und 2019 relativ stabil (~12 t/Jahr) [9]. Zu Biozidprodukten sind keine Verkaufsdaten verfügbar, aber die jährlichen Insektizidmengen, die als Biozid verkauft werden, wurden in einer aktuellen Studie geschätzt [8]. Demnach dominierten mit einer Gesamtverkaufsmenge im Bereich zwischen 1 und 12 t/Jahr die Pyrethroide den Markt für Biozide zur Insektenbekämpfung [8]. Permethrin war dabei das meistverkaufte Pyrethroid (s. Tab. 2). Im Rahmen von NAWA MV werden Pyrethroide erst ab 2019 analysiert.

Tatsächlich ist die Bestimmung von Pyrethroid-Konzentrationen in Umweltproben seit langem eine analytische Herausforderung [10, 11], insbesondere wegen der sehr tiefen QK. Um zu prüfen, ob die QK eingehalten werden, braucht es analytische Methoden mit sehr niedrigen Bestimmungsgrenzen (LOQ). Die Eawag hat kürzlich eine Methodik für den Nachweis von Pyrethroiden in sehr niedrigen Konzentrationen entwickelt, die sogar pg/l ( $10^{-12}$  g/l) erreicht, was tausendmal unter den üblichen Bestimmungsgrenzen für andere Pestizide (ng/l;  $10^{-9}$  g/l) liegt [12]. Mit dieser Methode werden auch für Organophosphate tiefe Bestimmungsgrenzen erreicht. Parallel dazu haben mehrere kantonale Gewässerschutzlabors durch einen intensiven Austausch im Rahmen einer «Task Force Pyrethroide» sehr empfindliche Methoden zur Quantifizierung von Pyr&OrgP entwickelt [13]. Mit der vorliegenden Analyse der Pyr&OrgP-Daten der NAWA-MV-Messstationen 2019 sollen folgende Fragen beantwortet werden:

- Werden die Pyr&OrgP-Insektizide in Oberflächengewässern in der Schweiz verbreitet nachgewiesen?
- Wie sind die Überschreitungen der QK zeitlich und räumlich verteilt?

- Welchen Anteil an den pestizidbedingten Umweltrisiken haben Pyr&OrgP in den untersuchten Gewässern??
- Gibt es Unterschiede zwischen Wirkstoffen, die als PSM, und solchen, die als Biozid zugelassen sind?

## METHODEN

### VERWENDETE MESSDATEN

Der Fokus dieses Artikels liegt auf den NAWA-MV-Daten des Jahres 2019. Diese umfassen Daten von 17 Messstationen (Tab. 1), an denen zwischen 7 und 18 Pyrethroide und Organophosphate entweder von den Gewässerschutzlabors der Kantone BE, SG, SH und ZH oder von der Eawag analysiert wurden. Je nach Messstation unterschieden sich die Anzahl der analysierten Substanzen, die Probenahmedauer und die Bestimmungsgrenzen zum Teil erheblich. Bei der Interpretation der Ergebnisse wurden diese Unterschiede so weit wie möglich berücksichtigt. Für eine Messstation (Chrümmlisbach, BE) waren Messwerte für Pyr&OrgP aus drei aufeinanderfolgenden Jahren verfügbar. Die Daten für 2017 und 2018 wurden bereits von Rösch *et al.* veröffentlicht [7]. An diesem Beispiel kann die Entwicklung der chronischen Mischungsrisiken der

Gewässer	Kanton	3,5-Tagesproben April bis Juli	Anzahl 14-Tagesproben	Anzahl analysierte Stoffe	Anzahl quantifizierte Stoffe	Anzahl Stoffe > CQK	Anzahl Messungen > CQK	Zeitanteil mit $CR_{mix} > 1$
Äächeli	SG	x	16	14	6	2	5	31%
Ballmoosbach	BE	x	14	13	4	2	6	43%
Beggingerbach	SH	x	17	10	7	3	30	94%
Boiron de Morges	VD		15	18	5	3	11	60%
Canal d'Uvrier	VS	x	15	18	8	3	9	50%
Chrümmlisbach	BE	x	16	13	4	3	24	88%
Combagnou	VD	x	11	18	6	4	24	82%
Eschelisbach	TG	x	16	10	4	2	7	38%
Furtbach	ZH	x	16	7	5	5	31	94%
Küntenerbach	AG		17	18	6	1	1	6%
Landgraben	SH		17	10	5	4	34	100%
Mönchaltorfer Aa	ZH	x	16	7	3	1	2	13%
Ruisseau de Gi	VD	x	12	18	7	3	10	50%
Salmsacher Aach	TG	x	16	10	5	3	9	44%
Urtenen	BE		11	13	4	2	8	55%
Zapfenbach	SG	x	15	14	7	4	16	67%
Zwärenbach	SH		17	10	6	4	21	82%
<b>Total</b>	<b>8</b>	<b>12</b>	<b>231</b>	<b>19</b>	<b>14</b>	<b>7</b>	<b>248</b>	<b>59% (Mittelwert)</b>

Tab. 1 Übersicht über die 17 Messstationen im Jahr 2019 und die Anzahl der in dieser Studie berücksichtigten 14-Tage-Mischproben. Für jede Station werden die Anzahl der analysierten Stoffe, die Anzahl der quantifizierten Stoffe und die Anzahl der Stoffe mit mindestens einer Überschreitung der chronischen Qualitätskriterien (CQK) sowie die Gesamtzahl der CQK-Überschreitungen und der Prozentsatz der Proben mit einem chronischen Mischungsrisikoquotienten ( $CR_{mix}$ ) von mehr als 1 angegeben.

Pyr&OrgP (Erklärungen in den folgenden Abschnitten) von 2017 bis 2019 analysiert werden.

### PROBENAHME

In NAWA MV werden normalerweise das ganze Jahr über 14-tägige Mischproben genommen [2]. Diese bestehen aus Einzelproben, die in regelmässigen Zeitabständen mit auf 4 °C gekühlten Probennehmern entnommen werden. Die Analyse von Pyr&OrgP an den 17 Messstationen fand jedoch nur von März bis Oktober 2019 statt. An 12 dieser Stationen wurden von April bis Juli 3,5-tägige Mischproben genommen und anschliessend die Ergebnisse von 4 Proben gemittelt, um 14-tägige Proben von März bis Oktober zu erhalten (Tab. 1). Die Ergebnisse dieser Messstationen sind also eine Mischung aus gemessenen 14-Tages-Proben (März, August bis Oktober) und berechneten 14-Tages-Proben (April bis Juli).

