

Mikroverunreinigungen

Studie im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU)



**Beurteilungskonzept für
Mikroverunreinigungen
aus diffusen Einträgen**

Impressum

Autoren

Irene Wittmer, Christian Stamm, Heinz Singer

Abteilung Umweltchemie, Eawag

Marion Junghans

Schweizerisches Zentrum für angewandte Ökotoxikologie Eawag/EPFL

Fachliche Begleitung

Christian Leu

Abteilung Wasser Sektion Wasserqualität Bundesamt für Umwelt (BAFU)

Christian Balsiger

Abteilung Gewässerschutz Amt für Wasser, Energie und Luft Kanton Zürich (AWEL)

Claudia Büche

Syngenta Crop Protection

Heinz Ehmann

Amt für Umwelt Kanton Thurgau (Afu)

Marin Huser

Amt für Umweltschutz und Energie des Kantons Basel-Landschaft (AUE)

Philippe Vioget

Etat de Vaud, Dép. Sécurité et Environnement (DSE)
Service des eaux, sols et assainissement (SESA)

Ueli Ochsenbein

Abteilung Gewässer- und Bodenschutzlabor Amt für Wasser und Abfall Kanton Bern

Katja Knauer

Fachbereich Nachhaltiger Pflanzenschutz Bundesamt für Landwirtschaft (BLW)

Gabriela Hüsler

Abteilung Luftreinhaltung und Chemikalien Sektion Industriechemikalien Bundesamt für Umwelt (BAFU)

Roland Ritter

Abteilung Luftreinhaltung und Chemikalien Sektion Biozide und Pflanzenschutzmittel Bundesamt für Umwelt (BAFU)

Michael Schärer

Abteilung Wasser Sektion Gewässerschutz Qualität Bundesamt für Umwelt (BAFU)

Christian Götz

Envilab AG, Ingenieurbüro

Inge Werner

Schweizerisches Zentrum für angewandte Ökotoxikologie Eawag/EPFL

Disclaimer

Die alleinige Verantwortung für den Inhalt liegt bei der Autorenschaft. Nicht alle Mitglieder der Begleitgruppe teilen die Schlussfolgerungen.

Dank an

Christoph Moschet (Eawag), Nicole Munz (Bafu), Ivo Strahm (Eawag), Manuel Kunz (Bafu), Anita Wittmer (Eawag), Anke Hofacker (Bafu), Jürg Sinniger (Awel), Pius Niederhauser (Awel), Cornelia Kienle (Oekotoxzentrum), Sarah von Arb (Oekotoxzentrum), Roger Gauch (Oekotoxzentrum), Karen Duis (ECT), Robert Kase (Oekotoxzentrum), Ian Henning Clausen (Dänische Umweltbehörde), Els Smit (RIVM), Paul Whitehouse (Environment Agency UK) für wertvolle Diskussionen und Inputs zum Bericht.

Kontakt

Irene Wittmer, irene.wittmer@eawag.ch,
Marion Junghans, marion.junghans@oekotoxzentrum.ch
Christian Stamm, christian.stamm@eawag.ch
Heinz Singer, heinz.singer@eawag.ch

Zitiervorschlag

Wittmer, I., M. Junghans, H. Singer und C. Stamm (2014), „ Mikroverunreinigungen – Beurteilungskonzept für organische Spurenstoffe aus diffusen Einträgen“. Studie im Auftrag des BAFU. Eawag, Dübendorf

Inhalt

Zusammenfassung.....	7
1 Einleitung.....	8
1.1 Hintergrund.....	8
1.2 Zielsetzung.....	9
1.3 Rechtliche Grundlagen.....	9
2 Mikroverunreinigungen aus diffusen Einträgen in Schweizer Oberflächengewässer.....	13
2.1 Quellen und Stoffgruppen.....	14
2.2 Eintragspfade und Konzentrationsdynamik.....	19
2.3 Interpretation bestehender Pestizidmessdaten der Schweiz.....	24
2.4 Einfluss der Probenahmestrategie.....	30
2.5 Auswirkungen auf die Organismen – Ökotoxikologie.....	33
2.6 Fazit zu diffusen Einträgen von Mikroverunreinigungen.....	39
3 Stoffauswahl: Schweiz-spezifische Mikroverunreinigungen aus diffusen Einträgen.....	40
3.1 Zielsetzung für die Stoffauswahl.....	40
3.2 Übersicht zum Vorgehen bei der Stoffauswahl.....	41
3.3 Definition der wichtigsten Stoffgruppen.....	43
3.4 Methode: Kategorisierung und Auswahl von Pflanzenschutzmitteln und Bioziden.....	43
3.5 Resultate: Auswahl schweizspezifischer Mikroverunreinigungen.....	50
3.6 Spurenanalytische Methode.....	68
3.7 Diskussion und Ausblick zur Stoffauswahl.....	70
4 Erhebungskonzept: Diffuse Einträge.....	72
4.1 Standortauswahl - Identifizierung von potentiell belasteten Fließgewässern.....	72
4.2 Probenahmestrategie - Untersuchung potentiell belasteter Fließgewässer.....	75
4.3 Stoffauswahl.....	81
5 Beurteilung der Wasserqualität.....	82
5.1 Einzelstoffbeurteilung anhand von ökotoxikologisch basierten Qualitätskriterien.....	82
5.2 Mischungstoxizität.....	95
5.3 Beurteilung durch Biotests oder Biomonitoring.....	95
6 Glossar.....	98
7 Referenzen.....	99

Anhang

Anhang A	Stoffinformationen
Anhang B	Abschätzung von Qualitätskriterien
Anhang C	Vorhersage des Vorkommens
Anhang D	Datenbankaufbau
Anhang E	Listen für Spezialkulturen
Anhang F	Checkliste für die Planung von Untersuchungen
Anhang G	Referenzen

Zusammenfassung

Diffuse Einträge von Mikroverunreinigungen führen vor allem in kleinen, aber auch in mittleren und zum Teil sogar in grossen Fließgewässern zu Spitzenkonzentrationen, die teilweise massiv über den gesetzlichen Anforderungen und auch über ökotoxikologischen Qualitätskriterien liegen. Der hier vorliegende Bericht hat zum Ziel, praxistaugliche Empfehlungen für die Beurteilung des Zustandes eines Fließgewässers in Bezug auf die Belastung durch diffuse Einträge von Mikroverunreinigungen zur Verfügung zu stellen. Der Bericht ist folgendermassen gegliedert:

1. Einleitung sowie Zielsetzung und rechtliche Grundlagen zur Beurteilung von diffusen Einträgen von Mikroverunreinigungen in Oberflächengewässern.
2. Hintergrundinformationen und bestehendes Fachwissen zu diffusen Einträgen von Mikroverunreinigungen.
3. Konzept zur Auswahl von Stoffen, sowie ein Vorschlag von 48 organischen, schweizspezifischen Mikroverunreinigungen aus diffusen Einträgen.
4. Konzept zur Erhebung von diffusen Einträgen (Standortauswahl und Probenahmekonzept).
5. Konzept zur Beurteilung der erhobenen Messresultate mit ökotoxikologischen Qualitätskriterien.

Im Folgenden werden die Kapitel 2 bis 5 kurz zusammengefasst.

Kapitel 2 *Hintergrundinformationen und bestehendes Fachwissen:* Dieses Kapitel liefert Hintergrundinformationen zu Quellen, Eintragspfaden, Einfluss der Probenahmestrategien auf die Untersuchungsergebnisse und zur Ökotoxikologie. Diese Informationen sind für das Verständnis der weiteren Kapitel (3-5) nützlich.

Die wichtigsten Quellen diffuser Einträge sind Landwirtschaft, Siedlungsflächen sowie in geringerem Ausmass Verkehrsinfrastruktur, Deponien, die Nutzung der Oberflächengewässer (z.B. Boote) und die atmosphärische Deposition. Eine Landnutzungsanalyse des Schweizer Mittellandes hat gezeigt, dass in den allermeisten Fließgewässern mit einer grossen Vielzahl an verschiedenen diffus eingetragenen Mikroverunreinigungen gerechnet werden muss. Die wichtigsten Stoffgruppen, die diffus eingetragen werden, sind die Pflanzenschutzmittel und in geringerem Mass die Biozide und die Schwermetalle.

Die wichtigsten diffusen Eintragspfade sind oberflächliche Abschwemmung von behandelten Flächen, Drainagen, Drift, Regenwasserkanäle, Mischwasserüberläufe und die Strassenentwässerungen. Die meisten dieser Einträge von Mikroverunreinigungen erfolgen zeitlich hoch dynamisch, da die Mobilisierung an der Quelle und auch der Transport ins Gewässer mehrheitlich regengetrieben geschehen. Diese Dynamik sowie die Tatsache, dass die Einträge über weite Strecken verteilt erfolgen, machen eine Erfassung und auch eine Beurteilung der Belastung oftmals schwierig.

Die Analyse bestehender Pestizidmessdaten hat gezeigt, dass vor allem in kleinen und mittleren Gewässern oft mehrmals im Jahr sehr hohe Konzentrationsspitzen, welche durch diffuse Einträge verursacht sind, beobachtet werden.

Eine Analyse verschiedener Probenahmestrategien (monatliche Stichproben, Mischproben, Ereignisproben) hat gezeigt, dass die Probenahmestrategie eine wichtige Rolle bei der Erfassung der Belastung durch diffuse Einträge spielt. So ist die Wahrscheinlichkeit, dass man mit monatlichen Stichproben die tatsächliche Belastung in kleinen und mittleren Gewässern unterschätzt, gross.

Eine vollständige Erfassung der ökotoxikologischen Effekte auf aquatische Organismen durch diffuse Einträge von Mikroverunreinigungen ist schwierig. Ein pragmatischer Ansatz, der auch in diesem Konzept vorgeschlagen wird, ist der Vergleich von Messwerten mit ökotoxikologisch basierten Qualitätskriterien.

Kapitel 3 Stoffauswahl: Dieses Kapitel beschreibt ein Konzept und die Resultate zur Stoffpriorisierung für organische Mikroverunreinigungen aus diffusen Quellen. Der Hauptfokus liegt dabei auf den je ca. 300, in der Schweiz zugelassenen, Pflanzenschutzmitteln und Bioziden. Insgesamt wurden 48 organische, schweizspezifische Mikroverunreinigungen aus diffusen Einträgen ausgewählt.

Ziel der Stoffpriorisierung ist es, Stoffe so auszuwählen, dass sie die wichtigsten Quellen abdecken, in hohen (numerisch) oder in ökotoxikologisch relevanten Konzentrationen erwartet oder gefunden werden. Für die Priorisierung wurden Informationen zum Umweltverhalten, bestehende Messdaten, ökotoxikologische Qualitätskriterien sowie Kenntnisse zum Anwendungsspektrum und zu Anwendungsmengen eines Stoffes verwendet.

Ausgewählt wurden insgesamt 48 gewässergängige, organische Mikroverunreinigungen, welche im Gewässer einigermaßen stabil sind (Halbwertszeit in Wasser > 1 - 7 Tage). Die meisten davon sind in der Kategorie Pestizide (Pflanzenschutzmittel und Biozide): 10 Insektizide, 11 Fungizide, 21 Herbizide und je ein Algizid, ein antibakterieller Wirkstoff und ein Insekt-Repellent, wobei 31 dieser Pestizide nur als Pflanzenschutzmittel zugelassen sind, 4 nur als Biozid und 10 eine doppelte Zulassung haben. Zusätzlich zu den Pestiziden wurden 2 Pestizidabbauprodukte und 1 Tierarzneimittel ausgewählt. Die Auswahl für Pflanzenschutzmittel und Biozide wurde in einer experimentellen Studie, in welcher Wasserproben auf alle zugelassenen Pflanzenschutzmittel und Biozide hin untersucht wurden, bestätigt.

Zusätzlich zu den organischen Mikroverunreinigungen sind auch Schwermetalle eine wichtige Stoffgruppe unter den diffusen Einträgen. Für sieben Schwermetalle enthält die Gewässerschutzverordnung numerische Anforderungen. Kupfer und Zink sind von diesen die gewässerrelevantesten, die aus diffusen Quellen freigesetzt werden. Sie sollten in Untersuchungen ebenfalls berücksichtigt werden.

Kapitel 4 Erhebungskonzept: Das Kapitel zum Erhebungskonzept beschreibt ein Vorgehen zur Standortauswahl in Abhängigkeit der Fragestellung und empfiehlt eine Probenahmestrategie zur Erfassung diffuser Einträge von Mikroverunreinigungen.

In einem ersten Schritt ist es wichtig, die Fragestellung der Untersuchung zu definieren: a) will man eine Standortsituation, b) einen überdurchschnittlich belasteten Standort oder c) ein Gebiet, in dem Hinweise vorliegen, dass die Biologie in einem beeinträchtigten Zustand ist, untersuchen? In allen drei Fällen wird empfohlen, als erstes eine Landnutzungsanalyse aller möglichen Untersuchungsstandorte beziehungsweise von deren Einzugsgebieten durchzuführen, um abzuklären, ob die zu untersuchenden Landwirtschafts- und Siedlungsquellen vorkommen und ob der Standort somit für die gewählte Fragestellung repräsentativ ist. Dazu stehen vom Bafu diverse Hilfsmittel zur Verfügung (GEWISS - online und GIS Layers). Generell wird empfohlen, bei der Standortauswahl darauf zu achten, dass möglichst wenig Wald und sonstige, ungenutzte Flächen im Einzugsgebiet vorkommen und eher kleinere und mittlere Fließgewässer zu untersuchen.

Es wird empfohlen, zeitproportionale Zweiwochenmischproben zu ziehen, da diese in Bezug auf Aufwand und Aussagekraft (Beurteilung der chronischen Belastungssituation) optimal sind. Es wird vorgeschlagen, die Messresultate von zeitproportionalen Zweiwochenmischproben direkt mit dem chronischen Qualitätskriterium (CQK) zu vergleichen.

Kapitel 5 Beurteilungskonzept: In diesem Kapitel wird eine Einzelstoffbeurteilung anhand von ökotoxikologisch basierten Qualitätskriterien vorgeschlagen und ein kurzer Ausblick zur Beurteilung der Toxizität von Gemischen und der Gewässerqualitätsbeurteilung mit Hilfe von Biotests und Biomonitoring gegeben.

Für die Beurteilung wird das Verhältnis der gemessenen Konzentration eines Stoffes in einer zeitproportionalen Zweiwochenmischprobe (MEC) zum chronischen Qualitätskriterium (CQK) bestimmt. Je nach Höhe dieses Verhältnisses, das auch als Risikoquotient (RQ) bezeichnet wird, fällt die Beurteilung zwischen sehr gut ($RQ < 0.1$) bis schlecht ($RQ > 10$) aus. Das hier vorliegende Konzept schlägt eine Einteilung in die folgenden fünf Zustandsklassen vor: sehr gut – gut – mässig – unbefriedigend – schlecht.

Die im Rahmen dieses Konzeptes hergeleiteten chronischen und akuten Qualitätskriterien (CQK und AQK) für die ausgewählten Stoffe können unter <http://www.oekotoxzentrum.ch/expertenservice/qualitaetskriterien/vorschlaege/index> abgerufen werden. Diese Liste wird aktuell gehalten.

1 Einleitung

1.1 Hintergrund

Organische Spurenstoffe in natürlichen Gewässern stehen vermehrt im Zentrum des Interesses, sowohl in der Politik, dem Vollzug wie auch in der jüngsten Umweltforschung. In zahlreichen Messkampagnen und Studien wurden Spurenstoffe in diversen Gewässern der Schweiz nachgewiesen (Munz et al., 2012, Ochsenbein et al., 2012, Auckenthaler et al., 2012, Wittmer et al., 2014). Die Stoffe kommen in sehr tiefen Konzentrationen (milliardstel bis millionstel Gramm pro Liter) in den Gewässern vor. Sie können aber bereits in diesen tiefen Konzentrationen auf Wasserlebewesen nachteilig einwirken (Ashauer, 2012, Liess et al., 1999) oder die Trinkwasserressourcen beeinträchtigen. Deshalb werden solche Spurenstoffe zusammen mit den Schwermetallen, die ebenfalls in sehr tiefen Konzentrationsbereichen auf aquatische Organismen einwirken, auch mit dem Sammelbegriff Mikroverunreinigungen bezeichnet. Im Folgenden ist deshalb in diesem Bericht von Mikroverunreinigungen die Rede.

Im Modul-Stufen-Konzept werden Vollzugshilfen zur standardisierten Untersuchung und Beurteilung der Fliessgewässer in der Schweiz erstellt. Im Gegensatz zu Nährstoffen existiert für Mikroverunreinigungen bis anhin aber keine Methode des Modul-Stufen-Konzeptes. Das Bundesamt für Umwelt (BAFU) hat mit dem 2011 abgeschlossenen Projekt „Strategie Micropoll“ eine Strategie zur Verminderung des Eintrags von Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser in die Gewässer erarbeitet. In diesem Rahmen wurde ein Beurteilungskonzept für organische Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser vorgeschlagen (Götz et al., 2010). In Ergänzung zu den Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser wurde 2009 das Projekt „Mikroverunreinigungen in Oberflächengewässern aus diffusen Einträgen“ gestartet. Als diffus werden in diesem Zusammenhang alle Einträge, die nicht über die Kläranlagen in die Gewässer gelangen, bezeichnet.

Im Rahmen des Projektes „Mikroverunreinigungen in Oberflächengewässern aus diffusen Einträgen“ wurde von der Eawag und dem Zentrum für angewandte Ökotoxikologie in Zusammenarbeit mit dem BAFU und kantonalen Gewässerschutzfachstellen das hier vorliegende Beurteilungskonzept für Mikroverunreinigungen aus diffusen Einträgen für oberirdische Gewässer in der Schweiz erarbeitet. Das hier vorliegende Beurteilungs- und Erhebungskonzept hat den Fokus auf der Fragestellung „*Wie stark sind die Gewässer durch diffuse Einträge belastet?*“ Die Untersuchungen sollen Resultate liefern, die mit ökotoxikologischen Qualitätskriterien vergleichbar sind. Das Erhebungskonzept fokussiert auf die Erhebung der Stoffe in der Wasserphase, also auf gewässergängige, mobile Mikroverunreinigungen. Das Konzept beinhaltet eine Belastungsanalyse, Vorschläge für die Erhebung und die Beurteilung - inklusive einer Auswahl von schweizspezifischen Mikroverunreinigungen aus diffusen Einträgen - und Vorschläge für ökotoxikologisch basierte Qualitätskriterien zur Beurteilung der Messwerte dieser Auswahl.

1.2 Zielsetzung

In diesem Bericht wird ein Vorgehen zur Beurteilung der Wasserqualität von Oberflächengewässern bezüglich der Belastung durch gewässergängige Mikroverunreinigungen aus diffusen Einträgen vorgeschlagen. Basierend auf der Gewässerschutzverordnung (GSchV) werden die nötigen Grundlagen geliefert und praxistaugliche Konzepte zur Erhebung und Beurteilung der Wasserqualität präsentiert. Die Beurteilung der Wasserqualität orientiert sich hauptsächlich am Schutz der Ökosysteme (Gesundheit von Tieren und Pflanzen). Das Schutzziel der schweizerischen GSchV entspricht im Grundsatz jenem der europäischen Wasserrahmenrichtlinie (Junghans et al., 2012). Die nach der Wasserrahmenrichtlinie hergeleiteten chronischen und akuten Qualitätskriterien (AA-EQS und AQK) sind deshalb im Einklang mit der schweizerischen Gewässerschutzverordnung (GSchV) und werden in diesem Konzept für die Beurteilung der Wasserqualität verwendet (siehe auch Kapitel 1.3.2).

Zur Erarbeitung des hier vorgeschlagenen Beurteilungskonzeptes wurden Experten aus kantonalen Gewässerschutzfachstellen, Industrie und vom Bund mit einbezogen. Der Bericht richtet sich an Vollzugsbehörden des Gewässerschutzes, insbesondere die kantonalen Gewässerschutzfachstellen sowie an weitere Fachleute aus dem Bereich Gewässerschutz.

Diese Arbeit ist eine Ergänzung zum Beurteilungskonzept für organische Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser (Götz et al., 2010). Beide Arbeiten dienen als Grundlage für eine zukünftige Publikation Umweltvollzug des Bundesamts für Umwelt, welche die Gesetzesanforderungen konkretisieren wird.

1.3 Rechtliche Grundlagen

1.3.1 Gewässerschutzgesetz und -verordnung

Der Schutz der Gewässer vor nachteiligen Einwirkungen ist im Art. 1 des Gewässerschutzgesetzes (GSchG, SR-814.20, 1991) verankert. Geschützt wird u.a.

- a) die Gesundheit von Menschen, Tieren und Pflanzen und
- b) die Sicherstellung und haushälterische Nutzung des Trink- und Brauchwassers.

Gemäss Art. 3 GSchG ist jedermann verpflichtet, alle nach den Umständen gebotene Sorgfalt anzuwenden, um nachteilige Einwirkungen auf die Gewässer zu vermeiden. Im Weiteren ist es nach Art. 6 Absatz 1 untersagt, Stoffe, die Wasser verunreinigen können, mittelbar oder unmittelbar in ein Gewässer einzubringen oder versickern zu lassen. Gestützt auf Art. 9 GSchG sind im Anhang 2 der Gewässerschutzverordnung (GSchV, SR-814.201, 1998) die numerischen Anforderungen an die Wasserqualität verankert (Ziffer 12, Anhang 2), insbesondere für Schwermetalle, Nährstoffe und organische Pestizide (Biozidprodukte und Pflanzenschutzmittel). Gemäss den ebenfalls im Anhang 2 aufgeführten allgemeinen Anforderungen an die Wasserqualität oberirdischer Gewässer muss deren Qualität so beschaffen sein, dass das Wasser nach Anwendung von angemessenen

Aufarbeitsverfahren die Anforderungen der Lebensmittelgesetzgebung erfüllt (Anh. 2 Ziff. 11 Abs. 1 Bst. c GSchV) und dass das Wasser bei Infiltration das Grundwasser nicht verunreinigt (Anh. 2 Ziff. 11 Abs. 1 Bst. d GSchV).

Artikel 47 der GSchV beschreibt das Vorgehen bei verunreinigten Gewässern, insbesondere falls die in Anhang 2 aufgeführten numerischen Anforderungen nicht erfüllt sind. Konkret muss die Behörde in diesem Fall genauere Abklärungen treffen und gegebenenfalls geeignete Massnahmen einleiten.

Für die Schwermetalle Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber und Zink sind im Anhang 2 der GSchV ökotoxikologisch basierte numerische Anforderungen definiert. Es sind dabei Anforderungen an die Konzentration gelöster Stoffe und an die Gesamtgehalte angegeben. Massgebend ist der Wert für die gelöste Konzentration. Wird der Wert für die gesamte Konzentration eingehalten, ist gem. GSchV davon auszugehen, dass auch der Wert für die gelöste Konzentration eingehalten ist.

Für organische Pestizide gilt aktuell die numerische Anforderung von 0.1 µg/l je Einzelstoff. Vorbehalten bleiben andere Werte aufgrund von Einzelstoffbeurteilungen im Rahmen des Zulassungsverfahrens. Bis heute wurde diese Einzelstoffbeurteilung nicht rechtskräftig konkretisiert und es wurden keine von 0.1 µg/l abweichenden Werte rechtskräftig festgelegt (siehe auch Kapitel 1.3.2).

Für andere Mikroverunreinigungen wie Arzneimittel oder hormonaktive Substanzen sind im Anhang 2 der GSchV keine allgemeinen oder numerischen Anforderungen festgelegt. Eine entsprechende Ergänzung wurde durch das Departement für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation (UVEK) im Jahr 2009 vorgeschlagen.

Aus der Anforderung an die Wasserqualität, dass keine Stoffe ins Wasser gelangen sollen, welche nachteilige Einwirkungen auf die Lebensgemeinschaften von Pflanzen, Tieren und Mikroorganismen und auf die Nutzung der Gewässer haben, lässt sich ableiten, dass eine Beurteilung der in den Gewässern gefundenen Stoffkonzentrationen mit Hilfe von wirkungsbasierten, ökotoxikologischen Qualitätskriterien nötig ist. Dies wurde im Beurteilungskonzept für Stoffe aus kommunalem Abwasser wie Arzneimittel, Biozide, Haushaltschemikalien und weitere Stoffe, welche über Kläranlagen in die Gewässer gelangen, vorgeschlagen (Götz et al. 2011). Daher basiert auch die in diesem Bericht vorgeschlagene Beurteilung der Pestizide weitgehend auf von 0.1 µg/l abweichenden, ökotoxikologischen Qualitätskriterien.

In Anhang 1 der GSchV werden die ökologischen Ziele für Gewässer definiert. Diese müssen bei allen auf die GSchV gestützten Massnahmen berücksichtigt werden.