### ANALYSEMETHODEN

Die zur Quantifizierung dieser Moleküle in Oberflächengewässern verwendeten Analysetechniken beruhen alle auf einem Flüssig-Flüssig-Extraktionsschritt, gefolgt von einer gaschromatografischen Trennung, gekoppelt mit einer Detektion durch Tandem-Massenspektrometrie (LLE-GC-MS/MS). Die verschiedenen kantonalen Methoden werden in Moschet *et al.* [13] und die Methode der Eawag in Rösch *et al.* [12] näher beschrieben. Die Anzahl der analysierten Substanzen variierte je nach Messstation zwischen 7 und 18 (Tab. 1). Die Unterschiede in den Bestimmungsgrenzen (LOQ) für die verschiedenen analysierten Moleküle hängen mit den verschiedenen verwendeten Geräten und insbesondere mit deren unterschiedlichen Ionisationstechniken zusammen.

### RISIKOBEWERTUNG

#### Qualitätskriterien (QK)

Zur ökotoxikologischen Beurteilung der Wasserqualität werden die gemessenen Umweltkonzentrationen mit den stoffspezifischen chronischen Qualitätskriterien (CQK) verglichen. Die CQK für die verschiedenen Substanzen sind in Tabelle 2 aufgeführt. Es wurden nur ausreichend robuste QK verwendet, die gemäss dem technischen Leitfaden der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) der EU [14] abgeleitet wurden. Dies sind Qualitätskriterien, für die eine umfassende Datenrecherche und eine externe Qualitätskontrolle durchgeführt wurde. So unterscheiden sich die hier verwendeten Werte teilweise von den 2017 veröffentlichten [4] und den in Rösch *et al.* [7] dargestellten Werten, weil wir hier keine *AdHoc*-QK<sup>1</sup> verwendet haben, und weil einige QK aufgrund neuer ökotoxikologischer Erkenntnisse überarbeitet wurden. Die QK von Chlorpyrifos und Cypermethrin sind auch in Anhang 2 der GSchV als numerische Anforderungen verankert (Tab. 2). Bei der Interpretation der Messwerte wurde jedoch nicht zwischen Stoffen mit numerischen Anforderungen in der GSchV und denjenigen ohne solche Anforderungen unterschieden.

Die Analysemethoden sind nicht immer ausreichend empfindlich, um alle Risiken zu erfassen, die ein Stoff für aquatische Ökosysteme darstellen kann. Bei einigen Substanzen liegt der LOQ eines oder mehrerer Labore über dem CQK. Daher haben wir in Tabelle 2 den Prozentsatz der Messwerte aufgelistet, bei denen der LOQ unter dem CQK lag. Wenn dieser Anteil über 80%

liegt, halten wir eine Risikobewertung für robust. Umgekehrt ist bei einem Prozentsatz unter 80% die Interpretation schwierig und die mit diesen Stoffen verbundenen Risiken werden *a priori* unterschätzt. Hier muss man davon ausgehen, dass es unerkannte QK-Überschreitungen gibt. In einigen Fällen (oder sogar in allen Fällen für Deltamethrin), liegt eine CQK-Überschreitung vor, sobald die Substanz quantifiziert wird.

#### Risikoquotienten (RQ)

Das Verhältnis zwischen gemessener Konzentration und dem QK wird als Risikoquotient (RQ) bezeichnet. Chronische RQ (CRQ) werden aus den gemessenen Konzentrationen von 14-tägigen Mischproben und den CQK berechnet. Junghans *et al.* [15] zeigten, dass diese Probenahmedauer mit den Zeiten der ökotoxikologischen Tests, woraus die CQK abgeleitet werden, vergleichbar ist. Liegt ein CRQ in einer Probe über 1, sind chronische Risiken für Gewässerorganismen nicht auszuschliessen. In diesem Artikel werden nur die chronischen Risiken betrachtet.

#### Chronischer Mischungsrisikoquotient (RQ<sub>mix</sub>)

Neben den Risikoquotienten für die einzelnen Stoffe kann auch die Umwelttoxizität des Stoffgemisches beurteilt werden. Eine Abschätzung dieses Mischungsrisikos, dem Gewässerorganismen während einer bestimmten Expositionszeit (hier 14 Tage) ausgesetzt sind, kann durch Mischungsrisikoquotienten erfolgen. Der chronische Mischungsrisikoquotient (CRQ<sub>mix</sub>) wird durch Addition der Risikoquotienten für die einzelnen Stoffe berechnet:

$$CRQ_{mix} = \sum CRQ_i = \sum \frac{\text{Konzentration}_i}{CRQ_i}$$

Dies ist möglich, wenn die empfindlichsten Zielorganismen ähnlich sind [16]. Bei CRQ<sub>mix</sub>-Werten über 1 können Risiken für die jeweilige Organismengruppe nicht ausgeschlossen werden. In unserem Fall beziehen sich alle QK-Werte von Pyr&OrgP auf wirbellose Wassertiere, mit Ausnahme des CQK von Deltamethrin, bei dem sowohl wirbellose Tiere als auch Wirbeltiere die empfindlichsten Zielgruppen darstellen.

Um den Anteil der Risiken durch die Pyr&OrgP-Insektizide an allen Pestiziden abzuschätzen, wird das Verhältnis zwischen dem CRQ<sub>mix</sub> der 7 Pyr&OrgP mit CQK (Tab. 2) und dem CRQ<sub>mix</sub> der anderen gemessenen Pestizide (55 bis 68 Stoffe je nach Station) berechnet. Bei letzterem wurden alle einzelnen CRQ<sub>mix</sub> für jede betrachtete Probe addiert, da dieses Verhältnis in Bezug auf die Gesamtheit der Gewässerorganismen abgeschätzt werden sollte. Dieser Ansatz der einfachen Addition wird vorgeschlagen, wenn die Wirkungsweisen der Einzelsubstanzen nicht vollständig bekannt sind [17].

## RESULTATE

### NACHWEISE IN ALLEN UNTERSUCHTEN GEWÄSSERN

In jedem der 17 untersuchten Gewässern wurden zwischen 3 und 8 verschiedene Pyr&OrgP-Insektizide nachgewiesen.

<sup>1</sup> *AdHoc*-Qualitätskriterien sind QK, für die keine vollständigen Dossiers mit umfassender Datenrecherche erstellt wurden oder für die keine externe Qualitätskontrolle durchgeführt wurde.



Substanz	Zulassung (Stand 2019)	CQK [ng/l]	Quelle CQK, Publikationsjahr	Geschätzte Verkaufsmenge als Biozid [kg/Jahr] <sup>1</sup>	Verkaufsmenge als PSM [kg/Jahr] <sup>2</sup>	Anzahl 14-Tagesmesswerte	Anteil Messwerte mit LOQ < CQK	Anzahl Stationen mit Detektion	LOQ Min [ng/l]	LOQ Max [ng/l]	C <sub>max</sub> [ng/l]
<b>Acrinathrin</b>	-			-	-	102		0	0,0125	0,0125	
<b>Bifenthrin</b>	PSM*, B	0,0193	JRC, 2021	0	82,5	258	29%	7	0,02	0,1	3
<b>Chlorpyrifos</b>	PSM*	0,46	Oekotoxzentrum, 2015 / GSchV	-	4695	246	100%	17	0,0125	0,2	6,1
<b>Chlorpyrifos-methyl</b>	PSM*	1	Oekotoxzentrum, 2018	-	4319,5	258	100%	17	0,005	0,1	50,8
<b>Cyfluthrin</b>	B			< 100	-	226		3	0,005	0,3	0,78
<b>Cypermethrin</b>	PSM, B	0,03	Oekotoxzentrum, 2016 / GSchV	100-1000	1645,5	258	45%	9	0,0125	0,3	2,2
<b>Cyphenothrin</b>	B			< 100	-	71		2	0,005	0,005	0,79
<b>Deltaméthrin</b>	PSM, B, TAM	0,0017	Oekotoxzentrum, 2019	< 100	45,5	258	0%	3	0,0125	2	2,2
<b>Empenthrin</b>	B*			0	-	71		0	0,025	0,025	
<b>Etofenprox</b>	PSM, B			< 100	72,5	195		2	0,0025	4	1,58
<b>Fenvalerat</b>	-	0,1 <sup>3</sup>	RVM, 2008	-	-	143	81%	0	0,0125	0,0125	
<b>Lambda-Cyhalothrin</b>	PSM, B	0,022	Oekotoxzentrum, 2018	< 100	735	258	37%	11	0,005	0,3	0,78
<b>Metofluthrin</b>	B			0	-	71		0	0,0125	0,0125	
<b>Permethrin</b>	B, TAM, HAM	0,27	Oekotoxzentrum, 2022	1000-10000	-	256	50%	7	0,025	2	51
<b>Phenothrin</b>	B			< 100	-	112		0	0,125	0,125	
<b>Tau-Fluvalinat</b>	-			-	-	102		1	0,005	0,005	0,02
<b>Tefluthrin</b>	PSM			-	0 <sup>4</sup>	226		8	0,005	0,05	0,11
<b>Tetramethrin</b>	B			100-1000	-	72		2	0,025	0,2	0,04
<b>Transfluthrin</b>	B			unklar	-	137		5	0,005	0,005	0,14

<sup>1</sup> Mittelwert 2016-2018, Quelle: Spycher et al. 2021 [8]

<sup>2</sup> Mittelwert 2018-2019, Quelle: BLW [9]

<sup>3</sup> Die CQK-Werte für Bifenthrin und Fenvalerat werden derzeit auf Ebene der Europäischen Kommission überarbeitet. Obwohl sie als robust gelten, können sich diese Werte in Zukunft ändern.

<sup>4</sup> Tefluthrin war nur in Produkten zur Saatgutbeizung zugelassen, und die Menge des importierten behandelten Saatguts wird nicht in den Verkaufsstatistiken erfasst.

\* Diese Substanzen waren 2019 in der genannten Kategorie zugelassen, haben die Zulassung aber inzwischen verloren.

**Tab. 2 Informationen zu den Pyrethroid- und Organophosphat-Insektiziden, die in den Proben von 17 NAWA MV-Messstationen im Jahr 2019 analysiert wurden: Zulassung als Pflanzenschutzmittel (PSM), Biozid (B) oder Human- (HAM) oder Tierarzneimittel (TAM) im Jahr 2019; Chronische Qualitätskriterien (CQK) und ihre Quellen; jährliche Mengen, die in der Schweiz verkauft oder geschätzt werden; Anzahl Messwerte und Prozentsatz der Werte, bei denen die Bestimmungsgrenze (LOQ) unter dem CQK lag; Anzahl der Stationen mit Nachweis; minimale und maximale LOQ der verschiedenen Labors; höchste gemessene Konzentration in einer 14-Tage-Probe (C<sub>max</sub>).**

Insgesamt wurden 14 verschiedene Substanzen nachgewiesen (Tab. 1). Die Anzahl der analysierten Substanzen und die Anzahl der untersuchten Proben unterschieden sich zwischen den Messstationen, was die Anzahl der pro Station nachgewiesenen Substanzen beeinflusst haben kann. Tatsächlich war diese dort hoch (7-8), wo die Anzahl der analysierten Substanzen am höchsten war (10-18). Umgekehrt ist es möglich, dass an Messstationen, wo die Anzahl der untersuchten Substanzen geringer war (7), mehr Substanzen im Gewässer vorhanden waren, diese aber nicht analysiert wurden. Das zeigt, dass die hier vorgestellten Ergebnisse immer noch unvollständig und stark vom Umfang der Analyse und den Bestimmungsgrenzen abhängig sind. Trotzdem sind diese Ergebnisse die bislang umfassendsten.

Die beiden Organophosphate Chlorpyrifos und Chlorpyrifos-methyl wurden an allen betrachteten Messstellen nachgewiesen (17). Die verschiedenen Pyrethroide wurden mehr oder weniger verbreitet nachgewiesen (1-11 Messstationen; Tab. 2). Wichtig ist hier auch, dass 5 der untersuchten Substanzen gar nicht nachgewiesen wurden: Fenvalerat, Acrinathrin, Phenothrin, Metofluthrin und Empenthrin.

### VERTEILUNG DER KONZENTRATIONEN

Die meisten der quantifizierten Werte (83%) lagen unter 1 ng/l (Fig. 1), was den Bedarf an hochempfindlichen Analysetechniken unterstreicht. Die Mediankonzentrationen schwankten zwischen 0,022 ng/l (Tefluthrin) und 0,45 ng/l (Permethrin). Diese Medianwerte liegen in einem ähnlichen Bereich wie die Werte, die in den Jahren 2017 und 2018 (0,031-0,4 ng/l) von Rösch *et al.* ermittelt wurden [7].

Die gemessenen Maximalkonzentrationen unterschieden sich je nach Substanz um mehrere Größenordnungen (Tab. 2). Chlorpyrifos-methyl wurde beispielsweise im Furtbach (ZH) vom 01. bis 14. April 2019 mit 508 ng/l quantifiziert. Diese sehr hohe Konzentration sank danach auf 15 ng/l (14. bis 28.04.2019). Abgesehen von diesem Extrembeispiel und den 5 selten quantifizierten Substanzen ( $n < 10$ ; Cyfluthrin, Cyphenothrin, Etofenprox, Tetramethrin und Tau-Fluvalinat) lagen die Maximalkonzentrationen zwischen 0,14 (Transfluthrin) und 51 ng/l (Permethrin) (Fig. 1 und Tab. 2).