Gemäss Anhang 1 Abschnitt 3 soll die Wasserqualität so beschaffen sein, dass

b. im Wasser, in den Schwebstoffen und in den Sedimenten keine künstlichen, langlebigen Stoffe enthalten sind;

c. andere Stoffe, die Gewässer verunreinigen können und die durch menschliche Tätigkeit ins Wasser gelangen können,

- in Pflanzen, Tieren, Mikroorganismen, Schwebstoffen oder Sedimenten nicht angereichert werden,
- keine nachteiligen Einwirkungen auf die Lebensgemeinschaften von Pflanzen, Tieren und Mikroorganismen und auf die Nutzung der Gewässer haben,
- die biologischen Prozesse zur Deckung der physiologischen Grundbedürfnisse von Pflanzen und Tieren, wie Stoffwechselforgänge, Fortpflanzung und geruchliche Orientierung von Tieren nicht beeinträchtigen,
- im Gewässer nur in nahe bei Null liegenden Konzentrationen vorhanden sind, wenn sie dort natürlicherweise nicht vorkommen.

1.3.2 Effektbewertung im Einklang mit dem Schweizer Gewässerschutzrecht

Als Grundlage, um in Zukunft die Pestizidverunreinigungen mit effektbasierten Qualitätskriterien zu beurteilen, hat das Oekotoxzentrum im Jahr 2011 einen Vergleich der Schutzziele des Schweizer Gewässerschutzes mit denen der EU Wasserrahmenrichtlinie und der Pflanzenschutzmittelverordnung (PSMV) durchgeführt (Junghans et al., 2011). Der Vergleich hat gezeigt, dass die „Environmental Quality Standards“ (EQS) nach den Richtlinien der Wasserrahmenrichtlinie (Technical Guidance Document for EQS = „TGD for EQS“, Perez et al., 2010) sich als Qualitätskriterien für eine Beurteilung der Wasserqualität unter der Gewässerschutzgesetzgebung eignen würden (Junghans et al., 2011).

Im Rahmen der Risikobewertung für die Pflanzenschutzmittelzulassung findet ebenfalls eine Effektbewertung statt, aus der sogenannte RAC = Regulatory Acceptable Concentrations, hergeleitet werden können. Da der Pflanzenschutzmittelverordnung aber nicht die gleichen Schutzziele zugrundeliegen wie der Gewässerschutzgesetzgebung, eignen sich die RAC Werte nicht für eine Beurteilung der Wasserqualität gemäss Gewässerschutzgesetzgebung (Junghans et al., 2012). Das Oekotoxzentrum hatte deshalb vorgeschlagen, dass effektbasierte Qualitätskriterien in der Schweiz in Anlehnung an die EU gemäss dem „TGD for EQS“ festgelegt werden. Im Beurteilungskonzept für organische Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser (Götz et al., 2010) wurden nach diesem Vorgehen bereits Vorschläge für Qualitätskriterien für Stoffe wie Arzneimittel und Biozide erarbeitet und veröffentlicht.

Um der Gewässerschutzgesetzgebung und der Vergleichbarkeit mit der Beurteilung anderer Spurenstoffe Rechnung zu tragen, wird in dem hier vorliegenden Konzept daher der Vergleich von Messwerten mit Qualitätskriterien gemäss „TGD for EQS“ als Beurteilungsbasis vorgeschlagen. Im Folgenden werden für die Qualitätskriterien (QK) die in der Schweiz gebräuchlichen Abkürzungen verwendet, CQK für die chronischen Qualitätskriterien (CQK = AA-EQS) und AQK für die akuten Qualitätskriterien (AQK = MAC-EQS).

1.3.3 Stoffzulassungen

Die Zulassung bestimmter Stoffgruppen unterliegt aufwändigen Verfahren. Dabei sind vor allem die Arzneimittelverordnung (VAM, SR-812.212.21, 2001), Biozidprodukteverordnung (VBP, SR-813.12,

2005), Pflanzenschutzmittelverordnung (PSMV, SR 916.161), Tierarzneimittelverordnung (TAMV, SR-812.212.27, 2004) und die Verordnung über kosmetische Mittel (VKos, SR-817.023.31, 2005) von Bedeutung. Die Liste, der gemäss VAM und TAMV zugelassenen Stoffe wird von Swissmedic veröffentlicht. Pflanzenschutzmittelwirkstoffe, welche gemäss der PSMV zugelassen sind, sind im Anhang 1 der Verordnung aufgeführt. Im Folgenden wird der Begriff Pflanzenschutzmittel als Synonym für Pflanzenschutzmittelwirkstoff verwendet. Ebenso finden sich in Anhang 1 der VBP diejenigen bioziden Wirkstoffe, welche für die Verwendung in Biozidprodukten nach neuem Verfahren zugelassen sind. Für Biozidprodukte, welche noch mittels Übergangszulassung in Verkehr gebracht werden, können Wirkstoffe gemäss konsolidierter Liste der notifizierten Wirkstoffe verwendet werden. Im Folgenden wird der Begriff Biozid als Synonym für bioziden Wirkstoff verwendet. Biozide werden in der Form von zulassungspflichtigen Biozidprodukten in Verkehr gebracht. In der Schweiz kann diese Zulassung je nach Beurteilungsstatus des verwendeten Wirkstoffes entweder mittels Übergangszulassung oder nach den Kriterien gemäss EU Richtlinie 98/8/EG bzw. neu gemäss Kriterien der EU Verordnung 528/2012 geschehen.

1.3.4 Internationale Vereinbarungen

Nach Art. 51 der GSchV (Internationale Beschlüsse, Empfehlungen und Kommissionen) werden folgende internationale Beschlüsse berücksichtigt:

- a. Übereinkommen vom 22. September 1992 über den Schutz der Meeresumwelt des Nordost-Atlantiks (OSPAR-Übereinkommen);
- b. Vereinbarung vom 29. April 1963 über die Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR) gegen Verunreinigung;
- c. Übereinkommen vom 3. Dezember 1976 zum Schutz des Rheins gegen chemische Verunreinigung.

Die Schweiz ist Mitglied der IKSR. Die Europäischen Wasserrahmenrichtlinie¹ (WRRL) ist für die Schweiz als Orientierungshilfe im Bereich Wasser von Bedeutung. Die Schweiz ist jedoch nicht an die Bestimmungen der WRRL gebunden.

¹ Im internationalen Kontext ist der englische Begriff „Water Framework Directive (WFD)“ gebräuchlich

2 Mikroverunreinigungen aus diffusen Einträgen in Schweizer Oberflächengewässer

Der diffuse Eintrag von Mikroverunreinigungen erfolgt aus verschiedenen Quellen über verschiedene Eintragspfade und weist oftmals eine hohe Dynamik auf. Als diffuse Einträge werden alle jene bezeichnet, die nicht über die Kläranlage in die Gewässer gelangen. Eine Quelle kann über verschiedene Eintragspfade mit dem Gewässer verbunden sein (Abbildung 1). Zusätzlich kann eine Stoffgruppe aus verschiedenen Quellen in die Gewässer gelangen. So kann zum Beispiel das Herbizid Diuron durch Fassadenabfluss über den Meteorwasserkanal, den Mischwasserüberlauf oder über die Kläranlage in den Bach gelangen oder auch aus einem Rebbaugewässer durch Drift, Oberflächen- oder Drainagenabfluss. Dieses Beispiel zeigt, dass der diffuse Eintrag von Mikroverunreinigungen komplex sein kann und somit auch die Interpretation von vorhandenen Messdaten und eine spätere Massnahmenplanung generell schwierig sein können. Im Idealfall können Gewässerverunreinigungen einer Hauptquelle und einem Haupteintragspfad zugeordnet werden. Dabei helfen eine Charakterisierung des entsprechenden Einzugsgebietes, Informationen zur Anwendung des Stoffes, Abflussmessungen und Konzentrationsmessungen möglichst vieler verschiedener Stoffe.



Abbildung 1 Übersicht einiger wichtiger Quellen und Eintragspfade (rot) von Mikroverunreinigungen. Als diffuse Einträge werden alle jene bezeichnet, die nicht über die Kläranlage in die Gewässer gelangen (© Bild: BAFU).

Dieses Kapitel liefert Hintergrundinformationen, welche für die Stoffauswahl (Kapitel 3), das Erhebungskonzept (Kapitel 4) und das Beurteilungskonzept (Kapitel 5) nützlich sind. Namentlich gibt es Aufschluss darüber:

- welche Quellen in der Schweiz für diffuse Einträge relevant sind und wo hohe Belastungen erwartet werden (Kapitel 2.1),
- welche Eintragspfade existieren und was die Ursachen der hohen Konzentrationsdynamik sind (Kapitel 2.2),
- wie die Belastungssituation heute durch Monitoringdaten erfasst wird (Kapitel 2.3),
- welche Auswirkungen die Probenahmestrategie auf die Messresultate hat (Kapitel 2.4) und
- was dies in Bezug auf die Gewässerorganismen (Ökotoxikologie) bedeutet (Kapitel 2.5).

2.1 Quellen und Stoffgruppen

2.1.1 Quellen

Die wichtigsten Quellen für diffuse Einträge sind Landwirtschaft (Ackerland, Obstanbau, Reben, Nutztierhaltung etc.), Siedlungsgebiete (Gärten, Gebäudehüllen, Parkanlagen), Verkehrsinfrastruktur (Strassen, Eisenbahn) und in geringerem Masse auch Deponien, die Nutzung der Oberflächengewässer (Boote, Badende) sowie die Atmosphäre (Abbildung 1, Gälli et al., in preparation-b).

Für diffuse Einträge ist, im Unterschied zu Einträgen aus Kläranlagen, charakteristisch, dass sie über weite Strecken verteilt in Gewässer eingetragen werden und dass die Einträge in Bezug auf Wasser- und Stoffmengen in den meisten Fällen nicht abschliessend charakterisiert werden können. Ein Gewässerbelastungsindikator, analog dem Abwasseranteil für die Kläranlagen (Götz et al., 2010), lässt sich deshalb nicht berechnen. Um die diffuse Belastungssituation in einem Einzugsgebiet abzuschätzen, kann aber die Landnutzung in einem Einzugsgebiet analysiert werden. Je höher beispielsweise die Ackerflächenanteile in einem Einzugsgebiet sind, desto höhere Pestizidkonzentrationen werden im Gewässer erwartet. Hinzu kommt, dass je mehr verschiedene Quellen in einem Einzugsgebiet vorhanden sind, desto grösser ist die erwartete Stoffvielfalt. Eine Landnutzungsanalyse eines Einzugsgebietes liefert also wesentliche Hinweise auf mögliche Belastungen durch diffuse Mikroverunreinigungen. Der Zusammenhang von Quelle – Landnutzung – Eintragspfad ist in der folgenden Tabelle 1 wiedergegeben.

BAFU und Eawag führten eine detaillierte Landnutzungsanalyse für alle Schweizer Gewässerabschnitte inklusive der kleinen Gewässer durch (Gewässerabschnitte gemäss 1:25'000 Karte, Strahm et al., 2013).

Tabelle 1 Zusammenhang zwischen Quelle – Eintragspfad – Landnutzung

Quelle	Eintragspfad	Landnutzung
Siedlung	ARA (punktuell, in diesem Bericht nicht berücksichtigt) Mischwasserüberläufe Regenkanäle	Siedlungsflächen
Verkehr	Strassenentwässerung Gleisentwässerung	Strasse Eisenbahn
Deponien	Sickerwasser	Deponien
Landwirtschaft (Agrarwirtschaft & Nutztierhaltung)	Oberflächenabfluss Drainagen Drift Hofplatzentwässerung	Obst Reben Ackerland Übrige Grünflächen
Aktivitäten in und am Wasser	Direkt / in situ	Wasser
Atmosphäre	Atmosphärische Deposition	

Diese Landnutzungsanalyse zeigte, dass insbesondere die Fließgewässer der tiefer liegenden Gebiete der Schweiz, also im Schweizer Mittelland und den Alpentälern, stärker durch Landnutzungen beeinflusst sind, welche zu diffusen Einträgen von Mikroverunreinigungen führen. Als tiefer liegend betrachtet wurden in dieser Analyse Gebiete unter 1080 m.ü.M.² Aufgrund der höheren Landnutzungsanteile, welche zu diffusen Einträgen führen und damit auch zu einer potentiell höheren Belastung durch diffuse Einträge, fokussieren wir im Folgenden auf die Gewässer der tiefer liegenden Gebiete der Schweiz.

Fast 50% der gesamten Fließstrecke der Gewässer in den tiefer liegenden Gebieten der Schweiz sind gleichzeitig durch alle drei diffus-relevanten Quellen, Siedlung, Landwirtschaft (Kulturland ohne Grünland) und Verkehrswege, beeinflusst und können somit Mikroverunreinigungen aus all diesen Quellen enthalten. 10% der gesamten Fließstrecke werden zudem zusätzlich zu den diffusen Quellen durch Einträge aus Kläranlagen beeinflusst. Nur 13% sind durch keine der drei Quellen beeinflusst. Somit muss im grössten Teil des Fließstreckennetzes im Schweizer Mittelland und in den Alpentälern mit einer grossen Vielfalt an Stoffen aus diffusen Quellen gerechnet werden.

Für die Betrachtung der diffusen Quellen werden kleine, mittlere und grosse Gewässer unterschieden, da sich die Belastungssituation durch diffuse Einträge in diesen deutlich unterscheidet (siehe auch Kapitel 2.2.2). Das gesamte Fließstreckennetz der tiefer liegenden Gebiete der Schweiz umfasst ca. 36'000 km, wovon ca. 66% kleine Gewässer sind (Abbildung 2). Die Einzugsgebiete mittlerer und grosser Gewässer sind in der Regel durch alle drei diffus-relevanten Quellen beeinflusst (70% der gesamten Strecke) und nur sehr wenige sind gänzlich unbeeinflusst (3%). Demgegenüber sind nur 34% der kleinen Gewässer durch alle drei diffus-relevanten Quellen beeinflusst und 18% sind unbeeinflusst. Streckenmässig sind dabei immer noch mehr kleine Gewässer (8'100 km) durch alle diffus relevanten

² Rund 50% der Schweizer Landesfläche liegt ober- bzw. unterhalb von 1080 m.ü.M.

Quellen beeinflusst als grosse und mittlere Gewässer (7'700km). Der Grund dafür ist wie schon erwähnt, dass kleine Gewässer ca. 66 % des gesamten Gewässernetzes der unteren Hälfte der Schweiz umfassen (Abbildung 2). In den kleinen Gewässern sind zudem Gebiete mit extrem hohen Anteilen einzelner Landnutzungen, wie zum Beispiel 100% Ackerland in einem Einzugsgebiet, häufiger als in den mittleren und grossen Gewässern (Strahm et al., 2013).

Dies bedeutet zusammenfassend, dass man in fast allen grossen und mittleren Gewässern viele verschiedene Stoffe aus diffusen Quellen erwartet, dass man aber auch in weiten Strecken von kleinen Gewässern viele verschiedene Stoffe beobachten kann und zudem in einigen kleinen Gewässern Spitzenkonzentrationen von Stoffen aus einer spezifischen Quelle erwartet.

Anhand der erstellten Landnutzungsanalyse können untersuchte spezifische Einzugsgebiete bezüglich ihrer Landnutzungsanteile in den nationalen Kontext gestellt werden. Abbildung 3 zeigt drei Beispiele von Landnutzungsanteilen. Die Grafik liest sich wie folgt: Das Einzugsgebiet des Furtbachs hat einen Siedlungsflächenanteil von etwas mehr als 20% (Abbildung 3c, x-Achse). Dies bedeutet, dass 20% der gesamten Einzugsgebietsfläche durch Siedlung bedeckt sind. Auf der y-Achse lässt sich ablesen, dass rund 95% der Fließstrecken der tiefer liegenden Gebiete der Schweiz geringere Siedlungsflächenanteile im Einzugsgebiet haben als der Furtbach und dementsprechend 5% höhere (100%-95%). Wobei 42% der Fließstrecke überhaupt keine Siedlungsanteile im Einzugsgebiet aufweisen. In der Grafik lassen sich weitere Einzugsgebiete anhand ihrer Landnutzungsflächenanteile eintragen und können so miteinander verglichen werden. Zum Beispiel hat das Einzugsgebiet der Salmsacher Aach (TG) deutlich höhere Obstanbauanteile als andere bisher untersuchte Standorte (z.B. Furtbach ZH). Die Analyse der Häufigkeiten zeigt zudem, dass in der Regel die Ackerflächenanteile in einem Einzugsgebiet grösser sind als die Siedlungsflächenanteile (Steigung in Abbildung 3b und c) und die Obstflächenanteile der Einzugsgebiete in der Regel deutlich geringer sind (Steigung in Abbildung 3d).

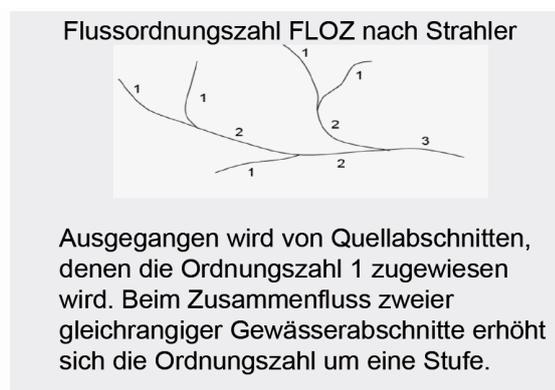
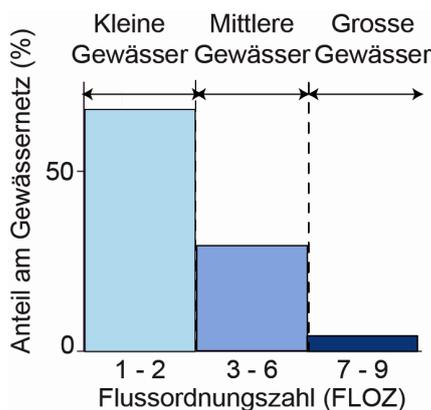
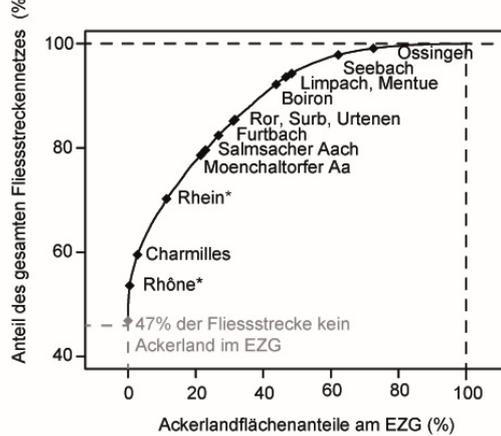


Abbildung 2 Übersicht zum Gewässernetz in den tiefer liegenden Gebieten der Schweiz (< 1080 m.ü.M.) nach FLOZ (Flussordnungszahl nach Strahler, Grafik angepasst auf tiefer liegende Gebiete der Schweiz aus Munz et al., 2012)

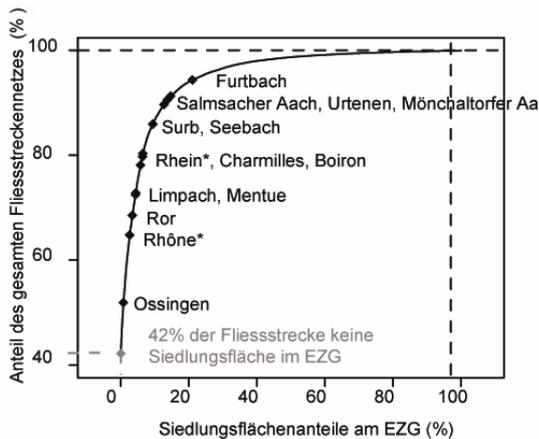
a) Einzugsgebiete (EZG) von bekannten Untersuchungsstandorten



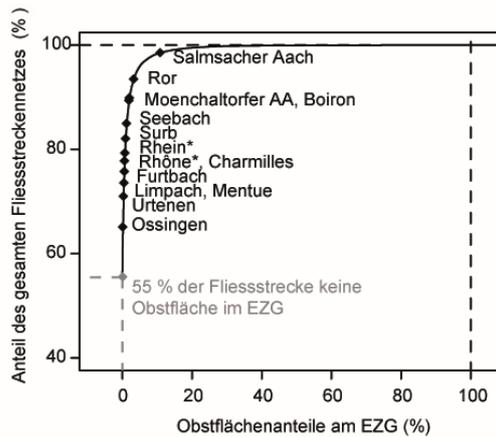
b) Flächenanteile Ackerland



c) Flächenanteile Siedlung



d) Flächenanteile Obst



◡ Kumulative Verteilung der gesamten Schweizer Flie遛sstrecke (< 1080 m.ü.M) in Bezug auf die Landnutzungsanteile in den Einzugsgebieten.
 ♦ Untersuchungsstandort
 x-Achse zeigt an wie gross der Flächenanteil der spezifischen Landnutzung in dem untersuchten EZG ist.
 y-Achse zeigt an wieviel % aller EZG niedrigere bzw. höhere Landnutzungsanteile aufweisen. Z.B Ackerlandanteile Rhein: rund 30% der EZG haben höhere und 70% niedrigere Ackerlandanteile.
 * Bei Rhein und Rhône wurde nur der Schweizer Anteil der Einzugsgebiete berücksichtigt

Abbildung 3 Kumulative Verteilung der gesamten Flie遛sstrecken der tiefer liegenden Gebiete der Schweiz (Flie遛sstrecken < 1080 m.ü.M) in Bezug auf verschiedene Landnutzungsanteile sowie bekannte Untersuchungsgebiete a) Schweizkarte mit den ausgewählten Untersuchungsgebieten, b) kumulative Ackerlandflächenteile, c) kumulative Siedlungsflächenanteile, d) kumulative Obstflächenanteile. (Lesehilfe siehe Kasten)

2.1.2 Stoffgruppen

Die Liste der Stoffgruppen und Chemikalien, die grundsätzlich aus den verschiedenen Quellen in die Gewässer gelangen können, ist lang. In der EU werden zum Beispiel regelmässig 30'000 – 70'000 verschiedene industriell hergestellte Stoffe verwendet (Schwarzenbach et al., 2006). Unter REACH,

dem neuen europäischen Chemikalienrecht, wurden bis jetzt schon mehr als 10'000 Industriechemikalien, die in der EU in Mengen grösser einer Tonne pro Jahr produziert oder importiert werden, vorregistriert oder registriert (ECHA, 2013). Der Registrierungsprozess von Stoffen läuft weiter und es dürften deshalb pro Jahr mehr als hundert neue Stoffe hinzukommen bzw. bei der Registrierungsfrist im Jahr 2018 ca. 23'000 zusätzliche Stoffe sein. Nicht unter die Registrierungspflicht unter REACH fallen die Stoffe, die bereits einer anderen rechtlichen Regelung unterliegen, wie die Pflanzenschutzmittel, die Biozidprodukte, Lebensmittel, Futtermittel und auch die Arzneimittel.

In der Schweiz, deren Gesetzgebung nicht REACH unterstellt ist, beträgt die Anzahl der im Produktregister INDATOX gemeldeten Produkte, die aus einem einzelnen Stoff bestehen (bzw. vermarktet werden) zurzeit etwa 5'500, in Stoffgemischen könnten es aber über 100'000 sein (pers. Komm. BAG). Im Produktregister INDATOX nicht erfasst sind die Pflanzenschutzmittelwirkstoffe (ca. 300 Stoffe) sowie die Arzneimittelwirkstoffe (ca. 2'700 Stoffe in Humanarzneimitteln und ca. 470 Stoffe in Tierarzneimitteln, Swissmedic, 2013). Die Biozidwirkstoffe (ca. 370 Stoffe) hingegen sind erfasst. Wie viele von all diesen in der Schweiz registrierten Stoffen tatsächlich verwendet werden, ist jedoch, mit Ausnahme der Pflanzenschutzmittel und Arzneimittel, schwer abzuschätzen.

Die Frage bleibt also: Welche dieser enormen Vielzahl an Stoffen tragen zur Gewässerbelastung durch diffuse Einträge in der Schweiz bei?