### BEWERTUNG DER CHRONISCHEN RISIKEN

Von den 7 Stoffen mit robusten chronischen Qualitätskriterien (CQK) wur-

den bei 6 Stoffen Überschreitungen festgestellt (Fig. 2). Chlorpyrifos war die Substanz, die das grösste Risiko für das aquatische Ökosystem darstellte, mit 65 CQK-Überschreitungen (Fig. 2A) an 10 verschiedenen Stationen (Fig. 2B). Chlorpyrifos-methyl, das zweite untersuchte Organophosphat, verursachte 21 Überschreitungen in 6 verschiedenen Gewässern. Diese beiden Wirkstoffe sind in der Schweiz seit Juli 2020 nicht mehr zugelassen.

3 Pyrethroide verursachten ebenfalls zahlreiche Überschreitungen ihrer CQK: Bifenthrin (57 Überschreitungen an 7 Stationen), Lambda-Cyhalothrin (35 Überschreitungen an 9 Stationen) und Cypermethrin (33 Überschreitungen an 8 Stationen) (Fig. 2). Obwohl die Quantifizierungsmethoden für diese 3 Stoffe nicht immer die erforderliche Sensitivität (LOQ) für die Bewertung der CQK aufwiesen, zeigen die Ergebnisse für diese 3 Stoffe bereits eine besorgniserregende Situation.

Überschreitungen der CQK wurden auch bei 2 anderen Pyrethroiden beobachtet: Deltamethrin (12 Überschreitungen an 3 Stationen) und Permethrin (9 Überschreitungen an 2 Stationen). Die Risiken von Pyrethroiden werden wahrscheinlich unterschätzt, da die LOQ nicht immer zur Überprüfung der CQK geeignet sind, insbesondere für Deltamethrin (Tab. 2).

Die Anzahl der Überschreitungen der chronischen Qualitätskriterien variierte stark, je nach Station zwischen 1 (Küntenerbach, AG) und 34 (Landgraben, SH) (siehe Tab. 1). An 6 Stationen betrug sie mehr als 20, an 3 Stationen zwischen 10 und 20 und an 8 Stationen weniger als 10.

Mit insgesamt 248 Überschreitungen zeigen diese Ergebnisse die erheblichen chronischen Risiken, die Pyr&OrgP für aquatische Ökosysteme darstellen. Die Risiken werden damit wahrscheinlich noch unterschätzt, weil nicht für alle untersuchten Stoffe robuste CQK verfügbar waren. Tatsächlich verursachten Tefluthrin, Transfluthrin und Cyfluthrin 24 Überschreitungen ihrer AdHoc-QK an 7 verschiedenen Stationen, davon 20 Überschreitungen allein durch Tefluthrin. Diese vorläufigen Ergebnisse zeigen die Notwendigkeit, robuste Qualitätskriterien für diese potenziell problematischen Stoffe zu entwickeln.

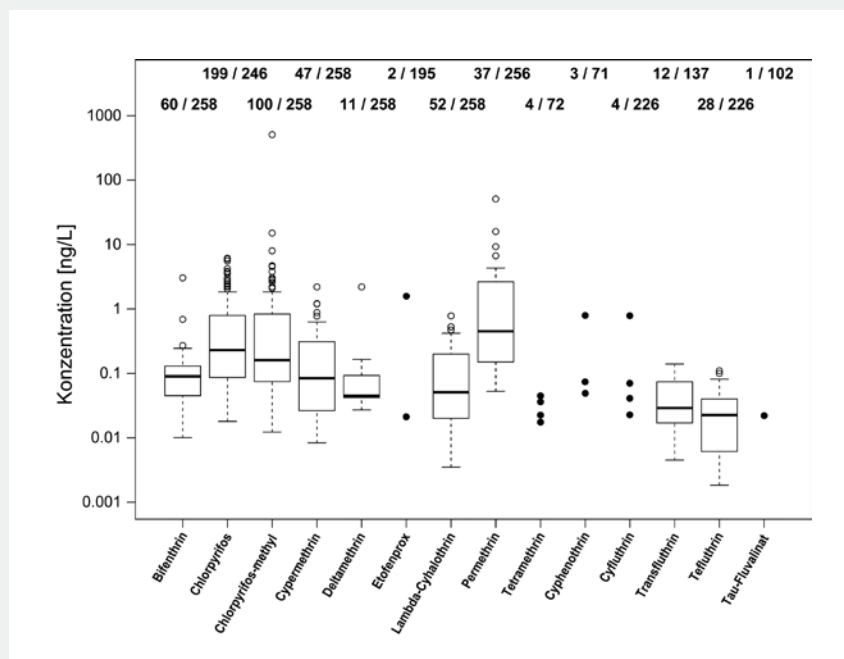


Fig. 1 Konzentrationsverteilungen der Pyrethroid- und Organophosphat-Insektizide. Die Boxen repräsentieren 50% der Werte, ihre untere Begrenzung das erste Quartil (25%) und ihre obere Begrenzung das dritte Quartil (75%); die schwarze Linie stellt den Median der Konzentrationen dar. Oben in der Abbildung: Anzahl der Quantifizierungen/Anzahl der Messungen. 5 Substanzen wurden nicht nachgewiesen: Fenvalerat, Acrinathrin, Phenothrin, Metofluthrin, Empenthrin. Die y-Achse hat eine logarithmische Skala.

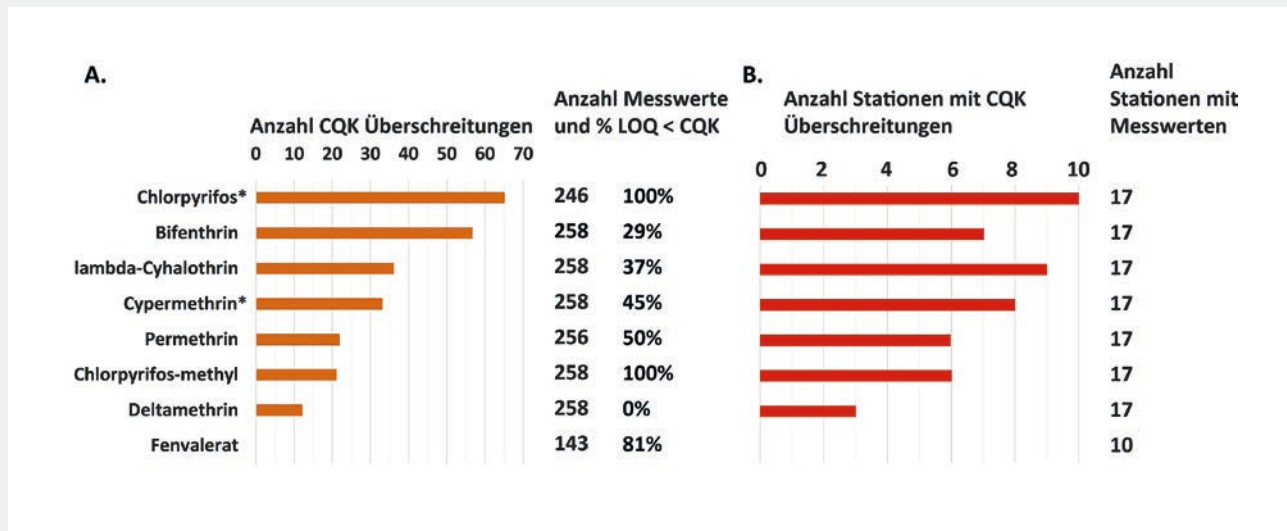


Fig. 2 A. Anzahl der Überschreitungen des chronischen Qualitätskriteriums (CQK) im Jahr 2019 für jeden Stoff; rechts die Gesamtzahl der betrachteten Messwerte und der Anteil der Werte mit einer Bestimmungsgrenze unterhalb des chronischen Qualitätskriteriums (% LOQ < CQK). B. Anzahl der Messstationen mit mindestens einer CQK-Überschreitung im Jahr 2019 für jeden Stoff; rechts die Anzahl der Stationen mit Messung des Stoffs. \*Die beiden Stoffe mit substanzspezifischen numerischen Anforderungen in der GSchV sind mit einem Sternchen gekennzeichnet.

**BEWERTUNG DER CHRONISCHEN MISCUNGSRISIKEN**

Der chronische Mischungsrisikoquotient (CRQ<sub>mix</sub>) von Pyr&OrgP war in jedem der 17 untersuchten Gewässer in mindestens 1 Probe grösser als 1 (Fig. 3). An 15 Stationen war er während mindestens zweieinhalb Monaten (5 Proben, 30% der Zeit) grösser als 1. Im Durchschnitt aller Stationen war der CRQ<sub>mix</sub> während 59% der Zeit grösser als 1 (Tab. 1) und während 23% der Zeit grösser als 10. Ein Unterschied war zwischen dem Zeitraum April bis Juli einerseits und dem Zeitraum August bis Oktober bzw. im März andererseits zu beobachten. Der CRQ<sub>mix</sub> von April bis Ende Juli war häufig grösser als 1 (73% der Proben). Im Gegensatz dazu lag der CRQ<sub>mix</sub> in der Zeit von August bis Oktober und im März weniger regelmässig über 1 (45% der Proben).

Im Landgraben (SH) lag der CRQ<sub>mix</sub> während der gesamten Saison von März bis Oktober über 1, und im Chrümmlisbach (BE) und Furtbach (ZH) wies nur je eine Probe einen CRQ<sub>mix</sub> unter 1 auf. An 4 Stationen lag der CRQ<sub>mix</sub> während mehr als 50% der Zeit über 10 (Landgraben, SH; Chrümmlisbach, BE; Furtbach, ZH; Le Combagnou, VD) (Tab. 1).

Im Gegensatz dazu bildeten der Küntenerbach (AG) und die Mönchaltorfer Aa (ZH) Ausnahmen, indem nur 1 bzw. 2 Proben einen CRQ<sub>mix</sub> von über 1 aufwiesen, diese Werte lagen jedoch über 10. Somit zeigen diese Ergebnisse deutlich, dass Pyr&OrgP über lange Zeiträume und an zahlreichen Messstationen ein

grosses Risiko für Gewässerorganismen darstellen.

**VERGLEICH MIT ANDEREN PESTIZIDEN**

Der durchschnittliche Anteil von Pyr&OrgP am Gesamtrisiko durch Pestizide, die an den 17 NAWA-Messstationen von März bis Oktober 2019 analysiert wurden, betrug 63% (Fig. 5). Dieser Anteil variierte aber je nach Station zwischen 27 und 87%, mit hohen Werten (> 70 %) im Zapfenbach (SG), Ballmoosbach (BE), Beg-

gingerbach und Landgraben (SH) sowie im Boiron de Morges und Combagnou (VD). Diese Anteile wurden berechnet indem für jede Probe der CRQ<sub>mix</sub> der Pyr&OrgP ins Verhältnis zum CRQ<sub>mix</sub> aller Pestizide gesetzt wurde. Dabei wurden alle RQ pro Probe addiert ohne zu unterscheiden, welches die empfindlichste Organismengruppe für die jeweilige Substanz ist. Der Anteil der Risiken durch Pyr&OrgP wäre noch grösser, wenn nur die Risiken für Wirbellose berücksichtigt worden wären.

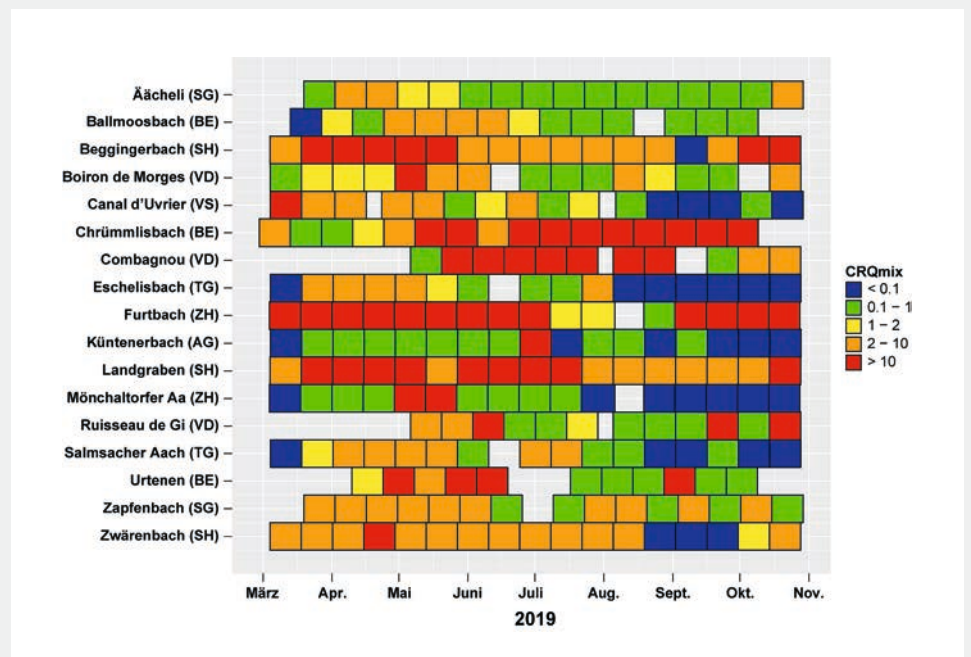


Fig. 3 Mischungsrisikoquotient (CRQ<sub>mix</sub>) der Pyr&OrgP, die von März bis Oktober 2019 an 17 Messstationen analysiert wurden. Die Qualitätsklassen der 14-Tagesproben werden anhand des folgenden Farbcodes definiert: blau = sehr gut; grün = gut; gelb = mässig; orange = unbefriedigend; rot = schlecht.