Für die Gewässer per se relevante Stoffgruppen sind jene, die wegen ihrer biologischen Aktivität verwendet werden, allen voran also Pflanzenschutzmittel, Biozide sowie Human- und Tierarzneimittel. Ebenfalls biologisch aktiv und häufig in grossen Mengen vorkommend sind natürliche Hormone und einige Schwermetalle. Für die beiden Stoffgruppen, Humanarzneimittel und hormonaktive Stoffe, ist eher der Eintrag über die Kläranlagen von Bedeutung. Von den Pflanzenschutzmitteln, Bioziden, Tierarzneimitteln und Schwermetallen ist hingegen bekannt, dass die diffusen Einträge in die Gewässer relevant sein können (Gälli et al., in preparation-a, Munz, 2011, Munz et al., 2012, Götz, 2012b, Ochsenbein et al., 2008). Von diesen Gruppen findet man im Rhein bei Basel heute ca. 93 verschiedene Pflanzenschutzmittel und Biozide (Ruff et al., 2013), mindestens sechs Tierarzneimittel (Ruff et al., 2013) und sechs Schwermetalle (Beubler et al., 2011). Zudem wurden bei einem vollständigen Pestizidscreening (NAWA SPEZ, 2012, Wittmer et al., 2014)³, aller zugelassenen und gewässergängigen Pestizide in fünf mittleren Gewässern im Schweizer Mittelland, ebenfalls 102 verschiedene Pflanzenschutzmittel und 22 Biozide gefunden, wovon 20 sowohl als Pflanzenschutzmittel und Biozide registriert waren. Von den insgesamt 104 verschiedenen Wirkstoffen wurden 33 an allen Standorten detektiert.

Neben den oben beschriebenen per se biologisch wirksamen Stoffen, gibt es eine Reihe weiterer Stoffgruppen, von denen negative Umweltauswirkungen bekannt sind oder erwartet werden (z.B. Flammschutzmittel, PFC, Süsstoffe). Die meisten dieser weiteren Stoffgruppen werden aber im Gebäudeinnenbereich verwendet, womit der Haupteintragspfad die Kläranlage ist. Diese Stoffe werden deshalb hier nicht weiter betrachtet. Für eine detaillierte Analyse zur Relevanz von Stoffen aus dem

³ NAWA: Nationale Beobachtung Oberflächengewässer-Qualität; NAWA SPEZ: Im Rahmen von Spezialuntersuchungen wurde u.A. ein vollständiges Pestizidscreening in fünf repräsentativen Einzugsgebieten im Schweizer Mittelland durchgeführt.

häuslichen Abwasser sei auf Götz et al. (2010) verwiesen. Stoffe, welche durch Industrieleitungen über Kläranlagen in die Gewässer gelangen, wurden teilweise ebenfalls in Götz et al. (2010) berücksichtigt. Eine vollständige Analyse der Industrieleitungen war aber nicht Teil jener Analyse und ist auch nicht Teil des hier vorliegenden Konzeptes.

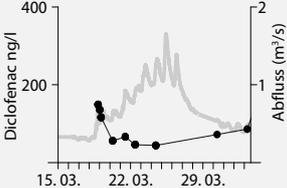
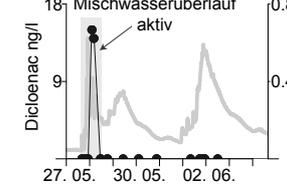
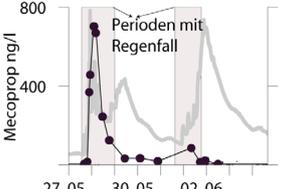
In diesem Konzept sind aufgrund der obigen Ausführungen hauptsächlich folgende Stoffgruppen berücksichtigt: Pflanzenschutzmittel, Biozide, Tierarzneimittel und Schwermetalle. Innerhalb der relevanten Stoffgruppen sind jene Stoffe wichtig, die in hohen Mengen verwendet werden, schlecht abbaubar und/oder ökotoxikologisch relevant sind. Eine weiterführende Stoffpriorisierung sowie eine Auswahl schweizspezifischer Mikroverunreinigungen aus diffusen Quellen ist im Kapitel 3 detailliert beschrieben.

2.2 Eintragspfade und Konzentrationsdynamik

Die wichtigsten diffusen Eintragspfade sind: Mischwasserüberläufe, Regenwasserkanäle inklusive Strassen- und Bahnentwässerungen, Hofplatzentwässerungen, Drainagen, Oberflächenabfluss von unversiegelten landwirtschaftlichen Flächen, Drift, In-situ-Anwendungen (z.B. Bootsanstriche) und atmosphärische Deposition. Tabelle 2 gibt einen Überblick über die wichtigsten Quellen und Stoffgruppen sowie daran gekoppelte diffuse Eintragspfade und daraus resultierende Konzentrationsdynamiken in kleinen und mittleren Gewässern.

Der Konzentrationsverlauf von Mikroverunreinigungen aus diffusen Einträgen erfolgt, im Unterschied zu den eher konstanten Einträgen aus Kläranlagen, in den meisten Fällen zeitlich hoch dynamisch und ist oft auf spezielle Eintragsereignisse beschränkt. Die Hauptgründe für die hohe Dynamik sind entweder das kurzfristige Auftreten des Stoffes (z.B. Eintrag über Drift) oder, in den meisten Fällen, die Mobilisierung und der Transport der Stoffe von der Quelle durch Regen (z.B. Eintrag über Drainagen, Abfluss von der Fassade). Zur regenabhängigen Dynamik kommt hinzu, dass viele diffus eingetragene Stoffe, insbesondere Pflanzenschutzmittel, oftmals saisonal verwendet werden. Somit finden die Einträge hauptsächlich bei Niederschlagsereignissen und zum Teil nur während einer bestimmten Saison statt. Diese Dynamik der Einträge ist sowohl für die Erfassung der Belastung durch Messkampagnen als auch für die Vorhersage durch Modellrechnungen eine grosse Herausforderung.

Tabelle 2 Übersicht über wichtigste Quellen, Stoffgruppen und Eintragspfade (diffus und punktuell), sowie Beispiele charakteristischer Konzentrationsdynamiken in kleinen und mittleren Gewässern. Der Eintrag der kursiv geschriebenen Quellen und Stoffgruppen erfolgt hauptsächlich über die Kläranlagen und wird in dieser Arbeit nicht weiter berücksichtigt, sie wurden in der Arbeit von Götz et al., 2010 beschrieben.

Quellen ¹	Subquellen	Wichtigste Stoffgruppen von Mikroverunreinigungen ²	Eintragspfad ins Gewässer	Beispiele für Konzentrationsdynamik in kleinen und mittleren Gewässern ³	Hydrologischer Grund für Dynamik
Punktquellen					
Siedlung	Indoor Anwendungen bzw. häusliches Abwasser	Arzneimittel Industrie-, Haushaltschemikalien Körperpflegeprodukte Flammschutzmittel Reinigungsmittel Östrogene	Kläranlagen	 <p>Quelle: Wittmer et al., 2010b</p>	<p>Der Eintrag über Kläranlagen erfolgt für viele Stoffe (insbesondere aus dem häuslichen Abwasser) kontinuierlich mit einem Tagesgang. Konzentrationen dieser Stoffe können bei Regenereignissen verdünnt werden. Stoffe die regengetrieben, über die ARA eingetragen werden, zeigen, je nach Aufenthaltszeit in der ARA eine Verzögerung gegenüber den diffusen, regengetriebenen Einträgen (Daten nicht gezeigt).</p>
	Gebäudehüllen Garten/ Parkanlagen Strassen	PFC Konsumprodukte Süsstoffe Biozide Pflanzenschutzmittel Schwermetalle			
Industrie	Industrieabwasser	Verschiedene	Kläranlagen	kein Bsp. vorhanden	<p>Der Eintrag erfolgt zum Teil episodisch, da er unter anderem dem Produktionszyklus unterliegt. Nicht abhängig von der Hydrologie.</p>
Diffuse Einträge					
Siedlung	Gebäudehüllen Garten/ Parkanlagen Strassen	Biozide Pflanzenschutzmittel Schwermetalle	Mischwasserüberläufe	 <p>Quelle: Wittmer et al., 2010b</p>	<p>Mischwasserüberläufe springen nur eine kurze Zeit, während intensiver Regenphasen und nach einer bestimmten Menge an Niederschlag (ca. > 8 mm) an.</p>
	Indoor Anwendung bzw. häusliches Abwasser	Arzneimittel Industrie-, Haushaltschemikalien Körperpflegeprodukte Flammschutzmittel Reinigungsmittel Östrogene PFC Konsumprodukte Süsstoffe			
	Gebäudehüllen Garten/ Parkanlagen Strassen	Biozide Pflanzenschutzmittel Schwermetalle	Regenwasserkanäle	 <p>Quelle: Wittmer et al., 2010b</p>	

¹ Zu den meisten Quellen-Eintragspfad-Kombinationen existieren deutsche Artikel, diese können unter <http://www.bafu.admin.ch/gewaesserschutz/03716/11215/> herunter geladen werden.

² Die Liste der Stoffgruppen ist nicht abschliessend, sie wurde aus Schwarzenbach et al., 2006., Götz, 2012b, Götz et al., 2010, Gälli et al., in preparation-a zusammengestellt.

³ Die gezeigten Graphiken sind reale gemessene Daten im Gewässer (Referenz siehe Grafik).

⁴ PAK= Polyaromatische Kohlenwasserstoffe; MTBE= Methyl-tert-butylether (Benzinzusatzstoff, Lösungsmittel); PFC= Per- und Polyfluorierte Chemikalien

Quellen ¹	Subquellen	Wichtigste Stoffgruppen von Mikroverunreinigungen ²	Eintragspfad ins Gewässer	Beispiele für Konzentrationsdynamik in kleinen und mittleren Gewässer ³	Hydrologischer Grund für Dynamik
Strasse	Fahrzeuge Strassenbelag Leitplanken Strassenbankett	(Schwer-)Metalle Kohlenwasserstoffe inkl. PAK ⁴ Petrochemikalien weitere organische Schadstoffe (z.B. MTBE ⁴ Anilin, Benzothiazol, Unbekannte)	Strassenentwässerung	<p>Quelle: Ochsenbein et al., 2008</p>	Entlasten fast immer bei Regenereignissen (> 2mm), aber zeitl. nicht viel länger, als dass es regnet. Bei vielen Stoffen wird ein so genanntes Firstflush-Phänomen beobachtet. Das bedeutet, dass ein grosser Teil des zur Abschwemmung zur Verfügung stehenden Lagers schon am Anfang abgetragen wird.
				<p>Quelle: Braun et al., 2011</p>	
Landwirtschaft	Feldkulturen Obst Reben Wiesen Weideland Gülle	Pflanzenschutzmittel Schwermetalle Nat. Hormone Tierarzneimittel Biozide	Drainagen/ Oberflächenabfluss	<p>Quelle: Leu et al., 2004</p>	Schnell abfliessendes Wasser, welches vom Boden nicht zurück gehalten wird, schwemmt Pestizide in die Gewässer. Je nach vorhergehenden Wetterverhältnissen sowie Regenintensität und -menge entsteht mehr oder weniger schneller Abfluss.
			Spill/Drift via Hofplatz	<p>Quelle: Doppler et al., 2012</p>	
Nutzung Oberflächen-gewässer	Schiffe Badende Kühlwasser	Biozide Körperpflegeprodukte	In-situ	Kein Beispiel vorhanden	Die Stoffe werden oft erst mit dem Regen transportiert, und es erscheint ein kurzer Konzentrationspeak.
			Atmosphäre	Verschiedene (z.B. Trockendeposition, Regen)	

¹ Zu den meisten Quellen-Eintragspfad-Kombinationen existieren deutsche Artikel, diese können unter <http://www.bafu.admin.ch/gewaesserschutz/03716/11215/> herunter geladen werden.

² Die Liste der Stoffgruppen ist nicht abschliessend, sie wurde aus Schwarzenbach et al., Götz et al. und Gälli et al zusammengestellt.

³ Die gezeigten Graphiken sind reale gemessene Daten im Gewässer (Referenz siehe Grafik)

⁴ PFC= Per- und Polyfluorierte Chemikalien, PAK= Polyaromatische Kohlenwasserstoffe; MTBE= Methyl-tert-butylether (Benzinzusatzstoff, Lösungsmittel)

⁵ Zur Vegetationskontrolle auf und an den Gleisanlagen werden aktuell nur zwei Pflanzenschutzmittel eingesetzt (BAV, 2001).

In kleinen und mittleren Gewässern lassen sich zum Teil sogar während eines Regenereignisses unterschiedliche Dynamiken für Stoffe von versiegelten und unversiegelten Flächen beobachten. Im Gegensatz dazu sind bei grossen Gewässern Konzentrationsspitzen nicht mehr so stark an Regenereignisse beziehungsweise Abflussspitzen gekoppelt. Im Folgenden wird auf die Thematik „Dynamik während einzelner Ereignisse“ (Kapitel 2.2.1) und auf „Konzentrationsdynamik kleine vs. grosse Gewässer“ (Kapitel 2.2.2) vertieft eingegangen.

2.2.1 Konzentrationsdynamiken in kleinen und mittleren Gewässern während einzelner Ereignisse

Anhand des Abflusses aus verschiedenen Eintragspfaden in einem kleinen Einzugsgebiet (10 km²) wird in Abbildung 4 exemplarisch gezeigt, wann Stoffe aus der Siedlung und von Verkehrswegen (Mischwasserüberläufe, Regenwasserkanäle) und wann eher aus unversiegelten Flächen, also der Landwirtschaft, erwartet werden. Während des ersten Regenereignisses (I) besteht der grösste Anteil des gesamten Abflusses aus Abflüssen von versiegelten Flächen, also aus Mischwasserüberläufen und Regenwasserkanälen. Am Anfang des zweiten Ereignisses (II) besteht der Abfluss ebenfalls hauptsächlich aus dem Abfluss von versiegelten Flächen. Erst im Verlaufe des Ereignisses nimmt der Anteil des Abflusses von unversiegelten Flächen (grün gestrichelte Linie) zu. Ob und in welcher Menge Abfluss aus unversiegelten Flächen entsteht, ist abhängig von der Wassersättigung des Bodens. Diese kann aufgrund der Wetterverhältnisse der letzten Tage und Wochen und der Regenintensität sehr stark variieren. Abflüsse von versiegelten Flächen hängen dagegen fast ausschliesslich von der Menge und der Intensität des Regens ab.

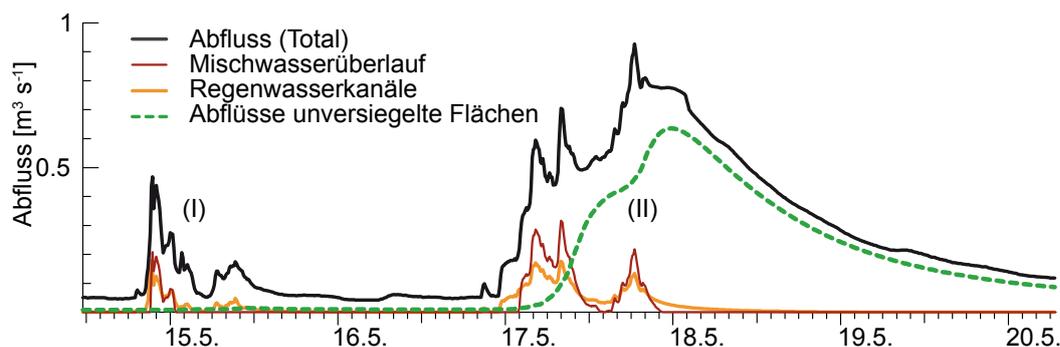


Abbildung 4 Zusammensetzung des Abflusses aus Beiträgen von verschiedenen Eintragspfaden (modellierte Resultate aus Wittmer, 2010). Einzugsgebiet mit landwirtschaftlicher Landnutzung und Siedlungsgebieten, aber ohne Kläranlagen.

Die Reaktion des Abflusses von unversiegelten Flächen auf den Regen kann oft mehrere Stunden verzögert auftreten. Im Unterschied dazu erreicht das Wasser von urbanen Flächen das Gewässer in der Regel mit einer Verzögerung von nur 10 bis 30 Minuten. Die Dynamik der urbanen Abflüsse entspricht in kleinen und mittelgrossen Gewässern also unmittelbar jener des Regens. Wegen der schnellen Reaktion versiegelter Flächen weisen Stoffe aus urbanen Aussenanwendungen eher eine Regen-Konzentrations-Beziehung auf und weniger eine Abfluss-Konzentrations-Beziehung, wie dies für Stoffe von unversiegelten Flächen der Fall ist (Wemyss et al., in preparation). Dieser Zusammenhang ist aber empirisch noch weniger belegt als die Abfluss-Konzentrations-Beziehung landwirtschaftlicher Stoffe.

Bei Stoffen aus der Landwirtschaft wird während der Applikationsperiode häufig ein paralleles Ansteigen der Pestizidkonzentration mit ansteigendem Abfluss beobachtet (z.B. Abbildung Landwirtschaft/Drainagen in Tabelle 2 oder Stamm et al., 2006). Grund dafür ist, dass bei zunehmender Nässe des Bodens und zunehmender Regenintensität der Abfluss zunimmt und auch grössere Mengen an Pflanzenschutzmitteln (und andere Stoffe und Partikel) mobilisiert und in die Gewässer transportiert werden.

2.2.2 Konzentrationsdynamik kleine vs. grosse Gewässer

Bei grösseren Fliessgewässern, vor allem unterhalb von Seen, lässt sich ein Zusammenhang zwischen der Konzentrationsdynamik von Mikroverunreinigungen aus diffusen Quellen und einzelnen Regenereignissen kaum mehr erkennen. Dafür gibt es verschiedene Gründe. Zum einen puffern die Seen die Konzentrationsspitzen und zum Teil sogar saisonale Schwankungen ab. Zum anderen überlagern sich Einträge, welche entlang der Fliessstrecke zu verschiedenen Zeitpunkten geschehen. Dabei stammen die grössten Einträge nicht zwingend aus den grössten Abflüssen. Somit ist der Zusammenhang zwischen Abfluss und Konzentration meist nicht mehr ersichtlich. Dies zeigt sich beispielhaft für das Pflanzenschutzmittel Atrazin im Rhein im Vergleich zu einem kleinen Einzugsgebiet (Abbildung 5).

Nebst der geringeren Dynamik sind die Konzentrationen, auch aus oben bereits aufgeführten Gründen, in den grossen Gewässern niedriger als in kleinen zudem sind sie niedriger, da sie nicht von hohen Landnutzungsanteilen einzelner Quellen im Einzugsgebiet dominiert sind, wie dies in kleinen Gewässern zum Teil der Fall ist (Kapitel 2.1, Strahm et al., 2013). Der Konzentrationsunterschied zwischen kleinen und grossen Gewässern lässt sich ebenfalls exemplarisch am Beispiel von Atrazin in einem kleinen Gewässer (Abbildung 5a) und dem Rhein bei Basel (Abbildung 5b) illustrieren. Die Maximal-Konzentration im kleinen Gewässer liegt um etwa einen Faktor 300 höher als jene im Rhein bei Basel. Zudem ist die Dynamik sowohl in der Konzentration als auch im Abfluss im kleinen Gewässer viel ausgeprägter als jene im Rhein.

Betrachtet man die Frachten statt der Konzentrationen, zeigen die grossen Gewässer die grössere Belastung. So liegen im betrachteten Beispiel in Abbildung 5 die maximale Tagesfrachten im Rhein bei Basel im Bereich von etwa 16 kg Atrazin pro Tag, und im kleinen Gewässer sind es weniger als 0.2 kg Atrazin pro Tag.

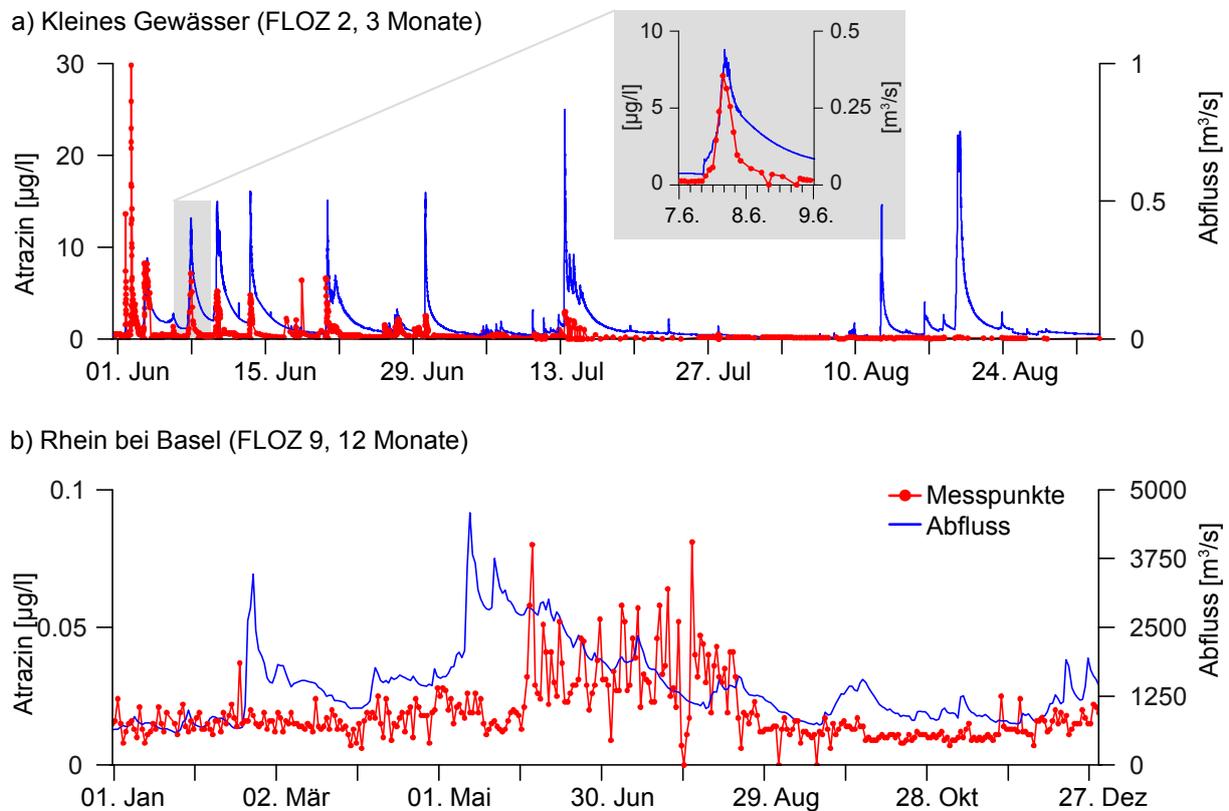


Abbildung 5 Atrazin-Konzentrationen im Jahr 1999 a) in einem kleinen Gewässer im Einzugsgebiet des Greifensees (Ror, FLOZ 2) und b) im Rhein bei Basel (FLOZ 9). Die Dynamik der Konzentration und des Abflusses sind im kleinen Gewässer grösser als im Rhein, zudem liegen die Konzentrationen um bis zu einem Faktor 300 höher (Grafik aus Munz et al., 2012).

2.3 Interpretation bestehender Pestizidmessdaten der Schweiz

Kantonale Fachstellen, Universitäten und Forschungsanstalten messen aus der Palette der diffus relevanten Stoffe vor allem Pestizide (Pflanzenschutzmittel und Biozide) und einige Schwermetalle. Zudem existieren einzelne Studien zu Tierarzneimitteln, natürlichen Hormonen und natürlichen Toxinen (Stoob, 2005, Schönborn et al., 2012, Bucheli et al., 2013). Da zu den Pestiziden weitaus am meisten Daten zur Verfügung stehen und diese auch zu den wichtigsten diffusen Mikroverunreinigungen gehören (Gälli et al., in preparation-a), wird im Folgenden ein Überblick über die in der Schweiz durch kantonale Fachstellen und internationale Gewässerschutzkommissionen erfasste Pestizidbelastung gegeben (Kapitel 2.3.1), sowie einige zeitlich hoch aufgelöste Feldstudien in den gesamtschweizer Kontext gestellt (Kapitel 2.3.2).

2.3.1 Pestiziddatensatz der kantonalen Fachstellen und internationalen Gewässerschutzkommissionen

Zu den Pestiziden (vor allem Pflanzenschutzmittel, aber auch einige Biozide) existieren in der Schweiz mehr als 300'000 Messwerte von mehrheitlich kantonalen Fachstellen, sowie von der Rheinüberwachungsstation (RÜS), der Internationalen Gewässerschutzkommissionen für den Bodensee (IGKB) und dem Genfersee (CIPEL). Diese Daten wurden für einen Artikel in einer Datenbank zusammengetragen und ausgewertet (Munz et al., 2012). Im Folgenden wird dieser Datensatz Pestiziddatenbank oder gesamter Datensatz genannt.

Basierend auf den Messwerten der Pestiziddatenbank kann gesagt werden, dass es überall im Schweizer Mittelland und auch in der Talebene der Rhône mehrfach zu Überschreitungen des gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwertes von 0.1 µg/l für Pestizide kommt (SR-814.201, 1998, Abbildung 6). Im Alpenbogen sowie in den Tälern des Tessins liegen keine beziehungsweise nur wenige Messwerte vor. Anders ausgedrückt kann man also sagen, dass praktisch überall, wo gemessen wurde, auch temporäre Überschreitungen des Grenzwertes festgestellt wurden.