### EXKURS: JÄHRLICHE UNTERSCHIEDE - BEISPIEL CHRÜMLISBACH (BE) 2017-2019

Der chronische Mischungsrisikoquotient ( $CRQ_{mix}$ ) konnte mit den verfügbaren Daten für diesen Bach in 3 aufeinanderfolgenden Jahren, und zwar von 2017 bis 2019, während des Zeitraums von März bis Oktober berechnet werden (Fig. 4). Von den 44 betrachteten Proben überschritten alle bis auf 3 den Wert von 1. Somit konnten in 82 von insgesamt 88 untersuchten Wochen negative Auswirkungen auf wirbellose Wasserlebewesen im Zusammenhang mit Pyr & OrgP nicht ausgeschlossen werden. Der  $CRQ_{mix}$  lag in 34 Wochen über 10, in 32 Wochen zwischen 2 und 10 und in 16 Wochen zwischen 1 und 2.

Es waren vor allem 3 Substanzen, die signifikant zum Risiko der Mischung beitrugen: Chlorpyrifos (Anteil am  $CRQ_{mix}$  pro Probe im Schnitt 42%), Lambda-Cyhalothrin (27%) und Permethrin (23%). Der Beitrag von Chlorpyrifos zum Gesamtrisiko war in allen 3 Jahren vergleichbar und schwankte je nach Jahr zwischen 32 und 52%. Der Einfluss von Lambda-Cyhalothrin auf das Mischungsrisiko war im Jahr 2017 (57%) grösser als in den beiden anderen Jahren (11 und 14%). Der Beitrag von Permethrin war im Jahr 2017 gering (5%), im Jahr 2019 jedoch deutlich grösser (37%).

Während mehr als 90% der Dauer der Anbausaison sind demnach die chronischen Risiken durch Pyr & OrgP im Chrümlisbach erheblich. Das Beispiel zeigt auch, dass sich die Substanzen, die überwiegend für die Risiken verantwortlich sind, von Jahr zu Jahr ändern können.

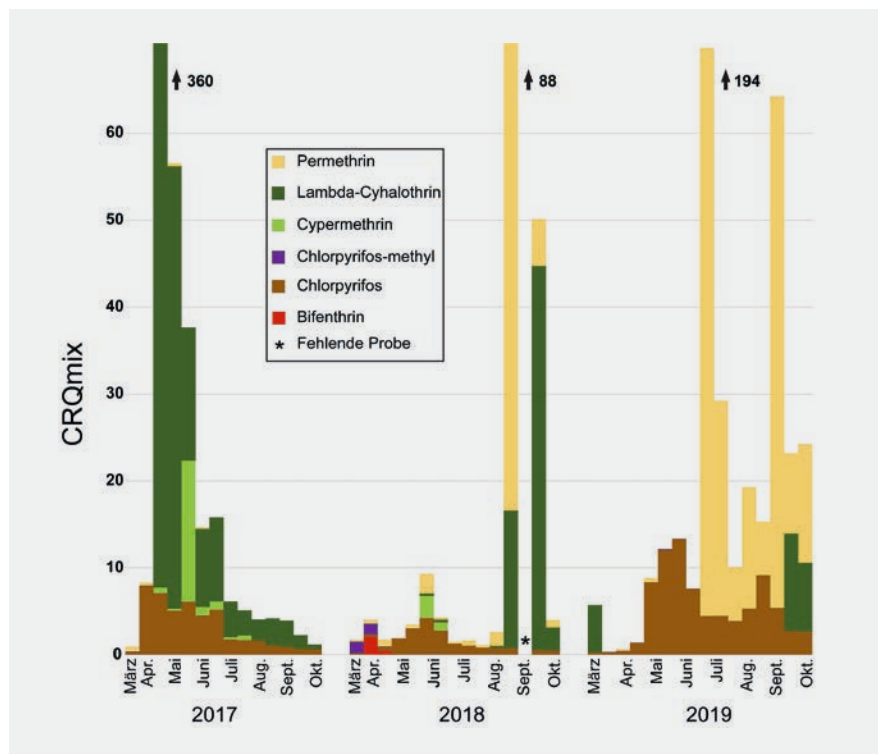


Fig. 4 Mischungsrisikoquotient ( $CRQ_{mix}$ ) der untersuchten Insektizide für Wirbellose im Chrümlisbach (BE) in den Jahren 2017 bis 2019. Die  $CRQ$  aller Substanzen, die zum  $CRQ_{mix}$  beitragen, sind farblich unterschieden.

Diese Ergebnisse bestätigen, dass einige wenige Insektizide den grössten Teil des Gesamtrisikos aller gemessenen Pestizide ausmachen können. Dies wurde auch im Chrümlisbach 2017 von Rösch *et al.* [7] nachgewiesen und von Korkaric *et al.* [6] anhand von theoretischen Indikatoren für Oberflächengewässer auf nationaler Ebene modelliert.

### DISKUSSION: PSM UND BIOZIDE

Von den 19 Substanzen, die 2019 gemessen wurden, waren 8 Substanzen nur als Biozid zugelassen, 3 nur als PSM, 6 Substanzen besaßen eine Doppelzulassung und 2 Substanzen waren gar nicht zugelassen (Tab. 2).

Von den 3 Substanzen, die nur als PSM

zugelassen waren, wurden Chlorpyrifos und Chlorpyrifos-methyl an allen Messstationen nachgewiesen und verursachten viele Überschreitungen ihrer CQK. Tefluthrin wurde ebenfalls verbreitet (9 Stationen), aber in niedrigen Konzentrationen nachgewiesen. Seine ausschliessliche Verwendung als Saatbeizmittel für Rüben könnte dieses Ergebnis erklären. Importe von gebeiztem Saatgut werden in der PSM-Verkaufstatistik des BLW [9] nicht erfasst (vgl. Tab. 2). Da für diese Substanz kein robustes CQK vorliegt, war es nicht möglich, die Risiken dieser Substanz zu bewerten. Von den 8 Substanzen, die nur als Biozide zugelassen waren, wurde lediglich Permethrin häufig nachgewiesen. Permethrin ist tatsächlich der am häufigsten verwendete Wirkstoff in Biozidprodukten zur Insektenbekämpfung oder zum Holzschutz [8] (Tab. 2). Die 7 Nachweise von Cyfluthrin können möglicherweise auf sporadische Biozidanwendungen zurückgeführt werden, da es nur in einer geschätzten Menge von weniger als 100 kg pro Jahr verkauft wurde [8]. Cypherthrin und Transfluthrin wurden sehr selten nachgewiesen, die anderen 4 ausschliesslich als Biozid zugelassenen Substanzen nie.