Der Grossteil, der im gesamten Datensatz enthaltenen Messdaten, basiert auf monatlichen Stichproben und zu einem geringeren Teil auf monatlichen Tagesmischproben (zusammen > 70%). Aufgrund dieser Probenahmestrategien erwartet man im gesamten Datensatz im Schnitt tiefere Konzentrationen als bei zeitlich hoch aufgelösten Studien (siehe auch Kapitel 2.4). Dies zeigt das Beispiel von Diuron in Abbildung 7b exemplarisch.

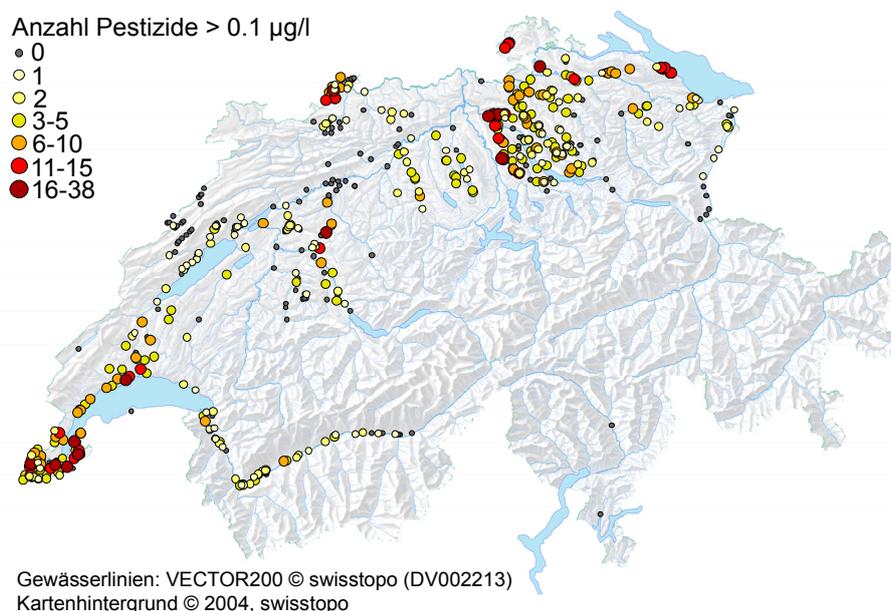


Abbildung 6 Anzahl verschiedener Pestizide (Biozide und Pflanzenschutzmittel) pro Standort, für die mindestens eine Überschreitung von 0.1 µg/l beobachtet wurde (Grafik aus Munz et al., 2012).

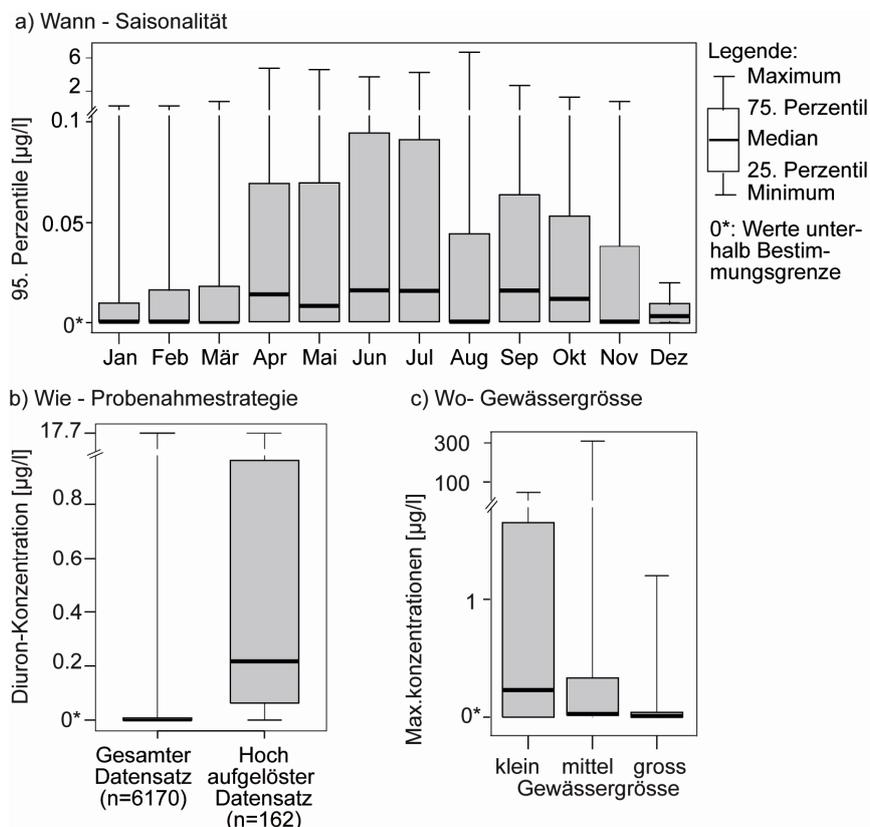


Abbildung 7 a) Saisonaler Verlauf der 95.Perzentil-Konzentrationen aller Stoffe b) Vergleich der Diuron-Konzentrationsbereiche im ganzen Datensatz und an einem Standort mit zeitlich hoch aufgelösten Messwerten c) Maximalkonzentrationen aller untersuchten Stoffe nach Gewässergrösse. Die Analyse basiert auf 345'000 Messdaten zu Pestiziden (Pestiziddatenbank).

Der gesamte Datensatz ist dominiert von Messungen in grossen und mittleren Gewässern. Die Landnutzungsanalyse (Kapitel 2.1) lässt aber vor allem in den kleinen Gewässern, welche die Fliessstrecke in der Schweiz dominieren, die höchsten Konzentrationen erwarten. Dies bestätigen auch die wenigen im Datensatz vorhandenen Messungen aus kleinen Gewässern im Vergleich zu den Grossen (Abbildung 7c).

Die beiden Aspekte Standort (kleine vs. grosse Gewässer) und Probenahmestrategie führen dazu, dass der gesamte Datensatz im Schnitt eher den unteren Bereich der tatsächlichen Belastung repräsentiert (Munz et al., 2012). Trotzdem zeigt er dank seines enormen Umfanges die Grössenordnung der vorhandenen Gewässerbelastung durch Pestizide gut an.

Als Fazit, in Bezug auf das Erhebungskonzept, kann basierend auf dem gesamten Datensatz gesagt werden, dass die auftretenden Konzentrationen von vier Faktoren abhängen. Abbildung 7 illustriert drei: a) die Konzentrationen sind von Frühjahr bis Herbst erhöht, b) die Messwerte in Studien mit zeitlich hoch aufgelösten Probenahmestrategien sind deutlich höher als jene des ganzen Datensatzes und c) die kleinen Gewässer sind deutlich höher belastet. Im Weiteren hat sich gezeigt, dass in Wochenmischproben in den meisten Fällen höhere Konzentrationen gefunden werden, als in

Stichproben (Kapitel 2.4, Sinniger et al., 2011). Diese Erkenntnisse sind eine wichtige Hilfe zur Planung und Interpretation von Untersuchungen (Kapitel 4).

2.3.2 Zeitlich hoch aufgelöste Feldstudien im Schweizer Kontext

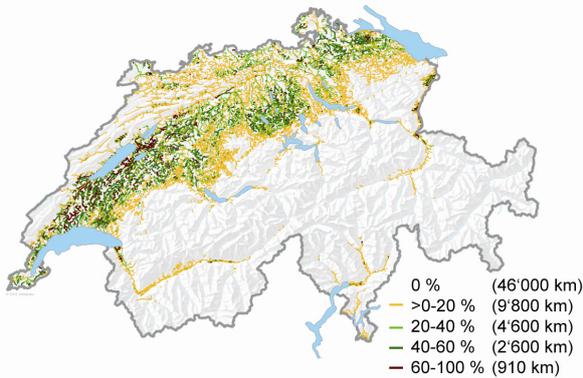
Zeitlich hoch aufgelöste Probenahmestrategien geben den besten Eindruck über die tatsächliche Belastung im Gewässer (siehe auch Auswirkungen der Probenahmestrategie Kapitel 2.4). Für die Schweiz existiert gut ein Dutzend solcher Studien, in den meisten Fällen zu Einträgen in Oberflächengewässer aus Feldkulturen. Im Folgenden stellen wir exemplarisch drei dieser Studien zu Stoffen aus dem Feldbau, Rebbau und der Siedlung anhand von Landnutzungsanalysen in den gesamtschweizerischen Kontext.

Die Karte in Abbildung 8a zeigt, dass im ganzen Schweizer Mittelland erhöhte Landnutzungsanteile von Ackerland vorkommen, die im Extremfall bis zu 100% betragen. Mit welchen Konzentrationen von ackerbautypischen Pestiziden muss in diesen Gebieten gerechnet werden? Die Analyse eines Einzugsgebiets im Kanton Bern mit 55% Ackerlandanteil zeigt, dass Konzentrationen $> 1 \mu\text{g/l}$ des Getreideherbizids Isoproturon regelmässig vorkommen und sogar Maximalkonzentrationen bis zu $14 \mu\text{g/l}$ auftreten können. Einen ähnlich hohen oder höheren Ackerlandanteil im Einzugsgebiet haben ungefähr 1'400 km Fließstrecke, in diesen Gewässern muss also mit ähnlich hohen Konzentrationen gerechnet werden.

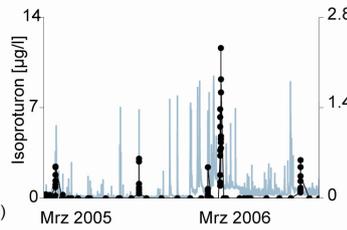
Der Vergleich der zeitlich hoch aufgelösten Studie im Kanton Bern mit dem gesamten Datensatz der Pestiziddatenbank zeigt, dass die Studie deutlich höhere Konzentrationen aufweist (Abbildung 8a III). Beim gesamten Datensatz würde man in Bezug auf die ökotoxikologischen Qualitätskriterien CQK und AQK⁴ für Isoproturon kein Problem feststellen. Beim hoch aufgelösten Datensatz sieht die Beurteilung jedoch ganz anders aus. Mehr als 25% aller Messwerte liegen über dem akuten Qualitätskriterium AQK und der Mittelwert erreicht sogar fast das chronische Qualitätskriterium CQK. Hauptgrund für die im Vergleich viel niedrigeren Konzentrationen des gesamten Datensatzes ist die Dominanz von Stichproben und von grossen und mittleren Gewässern im gesamten Datensatz (Kapitel 2.3.1). Dass das gezeigte Beispiel vom Kanton Bern kein Einzelfall ist, zeigen andere zeitlich hoch aufgelöste Studien im Feldbau (z.B. Doppler et al., 2012, Freitas et al., 2008, Leu et al., 2004, Daten nicht gezeigt). Meist wird zudem nicht nur ein Stoff in erhöhten Konzentrationen detektiert, sondern verteilt über das Jahr mehrere.

⁴ CQK: chronisches Qualitätskriterium; AQK: akutes Qualitätskriterium, vergl., Abschnitt 2.5

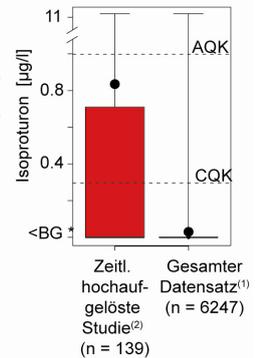
a) Ackerland I) Anteil Ackerfläche am EZG



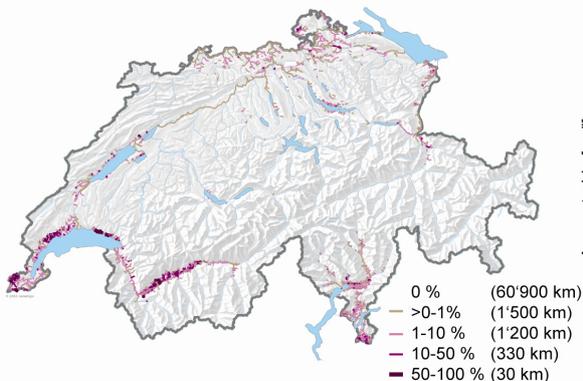
II) Isoproturon-Messdaten in einem EZG mit 55% Ackerlandanteil (2) ...



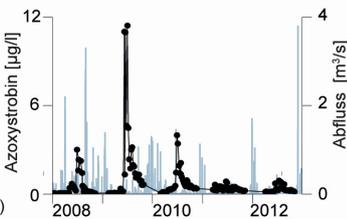
III) ... verglichen mit dem gesamten Datensatz (1)



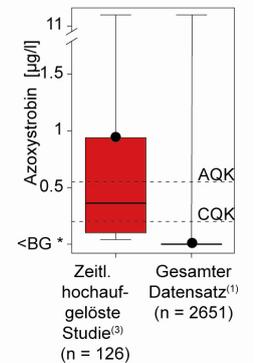
b) Rebbau I) Anteil Rebfläche am EZG



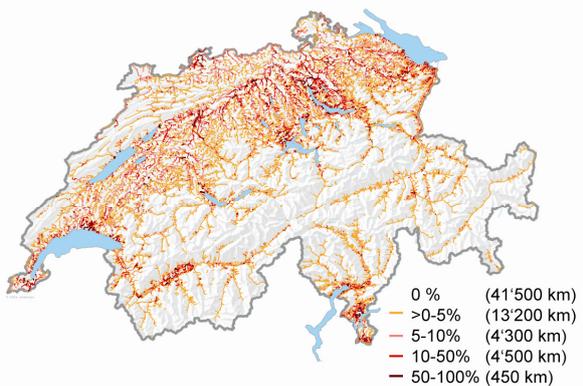
II) Azoxystrobin-Messdaten in einem EZG mit 74% Rebenanteil (3)...



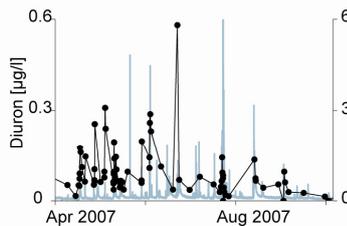
III) ... verglichen mit dem gesamten Datensatz (1)



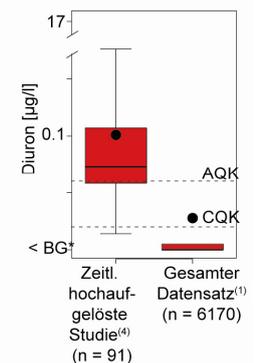
c) Siedlung I) Anteil Siedlungsfläche am EZG



II) Diuron-Messdaten in einem EZG mit 30% Siedlungsanteil (4)...



III) ... verglichen mit dem gesamten Datensatz (1).



EZG steht für Einzugsgebiet, <BG* bedeutet, dass die Messwerte unter der Bestimmungsgrenze lagen. Messdaten aus (1) Pestiziddatenbank, (2) Kanton Bern, 2005/2006, (3) Kanton Genf, 2007-2009, (4) Wittmer, 2010, GIS-Karten basierend auf Strahm et al., 2013

Abbildung 8 Beispiele zeitlich hoch aufgelöster Feldstudien zu Pestiziden im Schweizer Kontext mit Quellen aus a) dem Ackerbau, b) dem Rebbau und c) der Siedlung. I) Flächenanteile der spezifischen Landnutzungen an den Einzugsgebieten. In der Legende in Klammern angegeben ist jeweils die gesamte Fließstrecke des Schweizer Gewässernetzes mit den entsprechenden Landnutzungsanteilen. II) Messdaten der zeitlich hoch aufgelösten Feldstudien. III) Verteilung der Messdaten aus dem zeitlich hoch aufgelösten Datensatz verglichen mit dem Datensatz der Pestiziddatenbank. Interpretation der Boxplots siehe Abbildung 7.

Als weiteres landwirtschaftliches Beispiel von Pestizideinträgen schauen wir im Folgenden den Rebbau an. Der Rebbau kommt, im Gegensatz zum Feldbau, vor allem an „Hotspots“ vor, wie beispielsweise dem Zürcher Weinland, dem Genfersee, dem Wallis oder dem Tessin (Abbildung 8b I). In diesen Regionen kann der Rebbau in einzelnen Einzugsgebieten Landnutzungsanteile von fast 100% erreichen. Hinzu kommt, dass der Rebbau im Vergleich zum Feldbau pestizidintensiver ist, also häufigere Applikationen und grössere Einsatzmengen pro Hektar aufweist (Fliessbach et al., 2010). Die Messungen im Gewässer des ausgewählten Studiengebiets mit 74% Rebbauanteil zeigen folglich für mehrere Stoffe massiv erhöhte Konzentrationen. In Abbildung 8b II ist Azoxystrobin gezeigt, ein Fungizid, das sowohl im Rebbau als auch im Getreide- und Kartoffelanbau eingesetzt wird (Moschet, 2011). Wie bei Isoproturon im vorherigen Beispiel, steigen die Konzentrationen mehrfach über 1 µg/l. Ausserdem liegt der Median der Messwerte über dem chronischen Qualitätskriterium CQK (Abbildung 8b III). Mehr als 25% der Messwerte sind sogar höher als das akute Qualitätskriterium. Der Vergleich mit dem gesamten Datensatz zeigt wiederum, dass sowohl der Median als auch das 75. Perzentil des gesamten Datensatzes massiv unter den Werten der zeitlich hoch aufgelösten Studie liegen.

Diese Beispiele würden sich für beliebige Kulturen, für die hoch aufgelöste Datensätze zur Verfügung stehen, weiterführen lassen. Wir stellen im Folgenden aber noch eine Studie zu Diuron aus Fassaden als ein Beispiel aus der Siedlung vor, da neben der landwirtschaftlichen Nutzung rund 60% der Fliessstrecken des Schweizer Mittellands durch Siedlungsgebiete beeinflusst sind. In einem Einzugsgebiet mit 30% Siedlungsflächenanteil lagen 75% aller Diuronmesswerte oberhalb des chronischen Qualitätskriteriums CQK. In der Schweiz weisen rund 5'000 km Fliessstrecke ähnlich hohe oder höhere Siedlungsanteile als das vorgestellte Beispiel auf (8% der gesamten Fliessstrecke), d.h. die Verhältnisse in dem betrachteten Einzugsgebiet sind kein Einzelfall. Der gesamte Datensatz zeigt im Schnitt wiederum tiefere Messwerte als die Fallstudie. Die Maximalwerte des gesamten Datensatzes liegen jedoch höher und stammen von Messungen aus einem Rebbaugebiet. Diuron ist nebst der Zulassung als Biozidwirkstoff auch als Pflanzenschutzmittel im Obst- und Rebbau zugelassen. In der gezeigten, zeitlich hoch aufgelösten Studie stammt Diuron wegen des fehlenden Reb- und geringen Obstanbaus fast ausschliesslich aus der Siedlung.

Basierend auf der Landnutzungsanalyse und den zeitlich hoch aufgelösten Studien kann gesagt werden, dass kurzzeitig massiv erhöhte Konzentrationen, auch von mehreren Pestiziden, in weiten Strecken des Schweizer Gewässernetzes erwartet werden müssen. Zudem repräsentiert der gesamte Datensatz, wie schon in Kapitel 2.3.1 beschrieben, eher den unteren Bereich der tatsächlichen Belastung, bedingt durch die relativ selten untersuchten, aber oft stark belasteten kleinen Gewässer und durch den vorwiegenden Einsatz von Stichproben. Obwohl im gesamten Datensatz Extremwerte nur vereinzelt nachgewiesen wurden, zeigen die vorgestellten Studien, dass temporär deutliche Überschreitungen von ökotoxikologischen Kriterien auftreten können und diese auf jeden Fall für die Gewässerbeurteilung beachtet werden müssen.

2.4 Einfluss der Probenahmestrategie

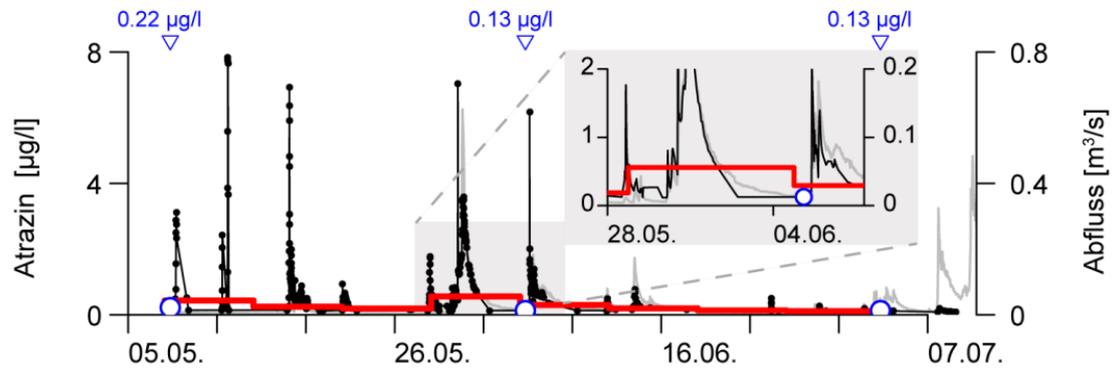
Wie weiter oben beschrieben, sind diffuse Einträge in der Regel zeitlich hoch dynamisch. Dies stellt besondere Herausforderungen an die Probenahme, insbesondere in kleinen Gewässern. Um ein detailliertes Bild der Belastung zu erhalten, und vor allem auch um Konzentrationsspitzen zu erfassen, müssten während mehrerer Regenereignisse zeitlich hoch aufgelöst Proben genommen werden. Dies ist aber sowohl in der Probenahme als auch in der Analytik mit einem enormen Aufwand verbunden. Oftmals werden unter anderem deshalb monatliche Stichproben oder Wochenmischproben gezogen (Kapitel 2.3, Munz et al., 2012).⁵ Um die Auswirkungen der Probenahme auf die resultierenden Konzentrationen zu analysieren, wurden basierend auf drei zeitlich hoch aufgelösten Messdatensätzen in unterschiedlich grossen Gewässern die Konzentrationen in Mischproben und monatlichen Stichproben berechnet. Für die Mischproben wurden die hoch aufgelösten Messdaten zu virtuellen, zeitproportionalen Wochenmischproben aggregiert. Für die virtuellen Stichproben wurden jeweils die Konzentrationen am ersten Montag im Monat um 10:00 Uhr ausgewählt.

Abbildung 9 zeigt die berechneten Konzentrationen in Misch- und Stichproben sowie die zeitlich hoch aufgelösten, gemessenen Konzentrationen in je einem kleinen, einem mittleren und einem grossen Gewässer. Im Beispiel des kleinen Gewässers liegen alle Werte der Stichproben unter jenen der entsprechenden Mischproben, im Schnitt sind sie einen Faktor 2.5 tiefer (Beispiel Ror, Abbildung 9a). Zudem zeigen weder die Mischproben noch die Stichproben an, dass die tatsächlichen Höchstkonzentrationen um ein bis zwei Grössenordnungen höher liegen.

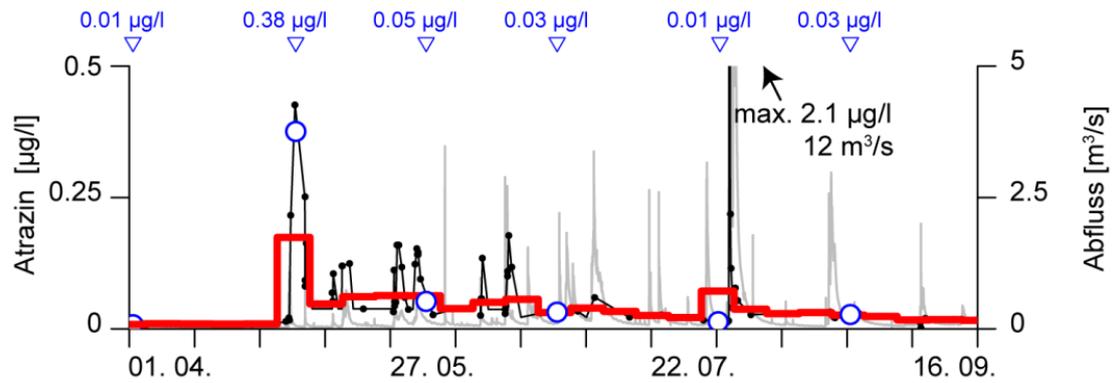
Beim mittleren Gewässer liegen, bis auf einen zufällig erfassten deutlich erhöhten Wert, ebenfalls alle Stichproben tiefer als die Mischproben (Beispiel Tägernau, Abbildung 9b). Der Unterschied von den Stich- und Mischproben zu den gemessenen Höchstkonzentrationen ist im mittleren Gewässer weniger ausgeprägt als im kleinen, aber immer noch etwa eine Grössenordnung. Im grossen Einzugsgebiet schlussendlich liegen die Konzentrationen der Stich-, der Misch- und der zeitlich hoch aufgelösten Proben relativ nahe beieinander (Beispiel Rhein, Abbildung 9c).

⁵ Der Ausdruck Mischprobe bezieht sich auf eine Probe, welche aus verschiedenen Teilproben besteht. Man spricht von zeitproportionalen Mischproben, wenn die Teilproben in regelmässigen Zeitabständen genommen werden und von abflussproportionalen Mischproben, wenn die Teilproben immer nach einem bestimmten Abflussvolumen genommen werden.

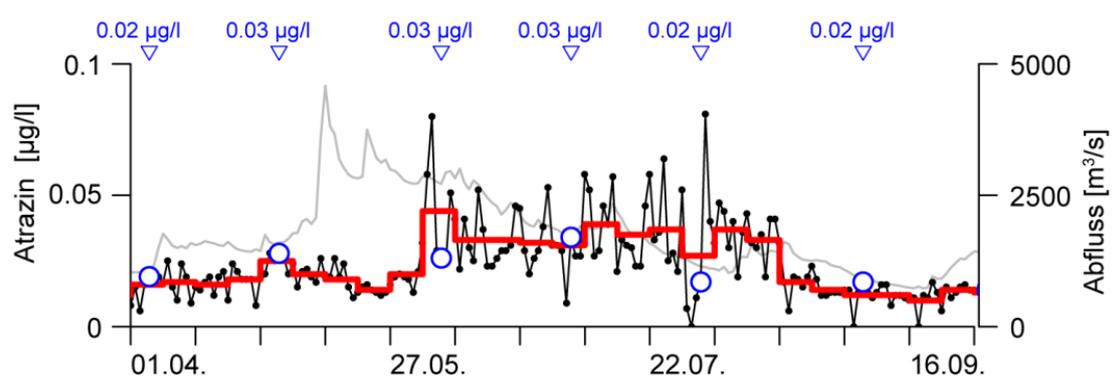
a) Ror (2000) - FLOZ 2



b) Tägernau (2007) - FLOZ 3



c) Rhein bei Basel (1999) - FLOZ 9



○ Stichprobe ▽ Konzentration Stichprobe
 • Einzelproben — Mischproben (MP) — Abfluss

Abbildung 9 Konzentrationen in Abhängigkeit von der Probenahmestrategie in a) einem kleinen Gewässer, b) einem mittleren Gewässer und c) einem grossen Gewässer. Messdaten aus a) Leu et al., 2005, b) Wittmer, 2010, c) RÜS, 1999

Aus diesem Vergleich kann das Fazit gezogen werden, dass die Aussagekraft von Stichproben bezüglich Konzentrationsdynamik und Höchstkonzentrationen in kleinen Gewässern sehr gering ist. Die effektiven Konzentrationen werden dabei mit grosser Wahrscheinlichkeit massiv unterschätzt. Mit steigender Gewässergrösse steigt aber die Aussagekraft der Stichproben, vor allem auch, weil die Konzentrationsdynamik weniger ausgeprägt ist. Ebenso geben Mischproben wenig Auskunft über die tatsächlichen Höchstkonzentrationen in kleinen und mittleren Gewässern. Gegenüber Stichproben haben Mischproben den Vorteil, dass sie die mittlere Konzentration anzeigen, welcher das Gewässer über eine gewisse Zeitdauer ausgesetzt ist. Bezüglich der chronischen Belastung für die aquatischen Organismen ist diese Information von grosser Bedeutung (siehe auch Kapitel 4.2).

Um die chronische Toxizität zu beurteilen sind zeitproportionale Proben von zwei Wochen optimal (siehe Kapitel 4.2.1). Oftmals werden in der Praxis aber abfluss- oder pegelproportionale Proben gezogen. Aufgrund der bei diffusen Einträgen oftmals beobachteten Dynamik, dass die Konzentrationen mit steigendem Abfluss steigen, muss davon ausgegangen werden, dass die Konzentrationen in einer abflussproportionalen Probe höher sind als jene in einer zeitproportionalen Probe. Um den Unterschied zwischen den beiden Probenarten zu evaluieren, haben wir nebst den oben beschriebenen virtuellen zeitproportionalen Mischproben auch virtuelle abflussproportionale Mischproben gezogen und diese miteinander verglichen. Abbildung 10 zeigt exemplarisch den Unterschied zwischen der abflussproportionalen und zeitproportionalen Probenahmestrategie in einem mittleren Gewässer (Tägernau FLOZ 3). In der Regel waren die Konzentrationen in der abflussproportionalen Probe etwa gleich gross wie in der zeitproportionalen (Abbildung 10). Im extremsten Fall lag die Konzentration in der abflussproportionalen Probe aber um einen Faktor 1.7 höher. In einem kleinen Einzugsgebiet (Ror FLOZ 2, Daten nicht gezeigt) waren die Konzentrationen in der Regel ebenfalls gleich. Im extremsten Fall lag die Konzentration in der abflussproportionalen Probe um einen Faktor 3.8 höher. Da die Dynamik, sowohl im Abfluss als auch in der Konzentration, in den kleinen Gewässern grösser ist als in den mittleren oder gar den grossen Gewässern, kann davon ausgegangen werden, dass ein Faktor 4 eher ein Worstcase ist, in Bezug auf die Konzentrationsunterschiede der beiden Strategien.

Tägernau (2007) - FLOZ 3

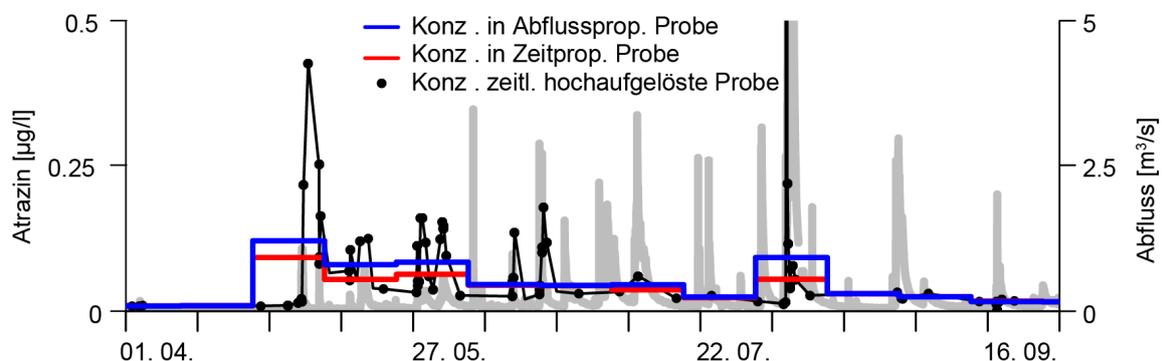


Abbildung 10 Vergleich der Konzentrationen von zeitproportionalen Zweiwochenmischproben mit den Konzentrationen in abflussproportionalen Zweiwochenmischproben (Daten aus Wittmer, 2010).

2.5 Auswirkungen auf die Organismen – Ökotoxikologie

In den vorangehenden Kapiteln wurden die hohe Dynamik von diffusen Mikroverunreinigungen, sowie die Tatsache, dass meist mehrere Stoffe im Gewässer vorkommen, beschrieben. Was aber bedeutet die oftmals hoch dynamische diffuse Belastung mit mehreren Stoffen für die Organismen?

Untersuchungen haben gezeigt, dass bei einigen Pestiziden schon kurze Expositionsspitzen von weniger als einer Stunde negative Auswirkungen auf aquatische Organismen haben können (Ashauer, 2012). Dies kann auch auf Konzentrationsspitzen von unterschiedlichen diffusen Mikroverunreinigungen zutreffen. Zudem konnten Ashauer et al. (2011) zeigen, dass bei wiederholtem Auftreten von Spitzenkonzentrationen, eine zweite, gleich hohe Konzentration grössere Auswirkungen haben kann als die erste, da sich die Organismen in der Zwischenzeit noch nicht erholen konnten. Gerade Insekten brauchen zum Teil mehr als 4 Wochen, um sich von solch einer Pulsbelastung zu erholen (Ashauer, 2012). Während der Applikationsphase im Frühling, kann es aber durchaus sein, dass mehrere solcher Pulse innert weniger Tage erfolgen (siehe oben, z.B. Abbildung 5).

2.5.1 Beurteilung der Gewässerqualität mittels chemischen Monitorings und Umweltqualitätskriterien

Eine vollständige Erfassung der ökotoxikologischen Wirkungen von Mikroverunreinigungen aus diffusen Quellen, wie von Ashauer et al. (2013) angestrebt, ist meist nicht möglich. Ein pragmatischer und üblicher Ansatz bei der ökotoxikologischen Beurteilung der Gewässerqualität ist der Vergleich von gemessenen Umweltkonzentrationen mit Ergebnissen ökotoxikologischer Substanztestungen. Diese werden in der Regel unter Laborbedingungen durchgeführt, und es werden entweder einzelne Arten von etablierten Testorganismen oder mehrere Arten gleichzeitig (Mikro- oder Mesokosmentests) konstanten Konzentrationen eines einzelnen Stoffes ausgesetzt (Abbildung 11, „Testen von Einzelsubstanzen“). Abbildung 11 fasst die derzeit gebräuchlichen ökotoxikologischen Ansätze zusammen.

Aus den so resultierenden Ökotoxizitätsdaten können dann Konzentrationen bestimmt werden bei denen noch keine nachteiligen Auswirkungen von Einzelsubstanzen in der Umwelt erwartet werden, sogenannte Qualitätskriterien. Ein Vergleich der gemessenen Konzentrationen mit den Qualitätskriterien gibt Auskunft über mögliche Risiken für das Gewässer. Dabei werden für die retrospektive Risikobewertung für Gewässer (die Bewertung des Risikos anhand von Gewässerproben und Qualitätskriterien, wie z.B. unter der EU-WRRL) zwei Qualitätskriterien abgeleitet: eines für chronische Toxizität und eines für akute Toxizität. Das Ökotoxzentrum leitet diese Qualitätskriterien gemäss der EU-WRRL ab. Das chronische Qualitätskriterium (CQK) entspricht dabei in seiner Ableitung dem AA-EQS und das akute Qualitätskriterium (AQK) dem MAC-EQS der WRRL (European Commission, 2011a, Anhang B).

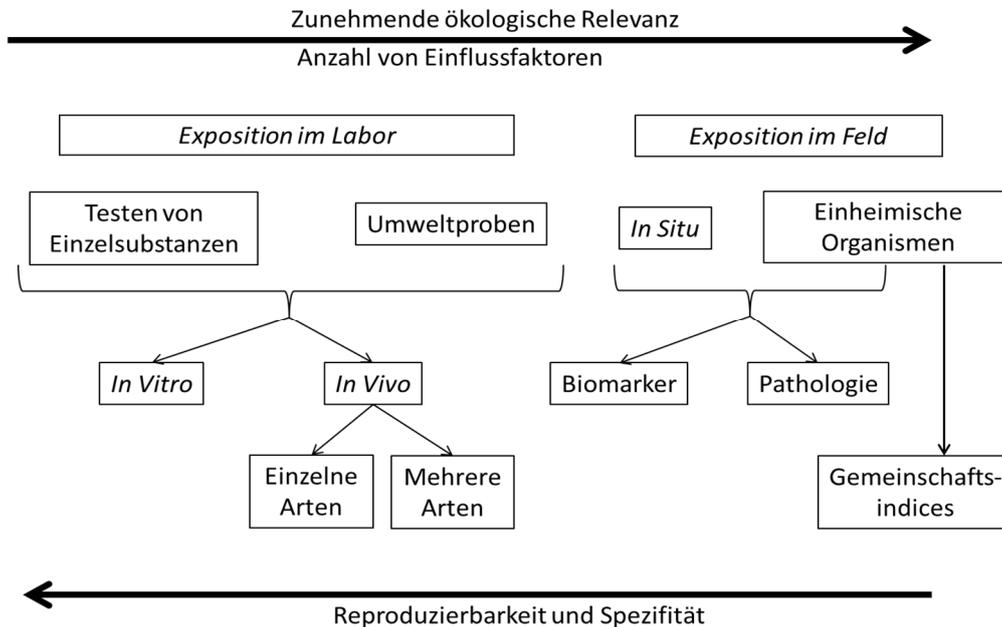


Abbildung 11 Verschiedene biologische Methoden zur Beurteilung der Auswirkungen von Chemikalien in Gewässerproben. Abbildung nach Cannon et al. (2012).

Sowohl das CQK als auch das AQK können nach 3 verschiedenen Methoden hergeleitet werden: der Sicherheitsfaktormethode (engl. „Assessment Factor (AF) method“), der Spezies-Sensitivitätsverteilungsmethode (engl. „Species-Sensitivity Distribution (SSD) method“) sowie anhand von Ergebnissen aus Mikro- oder Mesokosmentests. Alle drei Methoden zielen darauf ab die Wirkung von Chemikalien im aquatischen Ökosystem zu erfassen. Eine detaillierte Beschreibung der Herleitung von Qualitätskriterien findet sich im Anhang A4 des Berichtes über das Beurteilungskonzept für organische Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser (Götz et al. 2010). Im Folgenden werden die drei Methoden und die zugrundeliegenden Annahmen kurz vorgestellt.

Die Sicherheitsfaktormethode basiert auf der Annahme, dass man das Ökosystem schützt, wenn man die Vertreter der empfindlichsten trophischen Ebene der Nahrungskette schützt (Abbildung 12). Es wird dabei von einer einfachen Nahrungskette aus Primärproduzenten (Algen und höhere Wasserpflanzen), pflanzenfressenden Primärkonsumenten (meist durch Invertebraten wie dem Wasserfloh *Daphnia magna* repräsentiert) und Sekundärkonsumenten (durch Fische repräsentiert) ausgegangen. Für die Qualitätskriterienherleitung wird der tiefste belastbare und relevante Toxizitätswert durch einen Sicherheitsfaktor (engl. Assessment Factor = AF) geteilt, der verschiedene Unsicherheiten bei der Qualitätskriterienherleitung berücksichtigen soll.

Die Sicherheitsfaktor Methode: Schutz der Nahrungskette

Idee: Abbildung des Ökosystems durch Repräsentanten der Nahrungskette

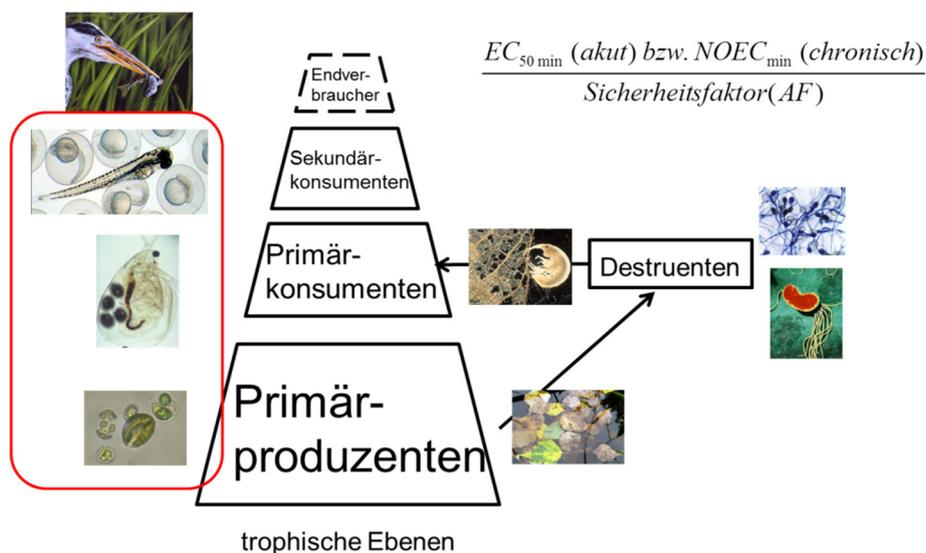


Abbildung 12 Das Prinzip der Sicherheitsfaktormethode: das Ökosystem wird geschützt, wenn die empfindlichste trophische Ebene der Nahrungskette (rot umrandeter Bereich) geschützt wird. Der Fokus liegt dabei auf den Primärproduzenten (Algen und höhere Wasserpflanzen), den pflanzenfressenden Primärkonsumenten (meist durch Invertebraten wie dem Wasserfloh *Daphnia magna* repräsentiert) und den Sekundärkonsumenten, die durch Fische repräsentiert sind. Destruenten werden bislang nicht berücksichtigt. Um ein Qualitätskriterium mittels der Sicherheitsfaktormethode abzuleiten, wird der tiefste EC_{50} aus einem akuten Test (AQK) bzw. der tiefste NOEC aus einem chronischen Test (CQK) durch einen Sicherheitsfaktor geteilt (Tabelle 3).

Das CQK basiert idealerweise auf Daten zur chronischen Toxizität. Je nachdem für wie viele trophische Ebenen mindestens ein belastbarer und relevanter Toxizitätstest vorhanden ist, wird der NOEC („no observed effect concentration“ getestete Konzentration bei der keine signifikanten Unterschiede zur Kontrolle beobachtet werden konnten) oder der EC_{10} (mittels einer Regression bestimmte Konzentration die im Test 10 % Effekt hervorrief) durch einen AF von 100, 50 oder 10 geteilt (Tabelle 3). Die AF sollen also hauptsächlich die Unsicherheiten kompensieren, die bestehen, wenn man (i) von wenigen trophischen Ebenen auf alle trophischen Ebenen schliesst, (ii) wenn man von einer Art auf alle Arten schliesst und (iii) wenn man von Labortests auf Situationen im Ökosystem extrapoliert. Ein CQK kann aber auch alleine basierend auf Daten zur akuten Ökotoxizität hergeleitet werden (Tabelle 3). Für diesen Fall wird der AF noch zusätzlich erhöht um die Unsicherheit bei der Extrapolation von akuter zu chronischer Toxizität zu kompensieren und der tiefste verlässliche und relevante akute EC_{50} wird durch einen AF von 1000 geteilt.

Tabelle 3 Die Sicherheitsfaktoren, welche bei der Sicherheitsfaktormethode zur Anwendung kommen. Vereinfachte Darstellung gemäss dem „TGD for EQS“ (European Commission, 2011, Tabelle 3.2 auf Seite 38 und Tabelle 3.4 auf Seite 50).

CQK		AQK	
Verfügbare Daten	Sicherheitsfaktor	Verfügbare Daten	Sicherheitsfaktor
Akute Toxizität für 3 trophische Ebenen	1000	Akute Toxizität für 3 trophische Ebenen	100
Chronische Toxizität für Wasserflöhe oder Fische	100	Akute Toxizität für 3 trophische Ebenen – Vertreter der empfindlichsten Arten enthalten	10
Chronische Toxizität für 2 trophische Ebenen	50		
Chronische Toxizität für 3 trophische Ebenen	10		

Für die Herleitung des AQK wird der tiefste EC50 der empfindlichsten trophischen Ebene durch einen AF von 100 geteilt. Wenn davon ausgegangen werden kann, dass ein Vertreter, der für die Substanz empfindlichsten Arten im Datensatz enthalten ist, kann der AF auf 10 reduziert werden (Tabelle 3). Dies ist der Fall, wenn der Wirkmechanismus bekannt ist (z.B. wenn bei einem Insektizid auch Daten zur Toxizität gegenüber Insekten vorhanden sind), oder wenn gezeigt werden kann, dass die Substanz eine unspezifische Toxizität hat und alle trophischen Ebenen daher eine ähnliche Empfindlichkeit aufweisen.

Die SSD-Methode basiert auf der Annahme, dass die Empfindlichkeit aller Organismen im Ökosystem einer mathematischen Verteilung (z.B. der Normalverteilung entspricht). Wenn man genügend Ökotoxizitätsdaten für möglichst viele verschiedene taxonomische Gruppen hat kann man daher auf eine Konzentration schliessen, bei der nur ein vernachlässigbar kleiner Anteil (5%) aller Organismen im Ökosystem einem Risiko ausgesetzt wäre. Diese Konzentration wird HC05 genannt („Hazardous Concentration for 5% of the species“). Je nach Güte der SSD (z.B. Anzahl der Datenpunkte, statistischer Vertrauensintervall für den HC05) wird auch bei der SSD-Methode noch ein AF verwendet um die Unsicherheit zu kompensieren. Für das CQK können AF von 5 bis 1 gewählt werden und für das AQK beträgt der AF 10 und kann in begründeten Fällen erniedrigt werden. Da aber die SSD zur Herleitung des AQK im Gegensatz zur SSD für das CQK nicht auf NOECs sondern auf EC50 Werten beruht (Konzentrationen, bei denen 50% der Testpopulation das Wachstum eingestellt haben (Pflanzen) oder getötet wurden (Fische)), sollte der verwendete AF für das AQK nicht kleiner als 5 sein.

Die Herleitung von Qualitätskriterien basierend auf Ergebnissen von Mikro- oder Mesokosmentests basiert auf der Annahme, dass in diesen Tests das Ökosystem im kleinen nachgebaut werden kann und so die Effekte der Substanz im Ökosystem simuliert werden können. Mikro- und Mesokosmentests werden hauptsächlich für die Pflanzenschutzmittelzulassung durchgeführt. Dabei werden meist bestimmte Szenarien der Pflanzenschutzmittelapplikation simuliert. Daher sind nicht alle Mikro- und Mesokosmenstudien für die Qualitätskriterienherleitung relevant. Für das CQK muss gewährleistet sein, dass die Testdauer (i) lang genug ist um chronische Effekte beobachten zu können und dass (ii) die Testkonzentration während der Testdauer konstant gehalten wurde. Wenn dies nicht der Fall ist, weil

der Versuch z.B. darauf ausgerichtet war eine Erholung zu beobachten, kann die Studie aber eventuell für die Herleitung eines AQK berücksichtigt werden. Für die Qualitätskriterienherleitung werden die NOECs verwendet. Das heisst die höchste getestete Konzentration, bei der während des gesamten Testzeitraums keine signifikanten Effekte beobachtet wurden. Für die Berücksichtigung der Unsicherheit durch AF gibt es keine genaue Anleitung, die Wahl eines AF basiert daher auf Expertenentscheidungen.

Anders als bei der Pflanzenschutzmittelzulassung werden die drei oben vorgestellten Methoden nicht in einem gestuften Verfahren durchgeführt, sondern es werden nach Möglichkeit Qualitätskriterien nach allen drei Methoden hergeleitet. Am Ende wird aus den vorliegenden Qualitätskriterien das Finale, in Abwägung aller vorliegenden Daten, festgelegt.

Die oben erwähnten Pulsbelastungen können zurzeit noch nicht exakt in der retrospektiven aquatischen Risikobewertung berücksichtigt werden. Erste Ansätze dazu wurden aber von Ashauer und Brown (2013) diskutiert. Auch im neuen „Aquatic Guidance Document“ der EFSA für die prospektive Risikobewertung unter der Pflanzenschutzmittelzulassung finden sich Ansätze (EFSA, 2013).

Im Folgenden werden noch Methoden zur Beurteilung der Auswirkung von Mikroverunreinigungen auf Gewässerorganismen beschrieben, die ergänzend zur oben beschriebenen Beurteilung mittels chemischen Monitorings und Qualitätskriterien eingesetzt werden können, jedoch nicht Gegenstand des vorgeschlagenen Beurteilungskonzeptes sind.

2.5.2 Ergänzende Beurteilung der Gewässerqualität mittels biologischer Methoden

Ergänzend zur Beurteilung der Gewässerqualität mittels chemischen Monitorings und QK haben sich in den letzten Jahren auch mechanistische Biotests mit Gewässerproben bewährt (Abbildung 11, „Umweltproben“). Mit ihnen kann man auch die Wirkungen von Substanzen erfassen, die entweder nicht analysiert wurden, oder deren Bestimmungsgrenze oberhalb der Konzentration liegt, bei der bereits Effekte im Ökosystem auftreten können. Ein weiterer Vorteil ist, dass sie auch die Mischungseffekte von Substanzen mit demselben Wirkmechanismus erfassen können. Ein solches Testsystem ist zum Beispiel der Yeast Estrogen Screen (YES) (Routledge et al., 1996), mit dem Umweltproben auf östrogene Effekte hin untersucht werden können. Aber auch der kombinierte Algentest, mit dem die Photosynthesehemmung von Umweltproben untersucht werden kann, hat sich in diesem Zusammenhang als nützlich erwiesen (Schreiber et al. 2007, Escher et al. 2008).

Auch *in situ*-Biotests können Aufschluss über die Belastung eines Gewässers mit Mikroverunreinigungen geben (Abbildung 11). In der Schweiz wurden schon in einigen Studien Bachflohkrebse für ein *in situ*-Monitoring verwendet (z.B. Fässler et al., 2013). Bachflohkrebse reagieren besonders empfindlich auf bestimmte Insektizide (Pyrethroide), für die zum Teil die chemische Bestimmungsgrenze unterhalb ihrer Wirkschwelle liegt (z.B. Cypermethrin, Deanovic et al., 2013). Somit kann die ergänzende Verwendung eines *in situ* Tests bei bestimmten Fragestellungen eine Lücke im chemischen Monitoring füllen. Allerdings sollten die Ergebnisse aus *in situ* Tests stets vor dem Hintergrund der anderen Monitoringergebnisse interpretiert werden (Connon et al., 2012).