Von den 6 Substanzen, die doppelt zugelassen waren (PSM & Biozid), wurden 3 Substanzen häufig in Oberflächengewässern nachgewiesen und verursachten auch viele Überschreitungen der CQK: Bifenthrin, Cypermethrin und Lambda-Cyhalothrin. Bei diesen 3 Stoffen ist die Verwendung als PSM wahrscheinlich wichtiger als die Verwendung als Biozid, wie aus den verfügbaren Daten hervorgeht (siehe Tab. 2). Bei Cypermethrin und Lambda-Cyhalothrin sind die Verkaufsmengen als PSM höher; Bifenthrin ist zwar als Biozid zugelassen, aber es werden keine Biozidprodukte verkauft, die diesen Stoff enthalten. Die Bifenthrinbelastung stammt demnach aus Pflanzenschutzanwendungen. Bei Deltamethrin und Etofenprox sind die verkauften oder geschätzten Mengen von PSM und Biozidprodukten relativ ähnlich. Daher können die Nachweise und Überschreitungen der CQK für diese Stoffe von Anwendungen als PSM oder als Biozid stammen.

Letztendlich deuten diese Ergebnisse eindeutig darauf hin, dass PSM-Anwendungen für die meisten der häufig nachgewiesenen Substanzen, mit Aus-



nahme von Permethrin, die wichtigere Quelle sind. Der Zulassungsstatus eines Stoffes sagt jedoch nicht unbedingt etwas darüber aus, ob die Stoffe aus landwirtschaftlichen Anwendungen oder Wohngebieten stammen. Tatsächlich wird Permethrin als Biozid in Ställen eingesetzt [18] und Cypermethrin kann als PSM in städtischen Grünanlagen und Privatgärten oder im Wald zur Bekämpfung von Insekten während der Holzlagerung verwendet werden [19].

## FAZIT UND AUSBLICK

Die NAWA-MV-Daten 2019 von Insektiziden aus der Stoffgruppe der Pyrethroide und zwei Organophosphaten (Pyr&OrgP) ermöglichten eine erste Bewertung der Belastung durch diese Insektizide auf nationaler Ebene. Durch eine vergleichbare Probenahme an 17 Messstationen und die anschliessende Quantifizierung mithilfe hochempfindlicher Analysemethoden ist eine umfassende Bewertung möglich. Dies war nur dank des grossen Engagements der Kantone und des Bundes sowie der fruchtbaren Zusammenarbeit mit zahlreichen Partnern (Eawag, Oekotoxzentrum, VSA) möglich.

Mit mindestens 3 nachgewiesenen Substanzen pro Station zeigen diese Ergebnisse, dass die Insektizide Pyr&OrgP häufig und verbreitet nachgewiesen werden. Obwohl die gemessenen Konzentrationen überwiegend unter 1 ng/l liegen, stellen sie ein erhebliches Risiko für Gewässerorganismen dar. Tatsächlich wurden die ökotoxikologischen Qualitätskriterien von März bis Oktober 2019 in den 17 untersuchten Gewässern 248 Mal überschritten. Die Überschreitungen waren weit verbreitet und häufig. Die Ergebnisse zeigen auch, dass 7 Insektizide den grössten Teil des Gesamtrisikos von rund 60 Pestiziden ausmachen können. Schliesslich fanden sich Einträge von PSM generell häufiger in den Gewässern wieder als Einträge aus Biozidanwendungen.

Diese erste landesweite Risikobewertung für die Insektizide Pyr&OrgP ist die umfassendste, die bislang möglich war. Aus verschiedenen Gründen werden die Risiken jedoch wahrscheinlich unterschätzt: Nicht alle Substanzen wurden an jeder Station gemessen, die LOQ für einige Substanzen lagen oft über ihren CQK und Substanzen ohne ausreichend robuste CQK wurden nicht berücksich-

tigt. Für 3 der Stoffe wären robuste Qualitätskriterien angesichts der Überschreitungen ihrer *AdHoc*-QK wünschenswert. Die Weiterentwicklung der Analysetechniken und des ökotoxikologischen Wissens kann die Einschätzung des Gesamtrisikos von Pyr&OrgP in naher Zukunft für verbessern. Ausserdem haben kürzlich mehrere gewässerrelevante Insektizide ihre Zulassung als PSM verloren (z.B. Chlorpyrifos, Chlorpyrifos-methyl, Bifenthrin, Thiamethoxam, Thiacloprid und Imidacloprid). Dies wird wahrscheinlich zu erheblichen Veränderungen der Insektizidbelastung von Gewässern führen. Die hier vorgestellten Ergebnisse sind als eine erste Auswertung auf nationaler Ebene zu sehen. Weitere ähnliche Analysen der NAWA-MV-Daten werden in künftigen Jahren notwendig sein, um die Veränderungen der Insektizidbelastung zu bewerten.

## 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*. 4/2019: 14–25
- [2] Doppler, T. et al. (2020): Mikroverunreinigungen im