Neben der Analyse von Gewässerproben kann auch noch die Zusammensetzung der Artengemeinschaften in Gewässern untersucht werden („Einheimische Organismen“). Dabei werden verschiedene Indizes bestimmt, die darauf basieren, dass empfindliche Arten beim Auftreten einer Belastung durch weniger empfindliche Arten ersetzt werden. Gebräuchliche Indizes sind zum Beispiel der Makrophytenindex (Melzer, 1999) oder der SPEAR Index (SPECies At Risk) für Makroinvertebraten (Liess et al., 2008.). Diese Indizes reagieren jedoch nicht alleine auf Mikroverunreinigungen, sondern auch auf andere Faktoren, wie z.B. Gewässermorphologie und Nährstoffe (Connon et al., 2012).

2.6 Fazit zu diffusen Einträgen von Mikroverunreinigungen

Zusammenfassend kann zur Belastungssituation durch Mikroverunreinigungen aus diffusen Einträgen in Schweizer Oberflächengewässer Folgendes gesagt werden:

- Die Einzugsgebiete der meisten Gewässer in der tiefer liegenden Schweiz beinhalten sowohl urbane als auch landwirtschaftliche Quellen. Somit muss in den allermeisten Gewässern mit einem breiten Stoffspektrum aus diffusen Quellen gerechnet werden.
- Die wichtigsten diffus relevanten Stoffe sind jene, die per se biologisch aktiv sind: Pflanzenschutzmittel, Biozide, Arzneimittel und Schwermetalle. Dies sind zusammen schon mehr als 3'000 Stoffe.
- Kleine und mittlere Gewässer der Schweiz werden oft mehrmals pro Jahr durch sehr hohe Konzentrationsspitzen, welche durch diffuse Einträge verursacht werden, belastet (z.B. $>1 \mu\text{g/l}$ für verschiedene Pflanzenschutzmittel). Zudem werden bei verschiedensten Stoffen die chronischen Qualitätskriterien und teilweise gar akute Qualitätskriterien überschritten.
- Obwohl in den kleinen Gewässern, welche rund 66% des Gewässernetzes in den tiefer liegenden Gebieten der Schweiz ausmachen, die höchsten Konzentrationsspitzen auftreten, sind sie in den bisherigen Untersuchungen eher untervertreten.
- Diffus eingetragene Stoffe findet man auch in grossen Gewässern. Die Konzentrationen sind aber niedriger als in kleinen Gewässern, dafür sind die Frachten höher.
- Die Einträge und auch Konzentrationsniveaus sind während Regenereignissen besonders hoch, da viele der diffus eingetragenen Stoffe durch Regenereignisse erst mobilisiert und transportiert werden.
- Die Art der Probenahme spielt eine wichtige Rolle bei der Erfassung der Belastung durch diffuse Einträge. So unterschätzt man bei der Analyse von Stichproben in kleinen und mittleren Gewässern die tatsächlich vorkommenden Konzentrationen meist massiv.
- Die Konzentrationen in Mischproben liegen ebenfalls deutlich unterhalb der Maximalkonzentrationen. In den meisten Fällen liegen sie aber oberhalb der in Stichproben gemessenen Werte und haben den Vorteil, dass sie die Konzentration ermitteln, der das Gewässer über eine gewisse Zeit ausgesetzt ist.
- Maximalkonzentrationen lassen sich am ehesten durch hoch aufgelöste Probenahmestrategien während Regenereignissen ermitteln. Diese sind aber mit einem enormen Zeit und Arbeitsaufwand verbunden.
- Die Gewässerorganismen werden sowohl durch die wiederholten Konzentrationsspitzen als auch durch Stoffgemische negativ beeinträchtigt.
- Eine vollständige Erfassung der ökotoxikologischen Wirkungen von Mikroverunreinigungen aus diffusen Quellen ist meist nicht möglich. Die Einzelstoff Beurteilung mittels chronischer und akuter Qualitätskriterien (CQK, AQK) ist ein pragmatischer und üblicher Ansatz. Zusätzlich können Biotestes und biologische Erhebungen Aufschluss über biologische Auswirkungen von Chemikaliengemischen geben.

3 Stoffauswahl: Schweizspezifische Mikroverunreinigungen aus diffusen Einträgen

3.1 Zielsetzung für die Stoffauswahl

Die Beurteilung der Gewässerqualität in Bezug auf Mikroverunreinigungen aus diffusen Einträgen kann einerseits im Rahmen von Routineuntersuchungen (Monitoring) durchgeführt werden, andererseits kann auch auf ausgewählte Gewässerabschnitte und Fragestellungen fokussiert werden (im Folgenden Spezialbeobachtungen genannt).

Je nach Ziel einer Untersuchung, Monitoring oder Spezialbeobachtung, kann eine andere Stoffauswahl angemessen sein. Das primäre Ziel dieser Arbeit ist es, schweizweit gewässerrelevante Mikroverunreinigungen für ein Monitoring der Wasserphase zu bestimmen. Mit dem Ziel, dass an möglichst vielen Standorten die gleichen Stoffe gemessen werden können und die Untersuchungen somit vergleichbar sind. Wie die Landnutzungsanalysen und auch Untersuchungen in 5 mittleren Einzugsgebieten gezeigt haben, muss in den allermeisten Gebieten mit einem relativ breiten Stoffspektrum gerechnet werden. Viele Stoffe werden auch an mehreren Standorten gefunden (Kapitel 2, Strahm et al., 2013, NAWA SPEZ, 2012, Wittmer et al., 2014). Da aber die grössten Konzentrationsspitzen in kleinen und sehr kleinen Gewässern vorkommen und diese je nach Einzugsgebiet stark von der lokalen Landnutzung beeinflusst werden (Kapitel 2, Gälli et al., in preparation), sind im Anhang E ergänzende Listen für Spezialbeobachtungen (z.B. Obstanbau) aufgeführt.

Folgende Anforderungen werden an die Auswahl für schweizweit gewässerrelevante Stoffe gestellt:

- Die ausgewählten Stoffe vertreten die schweizweit **wichtigsten Quellen**.
- Die ausgewählten Stoffe werden in **ökotoxikologisch** relevanten Konzentrationen und/oder
- in **hohen Konzentrationen**/ Frachten gemessen oder erwartet.

Weitere ergänzende Bedingungen sind:

- Die Auswahl umfasst circa 40 Stoffe, die im Idealfall mit ein bis zwei analytischen Methoden messbar sind.
- Bereits bestehende Messungen der Kantone von einzelnen Stoffen werden berücksichtigt, um die Entwicklung verschiedener Stoffe auch über längere Zeiträume beobachten zu können.
- Die Stoffauswahl ist nur auf die Wasserphase fokussiert, da es bis heute in der Schweiz noch wenig etablierte Methoden zur Analyse von organischen Mikroverunreinigungen in Sedimenten gibt.

Bei der Stoffauswahl ist das Ziel, relevante Stellvertreter für die wichtigsten Quellen von diffusen Einträgen (z.B. Landwirtschaft, Siedlung) und deren Stoffgruppen (z.B. Pflanzenschutzmittel, Biozide) zu definieren. Es besteht nicht der Anspruch, alle relevanten Stoffe zu identifizieren. Für die ausgewählten Stoffe werden wirkungsbasierte ökotoxikologische Qualitätskriterien vorgeschlagen (www.oekotoxzentrum.ch, Tabelle 18).

In der EU wurden im Rahmen der WRRL 45 prioritäre Wirkstoffe definiert (2000/60/EG_1, 2011, 2013/39/EU, 2013), für die auch Qualitätskriterien hergeleitet wurden (siehe Anhang B). Weil ein grosser Teil dieser Stoffe in der EU und in der Schweiz gar nicht mehr eingesetzt wird, macht es wenig Sinn, die Liste der prioritären Wirkstoffe als schweizspezifische Auswahl direkt zu übernehmen. Es wurde aber ein Abgleich mit der Liste der prioritären Wirkstoffe der EU gemacht. In der WRRL ist neben den prioritären Stoffen die Rede von der „*Verschmutzung durch sonstige Stoffe, bei denen festgestellt wurde, dass sie in signifikanten Mengen in den Wasserkörper eingeleitet werden*“ (2000/60/EG, 2000). Diese „*sonstigen Stoffe*“ werden auch als einzugsgebietsspezifische Stoffe oder in diesem Fall als schweizspezifische Stoffe bezeichnet. Wie aber schon im Kapitel 1.3.4 erwähnt, ist die Schweiz nicht an die Bestimmung der WRRL gebunden und somit auch nicht an die prioritären Stoffe oder an die Identifizierung von einzugsgebietsspezifischen Stoffen.

3.2 Übersicht zum Vorgehen bei der Stoffauswahl

Die Auswahl der Wirkstoffe erfolgte in einem vierstufigen Vorgehen:

- 1) Definition der wichtigsten Quellen und daraus werden die wichtigsten Stoffgruppen abgeleitet.
- 2) Wo es die Datengrundlage zum Umweltverhalten und zu den Verbrauchsmengen zulies, wurden die Stoffgruppen einem Kategorisierungsverfahren unterzogen und als gewässerrelevant oder nicht gewässerrelevant eingestuft.
- 3) Aus den als gewässerrelevant charakterisierten Kategorien und den nicht-kategorisierten Stoffgruppen wurde anhand verschiedener Kriterien die endgültige Auswahl erstellt.
- 4) Die Stoffauswahl wurde mit einer Arbeitsgruppe aus Interessenvertretern der Kantone, Industrie und Bundesbehörden abgesprochen und verabschiedet.

Die einzelnen Schritte werden in den Kapiteln 3.3 und 3.4 detailliert beschrieben, Abbildung 13 gibt einen Überblick über das mehrstufige Auswahlverfahren für schweizspezifische Mikroverunreinigungen.

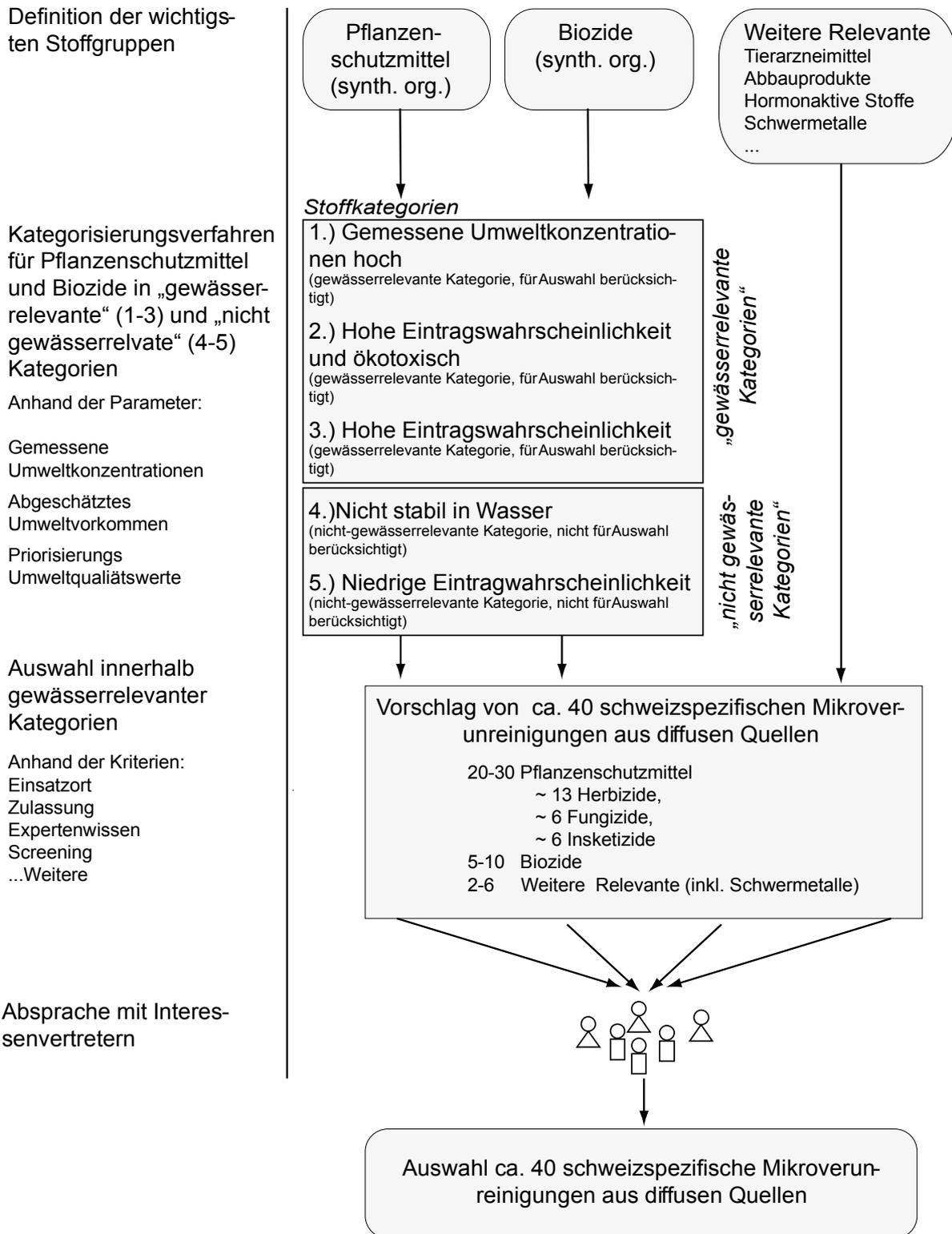


Abbildung 13 Überblick zum mehrstufigen Auswahlverfahren für schweizspezifische Mikroverunreinigungen aus diffusen Einträgen. Für Details siehe Kapitel 3.3 und 3.4.

3.3 Definition der wichtigsten Stoffgruppen

Die Definition der wichtigsten Quellen und Stoffgruppen wurde in Kapitel 2.1 bereits beschrieben und stützt sich unter anderem auch auf dem Situationsanalysebericht zu diffusen Einträgen von Mikroverunreinigungen (Gälli et al., in preparation). Als wichtigste Stoffgruppen für diffuse Einträge wurden die Pflanzenschutzmittel, die Biozide und Schwermetalle identifiziert. Basierend darauf und in Absprache mit Interessensvertretern wurde die folgende Verteilung der circa 40 schweizspezifischen Stoffe aus diffusen Einträgen vorgeschlagen:

- Pflanzenschutzmittel (25-30 Stoffe, davon etwa die Hälfte Herbizide und je ein Viertel Insektizide und Fungizide)
- Biozide (5-10 Stoffe)
- Weitere relevante (2-5 Stoffe - Tierarzneimittel, Hormonaktive Stoffe, Schwermetalle oder Abbauprodukte)

Für die zwei wichtigsten Stoffgruppen, Pflanzenschutzmittel und Biozide, sind für die meisten Stoffe Daten und Informationen zum Umweltverhalten und zum Teil auch Verbrauchsmengen vorhanden. Deshalb wurde für diese zwei Stoffgruppen ein spezielles Kategorisierungsverfahren entwickelt und angewendet, um so die Stoffauswahl zu erleichtern. Das Kategorisierungsverfahren und die Auswahl für Pflanzenschutzmittel und Biozide werden im nachfolgenden Kapitel 3.4 erläutert.

Für die weiteren relevanten Stoffgruppen (z.B. Tierarzneimittel) und auch die Schwermetalle konnte kein Kategorisierungsverfahren durchgeführt werden, da ungenügend Daten zur Verfügung standen. Die weiteren Stoffe wurden aufgrund von Literaturrecherchen und Expertenwissen ausgewählt. Die Auswahl und die Begründungen dazu sind im Kapitel 3.5 beschrieben.

3.4 Methode: Kategorisierung und Auswahl von Pflanzenschutzmitteln und Bioziden

3.4.1 Übersicht über das Kategorisierungsverfahren

Ziel der Kategorisierung war es, die Pflanzenschutzmittel- und Biozidwirkstoffe nach ihrer Gewässerrelevanz einzuordnen. Die Stoffe wurden in die Kategorien gewässerrelevante und nicht-gewässerrelevante eingeteilt. Die Stoffe, die in gewässerrelevante Kategorien fielen, wurden für das weitere Auswahlverfahren berücksichtigt. Gewässerrelevante Stoffe haben entweder im Vergleich zu ökotoxikologischen Umweltqualitätswerten⁶ oder der numerischen Anforderung der Gewässerschutzverordnung von 0.1 µg/l eine hohe gemessene Umweltkonzentration oder haben aufgrund von Abschätzungen ein hohes Umweltvorkommen. Stoffe mit einem hohen

⁶ Es ist hier von Umweltqualitätswerten die Rede, da diese auf einer anderen Berechnungsmethode und Datengrundlag beruhen als die Umweltqualitätskriterien (sieh auch Anhang B)

Umweltvorkommen wurden in solche mit höheren und tieferen ökotoxikologischen Auswirkungen unterteilt.

Alle Stoffe in den nicht-gewässerrelevanten Kategorien wurden dagegen für eine weitere Betrachtung ausgeschlossen. Das sind jene Stoffe, die entweder im Wasser schnell abgebaut werden oder deren Umweltvorkommen als tief abgeschätzt wird.

Dies ergab die folgenden fünf Stoffkategorien (siehe auch Abbildung 14).

Gewässerrelevante Kategorien

- Gemessene Umweltkonzentration hoch
- Ökotoxisch und hohe Eintragswahrscheinlichkeit
- Nur hohe Eintragswahrscheinlichkeit

Nicht Gewässerrelevante Kategorien

- Niedrige Eintragswahrscheinlichkeit
- Nicht stabil in Wasser

Um die Stoffe in diese Kategorien zu unterteilen, wurden die drei Parameter i) gemessene Umweltkonzentration, ii) abgeschätztes Umweltvorkommen (Umweltverhalten plus Anwendungsmengen) und iii) Umweltqualitätswerte herangezogen. Im besten Fall waren alle drei Grössen bekannt. Dies ist bei den meisten Pflanzenschutzmitteln der Fall; bei den Bioziden hingegen fehlen grundsätzlich die Anwendungsmengen, wobei einzelne Abschätzungen vorhanden sind. Zudem fehlen bei den Bioziden zum Teil auch Angaben zu deren Umweltverhalten.

Kandidatenstoffe zur Auswahl der Pflanzenschutzmittel waren alle synthetisch organischen Wirkstoffe, die in den Jahren 2008-2010 mindestens in einem Jahr verkauft wurden (n= 245). Dies sind 63% der in dieser Zeitspanne verkauften Pflanzenschutzmittel. Die restlichen nicht betrachteten Wirkstoffe sind anorganische oder biologische Wirkstoffe. Bei den Bioziden wurden alle synthetisch organischen Wirkstoffe betrachtet, welche in der Schweiz im Jahr 2012 in mindestens einem Produkt zugelassen waren (n=174). Dies sind 60 % aller in mindestens einem Produkt zugelassenen Wirkstoffe.

Um alle zu verwendenden Daten konsistent zu verknüpfen, wurden sie in eine Datenbank integriert (Daten zu: Zulassung, Verbrauchsmengen, Einsatzort, Umweltverhalten, Toxizität, Messwerten). Damit die Stoffauswahl auch in Zukunft schnell aktualisiert werden kann, wurde das im Folgenden vorgestellte Kategorisierungsverfahren für Pflanzenschutzmittel und Biozide ebenfalls in der Datenbank implementiert. Ein Überblick über die Datenbank befindet sich im Anhang D.

Im Folgenden werden die drei verwendeten Parameter (Kapitel 3.4.2) und anschliessend der Ablauf der Kategorisierung (Kapitel 3.4.3) im Detail erklärt.

3.4.2 Parameter zur Kategorisierung

Gemessene Umweltkonzentrationen (MEC)

Seit mehr als zehn Jahren werden in der Schweiz von verschiedenen Kantonen, der Rheinüberwachungsstation (RÜS) und der Cipel (Cipel, 2012) regelmässig Mikroverunreinigungen in den Oberflächengewässern gemessen (siehe auch Kapitel 2.3.1). Diese wurden hier verwendet, um die gemessene Umweltkonzentration (measured environmental concentration = MEC) zu berechnen. Es wurden alle Daten ab dem Jahr 2000 verwendet.

Als Mass für die gemessenen Umweltkonzentrationen wurden die 95% Perzentile aller Messwerte (MEC_{95}) eines Stoffs verwendet. Es wurde jedoch nur für jene Stoffe ein MEC_{95} berechnet, für welche repräsentative Messwerte vorlagen. Als Stoffe mit einem schweizweit repräsentativen MEC_{95} bezeichnet und somit verwendet, wurden jene, welche in mindestens drei Studien gemessen wurden und für welche mindestens 100 Messwerte existierten. Erhöhte Konzentrationen, die gemäss Experten aus Industrieleitungen stammen, wurden nicht berücksichtigt.

Die meisten Daten in dieser Datenbank stammen aus mittleren und grossen Fließgewässern. In kleinen Fließgewässern werden tendenziell höhere Konzentrationen gemessen als in grösseren (Munz et al., 2012). Die separate Auswertung der kleinen Gewässer wurde nur als Zusatzinformation verwendet, da Stoffe bestimmt werden sollen, die schweizweit relevant sind, also auch in mittleren und grossen Gewässern in hohen Konzentrationen gefunden werden.

Der MEC_{95} Wert aller Messdaten eines Stoffes eignet sich für das Kategorisierungsverfahren, aber nicht für die Beurteilung von Gewässerkonzentrationen, dazu müssen weitere Aspekte wie die Beurteilung pro Fließgewässer berücksichtigt werden.

Abgeschätztes Umweltvorkommen

Aufgrund der unterschiedlichen Datenbasis musste das Umweltvorkommen für Pflanzenschutzmittel und Biozide auf zwei verschiedene Arten abgeschätzt werden, die hier beschrieben sind:

Pflanzenschutzmittel:

Die Wahrscheinlichkeit mit der ein Wirkstoff mittels Oberflächen- oder Drainagenabfluss in die Gewässer eingetragen wird, hängt vor allem von der absoluten ausgebrachten Menge (M_{tot}), von seiner Verteilung zwischen der Wasserphase und organischem Material (K_{oc}) und der Halbwertszeit im Boden ($DT_{50\text{ Boden}}$) ab. Basierend auf diesen Grössen wurde ein stoffspezifischer Eintragsindikator (EI) für die Schweiz berechnet (für detaillierte Angaben zur Methode siehe Anhang C).

Um die Stoffe in die Kategorien mit einer hohen und einer niedrigen Eintragswahrscheinlichkeit zu unterteilen, wurde basierend auf einem Vergleich mit Messdaten ein Schwellenwert für den Eintragsindikator definiert. Für Herbizide und Fungizide ist der EI Schwellenwert > 50 und für Insektizide > 1 . Der Schwellenwert wurde für Insektizide niedriger gewählt, einerseits weil kleinere Mengen an Insektiziden verkauft werden als von Herbiziden und Fungiziden und andererseits können sich Insektizide aber schon in ausgesprochen tiefen Konzentrationen negativ auf aquatische Organismen

auswirken und können somit trotz relativ geringem Eintrag oberirdische Gewässer beeinträchtigen und sollten deshalb berücksichtigt werden.

Nebst dem Eintrag muss zusätzlich berücksichtigt werden, dass gewisse Stoffe im Gewässer eine kurze Halbwertszeit haben. Stoffe, die eine Halbwertszeit von weniger als einem Tag haben (DT_{50} Wasser < 1 d), können in der Regel im Gewässer nicht nachgewiesen werden (Singer H., Eawag, pers. Kommunikation). Solche Wirkstoffe, wie zum Beispiel Dazomet oder Folpet, werden deshalb nicht weiter betrachtet.

Die zur Berechnung verwendeten Daten zum Umweltverhalten und zur Toxizität stammen alle aus der Footprintdatenbank⁷ (Footprint, 2012). Da keine Daten zur schweizweit ausgebrachten Pflanzenschutzmittelmenge existieren, wurden statt dieser Grösse die verkauften Wirkstoffmengen aus der Wirkstoffstatistik des BLW (BLW, 2010) verwendet. Dabei wurden nicht exakte Angaben sondern nur Bereiche (50-100 t etc.) verwendet.

Biozide:

Für Biozide gibt es in der Schweiz keine systematische Erfassung der Verkaufsmengen, wie es sie für die Pflanzenschutzmittel gibt. Für einige Biozide wurden die Verbrauchsmengen im Jahr 2007 in einem Projekt grob abgeschätzt (Friedli Partner et al., 2007) und für die diffus relevanten Anwendungen im Jahr 2012 detailliertere und neuere Abschätzungen getätigt (Burkhardt et al., 2013, Kupper, 2012). Dies sind die einzigen Verbrauchszahlen, die zur Verfügung stehen. Zudem waren nur für rund die Hälfte der Stoffe gemessene Daten zum Umweltverhalten einfach verfügbar (DT_{50} Wasser, $\log K_{ow}$, etc. aus Footprint). Des Weiteren ist noch relativ wenig bekannt über den Eintrag von der Quelle eines Biozids bis ins Gewässer. Es war deshalb nicht möglich, für die Biozide einen Eintragsindikator wie für die Pflanzenschutzmittel zu berechnen.