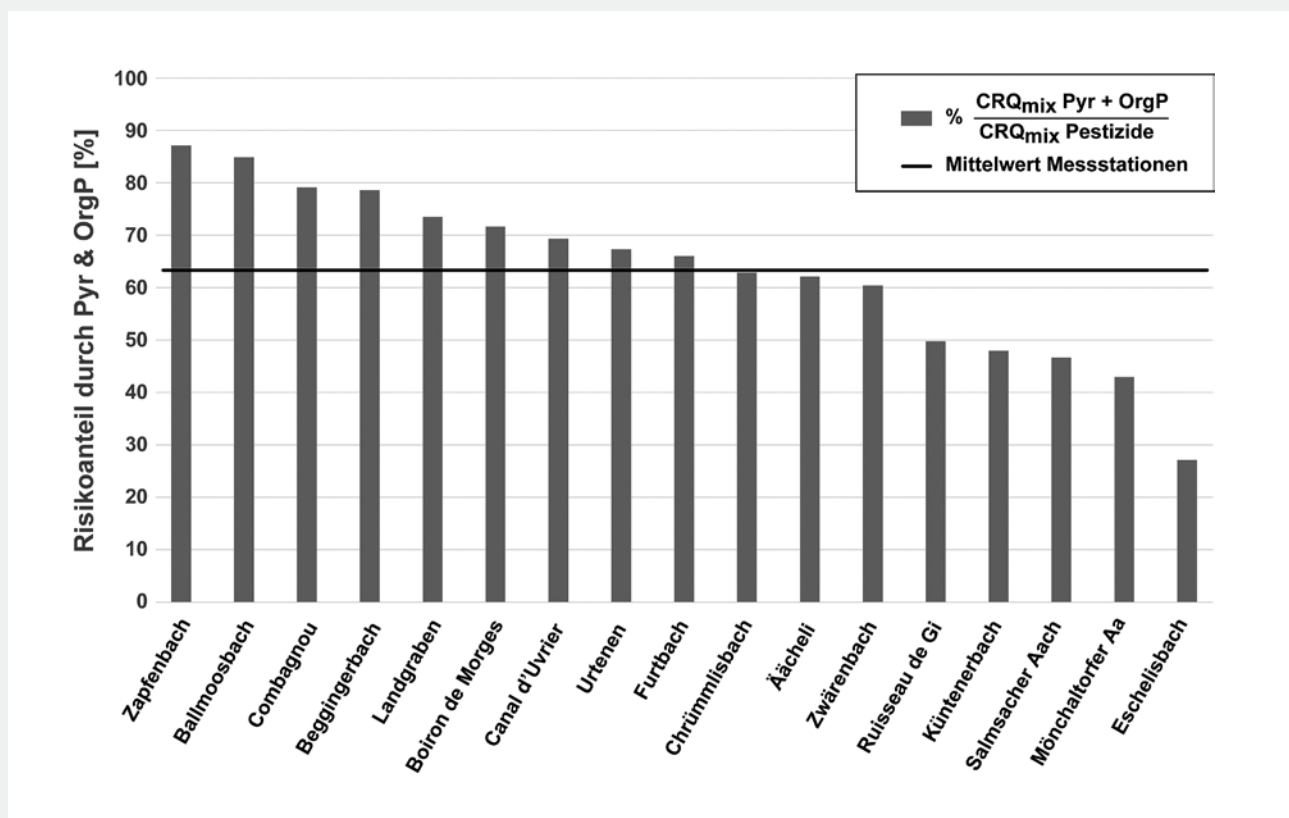


Fig. 5 Anteil der chronischen Risiken durch Pyrethroid- und Organophosphat-Insektizide ( $CRQ_{mix\ Pyr\ \&\ OrgP}$ ) am berechneten Gesamtrisiko aller Pestizide ( $CRQ_{mix\ Pestizide}$ ), die an den 17 NAWA MP-Stationen von März bis Oktober 2019 gemessen wurden. Der Mittelwert der Messstationen (Linie) wird aus dem durchschnittlichen Prozentsatz berechnet, der aus allen Proben einer Messstation gebildet wurde.



**DANKSAGUNG**

An dieser Stelle möchten wir uns bei den kantonalen Gewässer-schutzfachstellen für die gute Zusammenarbeit und bei der Sektion Hydrologische Grundlagen Gewässerzustand des Bundesamtes für Umwelt (BAFU) für die Bereitstellung der Daten bedanken. Vielen Dank auch an *Irene Wittmer* von der Plattform Wasserqualität des VSA sowie an *Nicole Munz* und *Anke Hofacker* von der Sektion Wasserqualität des BAFU für ihre wertvollen Kommentare zum Artikel.

Gewässermonitoring – Ausbau von NAWA TREND und erste Resultate. *Aqua & Gas* 7/8-2020: 44–53

- [3] Antwi, F.B.; Reddy, G.V.P. (2015): Toxicological effects of pyrethroids on non-target aquatic insects. *Environmental Toxicology and Pharmacology*. 40(3): 915–923
- [4] Oekotoxzentrum (2017): Pyrethroide in der Umwelt. Infoblatt.
- [5] Koshlukova, S.E.; Reed, N.R. (2014): Chlorpyrifos. In: Wexler, P. (ed.): *Encyclopedia of Toxicology (third edition)*, Academic Press: Oxford: 930–934
- [6] Korkaric, M. et al. (2020): Datengrundlage und Kriterien für eine Einschränkung der PSM-Auswahl im ÖLN: Schutz der Oberflächengewässer, der Bienen und des Grundwassers (Metaboliten) sowie agronomische Folgen der Einschränkungen. *Agroscope Science*. 106: 1–31
- [7] Rösch, A. et al. (2019): Geringe Konzentrationen mit grosser Wirkung. Nachweis von Pyrethroid- und Organophosphatinsektiziden in Schweizer Bächen im pg l<sup>-1</sup>-Bereich. *Aqua & Gas*. 11/2019: 54–66
- [8] Spycher, S.; Ritscher, A.; Dübendorfer, C. (2021): Biozide mit insektizider Wirkung. Mengenabschätzung des schweizweiten Einsatzes. *EBP*
- [9] BLW: Verkaufsmengen der Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe. <https://www.blw.admin.ch/blw/de/home/nachhaltige-produktion/pflanzenschutz/verkaufs-mengen-der-pflanzenschutzmittel-wirkstoffe.html>. Letzter Besuch: 20.12.2021
- [10] Albaseer, S.S. et al. (2010): An overview of sample preparation and extraction of synthetic pyrethroids from water, sediment and soil. *Journal of Chromatography A* 1217(35): 5537–5554
- [11] Hladik, M.L.; Kuivila, K.M. (2009): Assessing the Occurrence and Distribution of Pyrethroids in Water and Suspended Sediments. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 57(19): 9079–9085
- [12] Rösch, A. et al. (2019): Pictogram 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): 3151–3164
- [13] Moschet, C. et al. (2019): Task-force «Pyrethroide»: Erfolgreiche Zusammenarbeit der Kantone auf der Suche nach toxischen Insektiziden im Gewässer. *Aqua & Gas* 11/2019: 68–73
- [14] European Commission (2011): Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards
- [15] Junghans, M. et al. (2018): Beurteilung des Umweltrisikos mit zeitproportionalen Mischproben: Analyse von realen Expositionsprofilen mittels Modellierungen zur zeitabhängigen Ökotoxizität. *Aqua & Gas* 4/2018: 50–57
- [16] Junghans, M.; Kunz, P.; Werner, I. (2013): Toxizität von Mischungen: Aktuelle, praxisorientierte Ansätze für die Beurteilung von Gewässerproben. *Aqua & Gas* 5/2013: 54–61
- [17] Price, P. et al. (2012): A decision tree for assessing effects from exposures to multiple substances. *Environmental Sciences Europe* 24(1): 26. <https://doi.org/10.1186/2190-4715-24-26>
- [18] Dübendorfer, C. et al. (2020): Insektizideinsätze in der Nutztierhaltung – Vorstudie. *EBP*
- [19] Forter, M. (2019): Hochgiftige Insektizide im Schweizer Wald. *Oekoscope* 1/19: 6–9