Anstelle des Eintragsindikators wurde die Eintragungswahrscheinlichkeit der Biozide nur aufgrund des $\log K_{ow}$ (Verteilungskoeffizient Oktanol-Wasser) beurteilt. Je grösser der $\log K_{ow}$, desto mehr sorbiert ein Stoff an organisches Material und desto unwahrscheinlicher ist es, dass er bis in Gewässer eingetragen wird und sich in der Wasserphase befindet. Wo vorhanden, wurden die $\log K_{ow}$ Werte aus der Footprintdatenbank verwendet und falls keine vorhanden waren, mit dem Programm Chemaxon (Chemaxon, 2012) abgeschätzt.

Wie bei den Pflanzenschutzmitteln werden Stoffe, die eine Halbwertszeit in Wasser von weniger als einem Tag aufweisen, in die Kategorie „Nicht stabil in Wasser“ eingeteilt. Für jene Stoffe, für die keine Halbwertszeiten in der Footprintdatenbank vorhanden waren, wurden keine berechneten Hydrolyse-Halbwertszeiten verwendet, da diese zu wenig belastbar sind (Fenner K., Eawag, persönliche Kommunikation). Um aber jene Stoffe, die offensichtlich eine kurze Halbwertszeit haben, wie zum Beispiel Ethanol, ebenfalls auszuschliessen, wurde Expertenwissen hinzugezogen.

⁷ Diese Informationen sind online verfügbar: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/index.htm>

Priorisierungs-Umweltqualitätswerte (prioUQW):

Für die Pflanzenschutzmittel und einige Biozide standen in der Footprintdatenbank (Footprint, 2012) genügend Daten zu Effektkonzentrationen zur Verfügung, um einen groben Priorisierungs-Umweltqualitätswert (prioUQW) zu berechnen (siehe Anhang B für Details). Falls die Datengrundlage gering war, wurde für die Berechnung des prioUQW weniger hohe Sicherheitsfaktoren, als bei der Berechnung von Umweltqualitätskriterien (QK) üblich berücksichtigt. Der Grund dafür war, dass man vermeiden wollte, dass ein Stoff nur aufgrund mangelnder Datenlage als toxisch eingestuft wurde und somit in die Auswahl gekommen wäre. Der prioUQW eignet sich deshalb nur für das Priorisierungsverfahren nicht aber für die Beurteilung von Gewässerkonzentrationen; dazu muss das Verfahren zur Herleitung der EQS (oder zu Deutsch Umweltqualitätskriterien, UQ) nach der WRRL angewendet werden (siehe Anhang B für Details). Als Schwellenwert, ob ein Stoff als toxisch gilt, wurde der numerische Anforderungswert von 0.1 µg/l festgelegt. Für Biozide, bei denen keine Daten in der Footprintdatenbank vorhanden waren, wurden jene aus der Produktzulassung verwendet.

3.4.3 Ablauf der Kategorisierung

Abbildung 14 gibt einen Überblick über das Vorgehen der Kategorisierung. In einem ersten Schritt wurden alle Stoffe mit einem repräsentativen Messwert (MEC₉₅) selektiert. Falls der MEC₉₅ dieser Stoffe höher war als der grob abgeschätzte prioUQW oder 0.1µg/l, wurde der Stoff in die Kategorie „Gemessene Umweltkonzentration hoch“ eingestuft. Falls die Konzentration niedriger war oder falls gar kein repräsentativer Messwert existierte, wurde das Umweltvorkommen abgeschätzt (Pflanzenschutzmittel: anhand Eintragsindikator; Biozide: anhand logKow). Falls das Umweltvorkommen als tief abgeschätzt wurde, wurden die Stoffe in die Kategorie „Niedrige Eintragswahrscheinlichkeit“ eingeteilt. Falls es hoch war, wurde noch überprüft, ob die Stoffe im Gewässer stabil sind. Wenn ja, wurden schlussendlich die übrig bleibenden, stabilen Stoffe mit einer hohen Eintragswahrscheinlichkeit in eher ökotoxisch (tiefer prioUQW, < 0.1 µg/l) und weniger ökotoxisch (hoher prioUQW, > 0.1 µg/l) unterteilt. Die Kategorien „Nicht stabil im Wasser“ und „niedrige Eintragswahrscheinlichkeit“ wurden als nicht gewässerrelevant beurteilt und die Stoffe dieser Kategorien, mit einigen wenigen Ausnahmen, nicht für die weitere Stoffauswahl berücksichtigt.

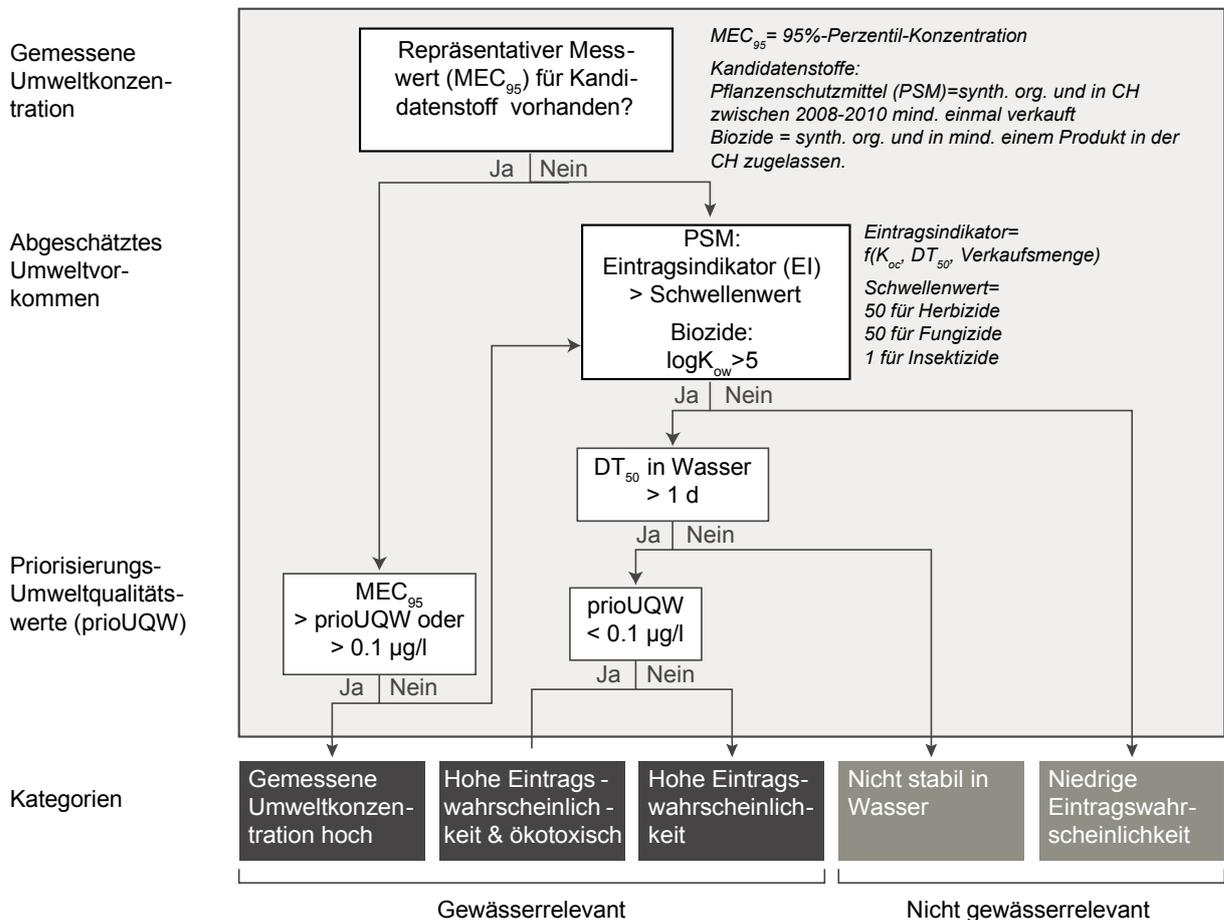


Abbildung 14 Kategorisierungsverfahren für Kandidatenstoffe der Pflanzenschutzmittel und Biozide anhand der drei Parameter i) gemessene Umweltkonzentrationen ii) abgeschätztes Umweltvorkommen und iii) Umweltqualitätswerte.

3.4.4 Auswahl innerhalb gewässerrelevanter Kategorien

Die Auswahl aus den gewässerrelevanten Kategorien wurde nach folgendem Schema durchgeführt:

1. Höchste Priorität hatten Stoffe aus der Kategorie „Gemessene Umweltkonzentration hoch“, zweithöchste solche aus der Kategorie „Hohe Eintragswahrscheinlichkeit und toxisch“ und dritthöchste solche aus der Kategorie „Hohe Eintragswahrscheinlichkeit“.
2. Innerhalb der Kategorien wurden die Stoffe nach dem Eintragsindikator (Pflanzenschutzmittel) oder dem $\log K_{ow}$ (Biozide) sortiert.
3. Entsprechend dieser Sortierung wurden ein bis zwei Stellvertreter pro Anwendung (z.B. Rebbau, Materialschutz) ausgewählt, sowie zwei bis drei Stoffe, die vielfältig eingesetzt werden. Es wurden wenn möglich alle wichtigen Anwendungen berücksichtigt, sowie die Anzahl der ausgewählten Stoffe auf die zuvor beschlossene Anzahl pro Stoffgruppe limitiert (Herbizide ~13, Fungizide ~6, Insektizide ~6, Biozide ~5-10). Einige der Pflanzenschutzmittel und Biozide sind

bereits in der Stoffauswahl für Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser enthalten (Götz et al., 2010). Für das Stellvertreter-Kriterium (für jede Anwendung ein Stellvertreter) wurden diese berücksichtigt.

Nebst der oben erwähnten Priorisierung wurden am Schluss die im Folgenden aufgeführten „weicheren Kriterien“ berücksichtigt:

- Aktuell zugelassene Stoffe
- Prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL, 2000/60/EG, 2000)
- Möglichst verschiedene chemische Gruppen (z.B. Triazine, Pyrethroide)
- Analytisch messbare/nachweisbare Stoffe
- Erfahrungen und Meinungen von Experten
- Stabilität in einer Wochenmischprobe (DT_{50} Hydrolyse < 7 d)
- Auch Stoffe mit hohem Driftrisiko (Appliziert auf Obst und Reben und/oder Anzahl Applikationen hoch)

Für die Auswahl der Biozide wurden zusätzlich:

- die wenigen ermittelten Verwendungsmengen pro Wirkstoff (Friedli Partner et al., 2007, Burkhardt et al., 2013, Kupper, 2012) und
- die Anzahl der zugelassenen Produkte pro Wirkstoff, sowie die
- Stoffe, die in diffus relevanten Anwendungen zugelassen sind, berücksichtigt.

3.4.5 Erfolgskontrolle anhand des NAWA SPEZ-Pestizidscreenings

Ob die erstellte Stoffauswahl der Pflanzenschutzmittel und Biozide auch wirklich greift, wurde in der Realität geprüft. Im Rahmen der NAWA SPEZ-Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit kantonalen Gewässerfachstellen, Eawag und BAFU fünf ausgewählte Standorte im Schweizer Mittelland untersucht. NAWA ist die nationale Beobachtung der Oberflächengewässer-Qualität (BAFU, 2013) und im Rahmen von NAWA SPEZ werden Spezialuntersuchungen durchgeführt. Alle Standorte waren mittlere Gewässer mit relativ hohen Anteilen an Siedlungsflächen und landwirtschaftlichem Kulturland. Zwischen März und Juli 2012 wurden zweiwöchige Mischproben entnommen und auf möglichst alle zugelassenen Pflanzenschutzmittel und die meisten Biozide hin untersucht (Moschet et al., 2014a, NAWA SPEZ, 2012, Wittmer et al., 2014). In einer zusätzlichen Untersuchung wurden Passivsammler (Membran-Passivsammler) an denselben fünf Standorten ausgesetzt und auf besonders polare Stoffe untersucht, welche in den klassischen Wasserproben nicht nachweisbar sind (Moschet et al. 2014a).

Im Sinne einer Erfolgskontrolle zeigt ein Vergleich dieser Messungen mit der Stoffauswahl welche Stoffe a) ausgewählt wurden und auch nachgewiesen wurden, b) ausgewählt, aber nicht nachgewiesen und c) nicht ausgewählt, aber oft nachgewiesen wurden. Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde die Stoffauswahl angepasst.

3.5 Resultate: Auswahl schweizspezifischer Mikroverunreinigungen

3.5.1 Pflanzenschutzmittel

3.5.1.1 Insektizide (Pflanzenschutzmittel)

Als gewässerrelevant eingestuft wurden trotz des im Vergleich zu den Herbiziden und Fungiziden niedrigeren Schwellenwertes nur 15 der total 52 als Kandidatenstoffe identifizierten Insektizide (Tabelle 4). Davon fielen zwei in die Kategorie „MEC₉₅ hoch“, sechs in die Kategorie „EI hoch und ökotoxisch“ und sieben in die Kategorie „EI hoch“.

Tabelle 4 Übersicht zur Kategorisierung von Pflanzenschutzmitteln - Insektizide (detaillierte Übersicht inkl. Stoffe und Stoffeigenschaften Anhang A Tabelle A1).

Insektizid (Pflanzenschutzmittel) Kandidatenstoffe 52 (35) (verkauft 2008-2010 und synth.org)				
Gewässerrelevant 15 (12)			Nicht gew.-rel. 37 (23)	
MEC ₉₅ hoch	EI hoch & ökotoxisch	EI hoch	EI tief	DT ₅₀ tief
2 (2)	6 (4)	7 (6)	34 (22)	3 (1)

() In Klammern steht die Anzahl 2012 noch zugelassener Stoffe

EI = Eintragsindikator

DT₅₀ = Halbwertszeit im Wasser

Aus den 15 gewässerrelevanten Kandidatenstoffen wurden, wie im Kapitel 3.4.4 beschrieben, die Stoffe unter Berücksichtigung verschiedener Kriterien ausgewählt. Eines der wichtigsten Kriterien war, dass ein Stellvertreter für die wichtigsten Anwendungen ausgewählt wird. Die Insektizid-intensivsten Kulturen sind Obst-, Gemüse- und Rapsanbau (Moschet, 2011, Spycher et al., 2013). Im Reb-, Kartoffel- und Feldbau (Weizen, Mais und Zuckerrüben) werden weniger Insektizide eingesetzt. Dafür ist im Feldbau oftmals das Saatgut gebeizt (z.B. Rüben, Mais; Moschet, 2011). Im Siedlungsbereich werden Insektizide auch als Pflanzenschutzmittel in Privatgärten angewendet. Zusätzlich sind insgesamt 17 der 52 verschiedenen Insektizide auch als Biozide zugelassen.

Es war schwierig, Stellvertreter zu finden, die nur in einer Kultur angewendet werden. Grund dafür war einerseits, dass die meisten Insektizide in verschiedenen Kulturen und oft nur in sehr geringen Mengen eingesetzt werden. Andererseits sind einige Insektizide analytisch schwierig zu messen. Es wurden insgesamt neun Insektizide zusätzlich zu den zwei, die bereits in der Auswahl organischer Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser sind, ausgewählt. Die ausgewählten Stoffe und der Grund für ihre Auswahl werden in Tabelle 5 beschrieben.

Tabelle 5 Ausgewählte Pflanzenschutzmittel: Insektizide (In der Tabelle aufgeführt sind nur jene Insektizide, die auch als Pflanzenschutzmittel ausgewählt wurden. Jene die nur als Biozid-Stellvertreter ausgewählt wurden, sind in Tabelle 11 aufgeführt).

Stoff Zulassung ¹ Wirkart	Cas-Nr. (Chemische Gruppe)	Kategorie - Auswahl Informationen zum Stoff	Stellvertreter ² für
Methoxyfenozid PSMV Insektizid	161050-58-4 (Diacylhydrazine)	„Gemessene Umweltkonzentration hoch“ Wird nur im Obst- und Rebbau angewendet. Hat einen für Insektizide hohen Eintragsindikator (52) und eine hohe MEC ₉₅ von 0.65 µg/l.	Obst/Reben
Imidacloprid PSMV, VBP, TAMV Insektizid	138261-41-3 (Neonicotinoid)	„Hohe Eintragswahrscheinlichkeit“ Praktisch 100% der Rüben in der Schweiz sind mit Imidacloprid gebeizt. Zusätzlich wird es in geringen Mengen auch im Obst und Gemüse angewendet. Es hat einen relativ hohen Eintragsindikator (120). Ist zudem als Flohmittel für Katzen und Hunde zugelassen.	Rüben (Beizmittel), Gemüse Biozid, Tierarzneimittel
Pirimicarb PSMV Insektizid	23103-98-2 (Carbamat)	„Hohe Eintragswahrscheinlichkeit und ökotoxisch“ Wird vielfältig als Lausmittel eingesetzt (Getreide, Obst, Reben, Rüben, Raps, Beeren), hat einen relativ niedrigen prioUQW (0.09 µg/l), einen hohen Eintragsindikator (64) und eine MEC ₉₅ von 0.01 µg/l	Verschiedene Kulturen
Thiamethoxam PSMV Insektizid	153719-23-4 (Neonicotinoid)	„Hohe Eintragswahrscheinlichkeit“ Hat einen hohen Eintragsindikator (500) und eine mittlere MEC ₉₅ von 0.03 µg/l. Wird für Getreide, Mais und Obst aber auch in Hausgärten (ca. 40% der gesamt Menge) angewendet.	Verschiedene Kulturen/Hausgärten
Chlorpyrifos & Chlorpyrifos- methyl PSMV Insektizid	2921-88-2 / 5598-13-0 (Organophosphat)	„Hohe Eintragswahrscheinlichkeit und ökotoxisch“ Chlorpyrifos und Chlorpyrifos-methyl haben einen niedrigen Eintragsindikator (2.7, 0.16) und einen prioUQW von ca. 0.002 µg/l. Chlorpyrifos wird vor allem in Spezialkulturen eingesetzt (Obst, Rüben, Beeren, Reben, Forst) und ist ein WRRL prioritärer Stoff. Die analytischen Bestimmungsgrenzen sind viel höher als der prioUQW. Dies macht eine Beurteilung schwierig.	Verschiedene Kulturen (vor allem Spezialkulturen)
Thiacloprid PSMV, VBP	111988-49-9 (Neonicotinoid)	„Niedrige Eintragswahrscheinlichkeit“ Wird in der Landwirtschaft vor allem im Obst und Raps eingesetzt. Die Einsatzmenge ist relativ niedrig (< 10t). Ist zusätzlich als Biozid zugelassen. Wurde aufgrund der häufigen Detektionen (33%) in den NAWA SPEZ-Untersuchungen ausgewählt.	Obst, Raps, Siedlung(?)
Cypermethrin PSMV, VBP Insektizid	52315-07-8 (Pyrethroid)	„Niedrige Eintragswahrscheinlichkeit“ Wurde trotz der niedrigen Eintragswahrscheinlichkeit ausgewählt, da es sehr toxisch ist. Wird vor allem im Raps und Forst eingesetzt. Ist zusätzlich als Biozid zugelassen und ist ein prioritärer Stoff der WRRL. Die analytischen Bestimmungsgrenzen (~30ng/l) sind viel höher als der prioUQW. Dies macht eine Beurteilung schwierig.	Raps (70%) Forst (30%)+ Holzschutzmittel + Schädlings- bekämpfungsmittel Siedlung
<i>Die folgenden Stoffe wurden bereits im Konzept für organische Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser ausgewählt (Götz et al., 2010).</i>			
Diazinon PSMV*, VBP*, TAMV Insektizid	333-41-5 (Organophosphat)	„Hohe Eintragswahrscheinlichkeit und ökotoxisch“ Diazinon ist heute als PSM und Biozid nicht mehr zugelassen. Wurde häufig im Obst-, Raps-, Rüben-, Beeren- und Rebanbau sowie im Hausgarten angewendet. Es war zudem als Biozid zugelassen und ist heute noch als Tierarzneimittel zugelassen (unter dem Namen Dympilat). Es wird in der Auswahl beibehalten für eine Erfolgskontrolle des Verbots.	Erfolgskontrolle (Nicht mehr zugelassener Stoff), Tierarzneimittel
Dimethoat PSMV Insektizid	60-51-5 (Organophosphat)	„Hohe Eintragswahrscheinlichkeit“ Hat einen hohen Eintragsindikator (130) und wird hauptsächlich im Gemüseanbau und daneben für Zierpflanzen und für Rüben angewendet	Gemüse (Rüben, Zierpflanzen)

¹ VBP = Biozidprodukteverordnung, PSVM= Pflanzenschutzmittelverordnung, TAMV = Tierarzneimittelverordnung, * 2013 nicht mehr zugelassen

² Auswertung zu Stellvertreter Stoffen basiert auf Daten der zentralen Auswertung der Agrarumweltindikatoren (ZA-AUI) (Agroscop ART, 2010) sowie auf Befragungen von Experten (Moschet, 2011)

In die Kategorie „Gemessene Umweltkonzentration hoch“ fiel nebst dem ausgewählten Methoxyfenozid auch Diflubenzuron. Beide Stoffe werden im Obstbau eingesetzt, wobei Methoxyfenozid zusätzlich im Rebbau angewendet wird (Moschet, 2011) und Diflubenzuron zusätzlich als Biozid zugelassen ist. Die erhöhten Messwerte von Diflubenzuron stammen alle aus der Fliessgewässerbeobachtung des Kantons Genf. Diflubenzuron wurde nicht ausgewählt, da es zusätzlich als Biozid zugelassen ist, und somit die Quelle nicht eindeutig zuweisbar ist und weil Diflubenzuron eine relative kurze Halbwertszeit im Wasser hat (DT_{50} Wasser = 3 d).

Alle in Tabelle 5 erwähnten Stoffe haben einen relativ tiefen abgeschätzten prioUQW von 0.004 bis maximal 1.8 µg/l. Bis auf Chlorpyrifos, Cypermethrin und Thialoprid würden alle auch den Schwellenwert von EI=50 der Herbizide und Fungizide erfüllen. Ausserdem gehören alle ausgewählten Stoffe bis auf Methoxyfenozid zu den 20 meistverkauften Insektiziden.

Unter den ausgewählten Stoffen sind drei aus der chemischen Gruppe der Neonicotinoide. Dies ist eine verhältnismässig neue Stoffgruppe, die laut Experten (z.B. Urs Müller, BBZ Arenenberg TG) in Zukunft häufiger angewendet werden wird, die aber aktuell auch aufgrund ihrer möglichen Bientoxizität in der Kritik steht. Zurzeit besteht eine Einschränkung der Bewilligung für Imidacloprid, Clothianidin und Thiamethoxam. Sie dürfen momentan in einigen Kulturen nicht als Saatgutbeizmittel verwendet werden (BLW, 2013).

Von den 52 Insektizid-Kandidatenstoffen sind heute im Jahr 2012 nur noch 36 zugelassen (Tabelle 4). Der Markt der Insektizide wird sich deshalb nach Ablauf der Ausverkaufsfristen in den nächsten Jahren noch weiter ändern. Die beschriebene Stoffauswahl zielt auf Stoffe, die in Zukunft gewässerrelevant sein werden. Von den nicht mehr zugelassen wurde aber zur Erfolgskontrolle Diazinon ausgewählt, welches heute nicht mehr zugelassen ist, aber in der Vergangenheit oft detektiert wurde.

Es fehlen Stoffe, die hauptsächlich im Raps-, Weizen-, Mais- oder Kartoffelanbau angewendet werden. Ein guter Stellvertreter für Raps wäre Etofenprox, dieser hat aber eine relativ kurze DT_{50} im Wasser von 5.6 d und wurde im NAWA SPEZ-Screening auch nicht gefunden. Spezifisch für Kartoffeln konnte kein Stellvertreter identifiziert werden. Für Mais könnte Methiocarb, ein Beizmittel, in Betracht gezogen werden. Methiocarb wurde aber weggelassen, da mit Imidacloprid bereits ein Beizmittel ausgewählt wurde und bis heute nicht klar ist, wie relevant der Eintrag von Beizmittel in die Gewässer ist.

Von den 52 Insektizid-Kandidatenstoffen existieren für 26 repräsentative Messwerte. Von diesen war das 95. Perzentil der Umweltkonzentrationen (MEC_{95}) aber lediglich bei sechs Stoffen höher als die Bestimmungsgrenze. Grundsätzlich stimmt dieses Resultat mit den im Vergleich zu den Herbiziden relativ niedrigen Eintragsindikatoren überein (siehe Anhang A Tabelle A1 und Tabelle A3). Die Bestimmungsgrenzen von Insektiziden liegen zudem meist höher als jene von Herbiziden, was mitverantwortlich sein kann für die wenigen Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze. Aufgrund der wenigen Detektionen und den niedrigen Eintragsindikatoren sollte in einigen Jahren neu evaluiert werden, ob es Sinn macht, Insektizide in der Monitoringliste zu behalten, ob tiefere Bestimmungsgrenzen in der Routineanalytik notwendig sind oder ob sie Gegenstand von Spezialbeobachtungen sind, bei denen insbesondere auf eine tiefe Bestimmungsgrenze geachtet werden muss.

Im NAWA SPEZ-Screening wurden insgesamt 16 verschiedene Insektizide mindestens einmal detektiert. In einer zusätzlichen Studie im Rahmen des NAWA SPEZ wurden zudem die Pyrethroide und die Organophosphate mit Hilfe von Passivsammlern und einer Spezialanalytik untersucht (Moschet et al., 2014a). In dieser Studie wurden zusätzlich sieben Insektizide im sub-ng/l Bereich detektiert, insgesamt konnten also 23 verschiedene Insektizide detektiert werden. Alle ausgewählten Insektizide wurden an mindestens drei Stationen gefunden. Dies zeigt, dass Insektizide bei genügend tiefer Bestimmungsgrenze - im NAWA SPEZ-Screening lagen sie zwischen 0.5-10 ng/l und für die Pyrethroide und Organophosphate zwischen 0.02-0.4 ng/l - durchaus gefunden werden.

3.5.1.2 Fungizide (Pflanzenschutzmittel)

Als gewässerrelevant eingestuft wurden nur 12 der total 80 als Kandidatenstoffe identifizierten Fungizide (Tabelle 6). Davon fielen drei in die Kategorie Messwerte hoch und der Rest fiel in die Kategorie „EI hoch“ und keiner der Stoffe fiel in die Kategorie „EI hoch und ökotoxisch“.

Tabelle 6 Übersicht zur Kategorisierung von Pflanzenschutzmitteln - Fungizide (detaillierte Übersicht inkl. Stoffe und Stoffeigenschaften Anhang A Tabelle A2)

Fungizid (Pflanzenschutzmittel) Kandidatenstoffe 80 (72) (verkauft 2008-2010 und synth.org)				
Gewässerrelevant 12 (11)			nicht gew.-rel. 68 (61)	
MEC ₉₅ hoch	EI hoch & ökotoxisch	EI hoch	EI tief	DT ₅₀ tief
3 (3)	0 (0)	9 (8)	64 (57)	4 (4)

() In Klammern steht die Anzahl 2012 noch zugelassener Stoffe

EI = Eintragsindikator

DT₅₀ = Halbwertszeit im Wasser

Aus den 12 gewässerrelevanten Kandidatenstoffen wurden, wie im Kapitel 3.4.4 beschrieben, die endgültigen Stoffe unter Berücksichtigung verschiedener Kriterien ausgewählt. Eines der wichtigsten Kriterien war auch bei den Fungiziden, dass ein Stellvertreter für alle relevanten Anwendungen ausgewählt wird. Die intensivsten Kulturen in Bezug auf Fungizidapplikationen sind der Obst- und Rebbau und Kartoffelanbau mit jeweils 10 -14 Applikationen pro Jahr. Weniger intensiv, aber von der gesamtschweizerischen Anbaufläche her relevant, sind die Feldbaukulturen: Getreide, Raps und Zuckerrüben (Moschet, 2011). Im Siedlungsbereich werden Fungizide ebenfalls als Pflanzenschutzmittel eingesetzt und zusätzlich sind 11 der 80 Kandidatenstoffe auch als Biozid zugelassen.

Für die wichtigsten Kulturen wurden Stellvertreterstoffe gefunden. Es wurden insgesamt elf Fungizide ausgewählt und eines davon ist bereits in der Auswahl Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser enthalten. Die Auswahl und die Begründung werden in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7 Ausgewählte Pflanzenschutzmittel – Fungizide. (In der Tabelle aufgeführt sind nur jene Fungizide, die auch als Pflanzenschutzmittel ausgewählt wurden. Jene, die nur als Biozid Stellvertreter ausgewählt wurden, sind in Tabelle 11 aufgeführt.)

Stoff Zulassung ¹ Wirkart	Cas-Nr (Chemische Gruppe)	Kategorie - Auswahl Informationen zum Stoff	Stellvertreter ² für
Iprovalicarb PSMV Fungizid	140923-17-7 (Carbamat)	„Gemessene Umweltkonzentration hoch“ Wird nur im Rebbau angewendet und hat eine hohe MEC ₉₅ (0.4 µg/l).	Reben
Boscalid PSMV Fungizid	188425-85-6 (Carboxamid)	„Gemessene Umweltkonzentration hoch“ Wird im Getreide-, Rapsanbau und Rebbau angewendet. Hat eine hohe MEC ₉₅ (0.7 µg/l)	Verschiedene Kulturen
Propamocarb PSMV Fungizid	24579-73-5 (Carbamat)	„Hohe Eintragswahrscheinlichkeit“ Wird nur im Kartoffelanbau angewendet. Hat einen hohen Eintragsindikator.	Kartoffeln
Azoxystrobin PSMV Fungizid	131860-33-8 (Strobilurin)	„Hohe Eintragswahrscheinlichkeit“ Wird vielfältig angewendet (Getreide, Kartoffeln, Raps, Rüben, Beeren, Reben). Hat einen hohen Eintragsindikator (410) und eine hohe MEC ₉₅ (0.098 µg/l)	Verschiedene Kulturen
Cyproconazol PSMV VBP Fungizid	94361-06-5 (Azol)	„Hohe Eintragswahrscheinlichkeit“ Wird im Getreide (88%) und Rapsanbau verwendet. Hat einen relativ hohen Eintragsindikator (113) aber auch einen relativ hohen prioUQW (2 µg/l). Cyproconazol ist auch als Biozid (Holzschutz zugelassen) wo es laut Einschätzungen von Experten kaum von Bedeutung ist (Burkhardt et al., 2013). Der Stoff wurde insbesondere aufgrund der vielen Befunde im NAWA SPEZ-Screening ausgewählt.	Feldbau (vor allem Getreide)
Tebuconazol PSMV; VBP Fungizid	107534-96-3 (Azol)	„Hohe Eintragswahrscheinlichkeit“ Wird als Biozid im Holzschutz angewendet und ist eines der drei wichtigsten. Die totale Biozid Menge im Holzschutz wird auf 4.8- 48 t pro Jahr eingeschätzt (Burkhardt et al., 2013). In der Landwirtschaft werden zwischen 5-10 t eingesetzt, vor allem im Getreide aber auch in Spezialkulturen. Ob Landwirtschaft oder Biozid wichtiger ist, ist aufgrund der Einsatzmengen schwierig abzuschätzen. Die MEC ₉₅ ist bei 0.02 µg/l.	Biozid-Holzschutz, Landwirtschaft: Getreide (70%) und weitere Kulturen
Epoxiconazol PSMV Fungizid	133855-98-8 (Azol)	„Hohe Eintragswahrscheinlichkeit“ Wird hauptsächlich im Getreideanbau angewendet, teilweise im Rapsanbau. Hat einen relativ hohen Eintragsindikator (61) und einen relativ niedrigen prioUQW (0.78 µg/l).	Feldbau (vor allem Getreide)
Pyrimethanil PSMV Fungizid	53112-28-0 (Anilinopyrimidin)	„Hohe Eintragswahrscheinlichkeit“ Wird fast nur im Obstbau angewendet, könnte aber auch noch bei Beeren, Reben und Gemüse angewendet werden. Hat einen relativ hohen Eintragsindikator (53).	Obst
Cyprodinil PSMV Fungizid	121552-61-2 (Anilinopyrimidin)	„Hohe Eintragswahrscheinlichkeit“ Wird vielfältig eingesetzt (Getreide, Obst, Beeren, Reben), hat einen relativ hohen Eintragsindikator (80) und eine hohe MEC ₉₅ (0.1 µg/l)	Verschiedene Kulturen
Metalaxyl-M PSMV Fungizid	70630-17-0 (Acetylalanine)	„Niedrige Eintragswahrscheinlichkeit“ Wird vor allem in Spezialkulturen (Gemüse, Kartoffel, Reben) eingesetzt. Er wurde trotz niedrigem Eintragsindikator (14) im NAWA SPEZ-Screening oft detektiert und wurde deshalb in die Auswahl aufgenommen.	Spezial Kulturen
<i>Die folgenden Stoffe wurden bereits im Konzept für organische Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser ausgewählt (Götz et al., 2010).</i>			
Carbendazim VBP, PSMV Fungizid	10605-21-7 (Benzimidazol)	„Hohe Eintragswahrscheinlichkeit“ Wird in ähnlichen Mengen als Biozid (1 - 6 t) und als Pflanzenschutzmittel eingesetzt. Als Pflanzenschutzmittel wird es hauptsächlich bei Reben eingesetzt. Zusätzliche Anwendungen können im Raps- oder Obstanbau auftreten.	Biozid- Beschichtungsschutz, verschiedene Kulturen

¹ VBP = Biozidproduktverordnung, PSMV= Pflanzenschutzmittelverordnung, TAMV = Tierarzneimittelverordnung

² Auswertung zu Stellvertreter Stoffen basiert auf Daten der zentralen Auswertung der Agrarumweltindikatoren (ZA-AUI) (Agroscop ART, 2010) sowie auf Befragungen von Experten (Moschet, 2011)

Von den 80 Kandidatenstoffen lagen für 35 (45%) repräsentative Messwerte vor und davon war bei 22 Wirkstoffen die MEC₉₅ über der Bestimmungsgrenze. Die Auswertung der Messwerte ergab, dass für Spiroxamin, Iprovalicarb und Boscalid Messwerte vorliegen, die in die Kategorie „gemessene Umweltkonzentration hoch“ fallen. Alle drei Stoffe werden im Rebbau eingesetzt, Boscalid zusätzlich im Getreide- und Rapsanbau und Spiroxamin zusätzlich im Getreideanbau. Die Proben, in denen etwas detektiert wurde (Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze), stammen alle aus dem Kanton Genf. Die drei Stoffe wurden zudem noch im Wallis und teilweise in der Waadt untersucht. Messungen aus der Deutschschweiz existieren kaum. Von den dreien wurde Spiroxamin nicht ausgewählt, da es eine Halbwertszeit im Wasser von weniger als einem Tag hat.

Die ausgewählten Stoffe haben sehr unterschiedliche, zum Teil sehr hohe prioUQW und gelten also als nicht besonders toxisch. Die PrioUQW für Epoxiconazol und Cyprodinil liegen tiefer als 1 µg/l, die anderen liegen zwischen 4-189 µg/l.

Alle ausgewählten Stoffe sind unter den Top 40 der meistverkauften Fungizide. Wobei einige der meistverkauften Fungizide wie Folpet, Dazomet oder Dithianon, eine kurze Halbwertszeit im Wasser haben und deshalb nicht in die engere Auswahl gekommen sind.

Azol-Fungizide sind eine chemische Gruppe mit sehr vielen zugelassenen Wirkstoffen. Sie haben häufig auch relativ hohe Eintragsindikatoren. Es wurden insgesamt jedoch nur drei Azol-Fungizide ausgewählt, ein reines Pflanzenschutzmittel und zwei, die eine gemischte Zulassung haben (Kapitel 3.5.2), damit auch andere Stoffgruppen berücksichtigt werden können. Unter den Kandidatenstoffen sind neun Azol-Fungizide⁸. Davon fallen sechs in gewässerrelevanten Kategorien und zwei werden auch als Biozide eingesetzt. Epoxiconazol wird als reines Pflanzenschutzmittel vorgeschlagen, da es einen hohen Eintragsindikator und einen relativ niedrigen prioUQW hat sowie ein Stellvertreter für Feldbau ist. Tebuconazol wurde als Stellvertreter für Biozide und Landwirtschaft ausgewählt (Kapitel 3.5.2), da die Anwendungsmengen etwa im selben Bereich liegen (Burkhardt et al., 2013, BLW, 2010). Zusätzlich wurde Cyproconazol aufgrund der grossen Anzahl Befunde im NAWA SPEZ-Screening ausgewählt, es wird vermutlich hauptsächlich in der Landwirtschaft verwendet, da seine Bedeutung als Biozid im Holzschutz als gering eingeschätzt wird (Burkhardt et al., 2013).

In den Jahren 2008-2010 wurden insgesamt 80 verschiedene synthetisch-organische Fungizide verkauft (BLW 2008-2010). Davon sind heute noch 74 zugelassen. Von den nicht mehr zugelassenen wurde in den letzten Jahren keines in erhöhten Konzentrationen gemessen. Zur Stoffauswahl fokussierten wir deshalb nur auf die zugelassenen Fungizide.

Im NAWA SPEZ-Screening wurden insgesamt 31 verschiedene Fungizide gefunden, wobei alle ausgewählten, mit Ausnahme von Iprovalicarb, welches nur an einem Standort detektiert wurde, an mindestens drei Standorten gefunden wurden. Aufgrund der hohen Anzahl Detektionen im NAWA

⁸ Azole, die nur Pflanzenschutzmittel sind: Epoxiconazol, Flusilazol, Difencazol, Prochloraz, Fluquinconazole, Myclobutanil. Azole, die Pflanzenschutzmittel und Biozide sind: Tebuconazol, Cyproconazol, Propiconazol.

SPEZ-Screening wurden zudem Cyproconazol und Metalaxyl-M zusätzlich in die Auswahl aufgenommen.

3.5.1.3 Herbizide (Pflanzenschutzmittel)

Von den insgesamt 113 Kandidatenstoffen wurden 30 als gewässerrelevant klassifiziert (Tabelle 8). Dies ist deutlich mehr als bei den Fungiziden (12) und den Insektiziden (15). Zwei Herbizide wurden aufgrund ihrer erhöhten Messwerte als gewässerrelevant klassifiziert und der Rest aufgrund hoher Eintragsindikatoren.

Tabelle 8 Übersicht zur Kategorisierung von Pflanzenschutzmitteln - Herbizide (detaillierte Übersicht inkl. Stoffe und Stoffeigenschaften Anhang A Tabelle A3).

Herbizid (Pflanzenschutzmittel) Kandidatenstoffe 113 (96) (verkauft 2008-2010 und synth.org)				
Gewässerrelevant 30 (28)			Nicht gew.-rel. 83 (68)	
MEC ₉₅ hoch	EI hoch & ökotoxisch	EI hoch	EI tief	DT ₅₀ tief
2 (1)	0 (0)	28 (27)	81 (66)	2 (2)

() In Klammern steht die Anzahl 2012 noch zugelassener Stoffe

EI = Eintragsindikator

DT₅₀ = Halbwertszeit im Wasser

Aus den 30 gewässerrelevanten Kandidatenstoffen wurden, wie im Kapitel 3.4.4 beschrieben, die endgültigen Stoffe unter Berücksichtigung verschiedener Kriterien ausgewählt. Eines der wichtigsten Kriterien war bei den Herbiziden, dass ein Stellvertreter für jede relevante Anwendung ausgewählt wird. Herbizide werden grundsätzlich in allen Kulturen angewendet. Im Vergleich zu den Insektiziden und Fungiziden, wo Spezialkulturen eine wichtige Rolle spielen, ist der mengenmässige Haupteinsatz der Herbizide aber im Feldbau (Getreide, Mais, Raps und Rüben). Zusätzlich werden auf Wiesen und Weiden nur Herbizide und keine Insektizide oder Fungizide eingesetzt. Im Siedlungsbereich werden einige Herbizide als Pflanzenschutzmittel eingesetzt. Im Vergleich zu den Fungiziden und vor allem zu den Insektiziden sind nur wenige (8) auch als Biozide zugelassen.

Für die Herbizide war es einfacher, Stellvertreter für die Kulturen auszuwählen als für die Fungizide und die Insektizide. Es wurden insgesamt 14 Herbizide neu ausgewählt, sechs waren bereits in der Auswahl schweizspezifischer Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser. Die Auswahl und die Begründung werden in Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9 Ausgewählte Pflanzenschutzmittel: Herbizide (In der Tabelle aufgeführt sind nur jene Herbizide, die auch als Pflanzenschutzmittel ausgewählt wurden. Jene, die nur als Biozid Stellvertreter ausgewählt wurden, sind in Tabelle 11 aufgeführt.)

Stoff Zulassung ¹ Wirkart	Cas-Nr (Chemische Gruppe)	Kategorie - Auswahl Informationen zum Stoff	Stellvertreter ² für
Atrazin PSMV Herbizid	1912-24-9 (Triazin)	„Gemessene Umweltkonzentration hoch“ Wurde nur im Maisanbau angewendet (heute nicht mehr zugelassen). Hat eine hohe MEC ₉₅ (0.11 µg/l). Ist auf der Liste der prioritären Stoffe der WRRL.	Erfolgskontrolle (früher Mais)
Chlortoluron PSMV Herbizid	15545-48-9 (Urea)	„Hohe Eintragswahrscheinlichkeit“ Wird hauptsächlich im Getreide eingesetzt. Hat einen hohen Eintragsindikator (870) und ist nicht als Biozid zugelassen.	Getreide
Metamitron PSMV Herbizid	41394-05-2 (Triazinon)	„Hohe Eintragswahrscheinlichkeit“ Wird hauptsächlich im Rübenanbau angewendet (99%, der Rest im Gemüse) und hat den höchsten Eintragsindikator (3500).	Rüben
Terbuthylazin PSMV Herbizid	5915-41-3 (Triazin)	„Hohe Eintragswahrscheinlichkeit“ Wird ausschliesslich im Maisanbau angewendet. Hat einen sehr hohen Eintragsindikator (1900) und einen relativ niedrigen prioUQW (1.2 µg/l).	Mais
Ethofumesat PSMV Herbizid	26225-79-6 (Benzofuran)	„Hohe Eintragswahrscheinlichkeit“ Wird hauptsächlich im Rübenanbau angewendet (98%, der Rest im Gemüse). Hat einen hohen Eintragsindikator (1500)	Rüben
Napropamid PSMV Herbizid	15299-99-7 (Alkanamid)	„Hohe Eintragswahrscheinlichkeit“ Wird hauptsächlich im Rapsanbau angewendet, daneben aber auch in ganz verschiedenen Kulturen. Hat einen hohen Eintragsindikator (1100).	Raps
Chloridazon PSMV Herbizid	1698-60-8 (Phenylpyridazon)	„Hohe Eintragswahrscheinlichkeit“ Fast ausschliesslich in Rüben eingesetzt. Hat einen hohen Eintragsindikator (1000). Ist auch wichtig als Ausgangssubstanz des ausgewählten Metaboliten Desphenyl-Chloridazon.	Rüben
Bentazon PSMV Herbizid	25057-89-0 (Benzothiazinon)	„Hohe Eintragswahrscheinlichkeit“ Wird hauptsächlich bei Hülsenfrüchten angewendet, kann aber auch bei Mais, Kartoffel etc. angewendet werden. Hat einen hohen Eintragsindikator (230).	Verschiedene Kulturen (hauptsächlich Hülsenfrüchte)
Dicamba PSMV Herbizid	1918-00-9 (Benzosäure)	„Hohe Eintragswahrscheinlichkeit“ Wird in der Landwirtschaft hauptsächlich im Maisanbau angewendet, ist aber für viele Kulturen zugelassen, auch in der Siedlung für Rasen. Hat einen hohen Eintragsindikator (460).	Verschiedene Kulturen inkl. Siedlung (Rasen)
S-Metolachlor PSMV Herbizid	87392-12-9 (Chloroacetamid)	„Hohe Eintragswahrscheinlichkeit“ Wird in verschiedenen Kulturen angewendet. Hat einen hohen Eintragsindikator (370).	Verschiedene Kulturen
Nicosulfuron PSMV Herbizid	111991-09-4 (Sulfonylurea)	„Hohe Eintragswahrscheinlichkeit“ Ist ein Stellvertreter für Mais. Hat einen relativ hohen Eintragsindikator (160) und einen niedrigen prioUQW (0.2 µg/l). Wurde als Stellvertreter von 12 Sulfonylureas ausgewählt.	Mais
Metribuzin PSMV Herbizid	21087-64-9 (Triazinon)	„Hohe Eintragswahrscheinlichkeit“ Wird hauptsächlich im Kartoffelanbau angewendet (80%), aber auch in verschiedenen anderen Kulturen. Hat nicht sehr hohen Eintragsindikator (87) und einen niedrigen prioUQW (0.8 µg/l).	Kartoffel
Metazachlor PSMV Herbizid	67129-08-2 (Chloracetanilid)	„Hohe Eintragswahrscheinlichkeit“ Ist ein relativ guter Stellvertreter für Raps und vermutlich für Gemüse. Der Eintragsindikator ist mit 85 nicht sehr hoch, dafür der prioUQW relativ niedrig (0.23 µg/l). War im NAWA SPEZ-Screening einer der Stoffe mit den allermeisten EQS Überschreitungen.	Raps (Gemüse)
Linuron PSMV Herbizid	330-55-2 (Urea)	„Hohe Eintragswahrscheinlichkeit“	Gemüse (Obst)

Stoff Zulassung ¹ Wirkart	Cas-Nr (Chemische Gruppe)	Kategorie - Auswahl Informationen zum Stoff	Stellvertreter ² für
		Wird hauptsächlich im Gemüse angewendet (80%) und im Obst. Hat einen relativ hohen Eintragsindikator (170) und für Herbizide einen relativ niedrigen prioUQW (1 µg/l).	
<i>Die folgenden Stoffe wurden bereits im Konzept für organische Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser ausgewählt (Götz et al., 2010).</i>			
Mecoprop PSMV, Material- schutz Herbizid	16484-77-8 (Aryloxyal- kanoische Säure)	„Gemessene Umweltkonzentration hoch“ Wird in grossen Mengen auch im Materialschutz (Flachdächer und andere Bitumenbahnen) und für Rasen in der Siedlung eingesetzt. Als Pflanzenschutzmittel in der Landwirtschaft wird es nur im Getreide eingesetzt.	Biozid ³ (Materialschutz) / Getreide / Rasen
MCPA PSMV Herbizid	94-74-6 (Aryloxyal- kanoische Säure)	„Hohe Eintragswahrscheinlichkeit“ Wird im Getreide und auf Wiesen, Rasen und im Hausgarten verwendet. Hat einen Hohen Eintragsindikator (570).	Getreide, Wiesen, Siedlung (Rasen)
Isoproturon PSMV, VBP Herbizid	34123-59-6 (Urea)	„Hohe Eintragswahrscheinlichkeit“ Wird in der Landwirtschaft ausschliesslich im Getreide angewendet ist aber auch als Biozid im Materialschutz zugelassen (Verwendungsmengen sind vermutlich <1 t). Ist auf der Liste der prioritären Stoffe der WRRL	Getreide /Biozid
2,4-D PSMV Herbizid	94-75-7 (Alkylchloro- phenox)	„Hohe Eintragswahrscheinlichkeit“ Wird in verschiedenen Kulturen und in der Siedlung angewendet (Getreide, Obst, Wiesen, Rasen, Böschungen). Hat einen relativ hohen Eintragsindikator (230).	Verschiedene Kulturen, Siedlung
Glyphosat PSMV Herbizid	1071-83-6 (Phosphonglycin)	„Hohe Eintragswahrscheinlichkeit“ Wird vielfältig in der Landwirtschaft angewendet und zudem in der Siedlung. Hat hohe Verkaufsmengen (Nr. 1), aber wegen der grossen Sorption einen relativ niedrigen Eintragsindikator (2000). Braucht eine spezielle Analytik.	Verschiedene Kulturen, Siedlung
Diuron PSMV, VBP Herbizid	330-54-1 (Phenylurea)	„Hohe Eintragswahrscheinlichkeit“ Wird in der Landwirtschaft im Reb- und Obstbau eingesetzt. Wird aber in ähnlichen Mengen als Biozid in der Siedlung verwendet (ca. 5 -12 t). Ist auf der Liste der prioritären Stoffe der WRRL.	Reben / Obst / Fassaden

¹ VBP = Biozidproduktverordnung, PSVM= Pflanzenschutzmittelverordnung, TAMV = Tierarzneimittelverordnung

² Auswertung zu Stellvertreter Stoffen basiert auf Daten der zentralen Auswertung der Agrarumweltindikatoren (ZA-AUI) (Agroscop ART, 2010).

³ Mecoprop ist nicht in der VBP zugelassen, wird aber als Wurzelschutz in Bitumenbahnen eingesetzt.

Von den 113 Kandidatenstoffen wurden mehr als 50% (57) schon einmal in der Schweiz untersucht. Davon war die MEC₉₅ von 30 Stoffen oberhalb der Bestimmungsgrenze, aber nur Mecoprop (0.36 µg/l) und Atrazin (0.11 µg/l) fielen in die Kategorie „Gemessene Umweltkonzentration hoch“. Ob die erhöhten Messwerte von Mecoprop aus der Siedlung (Materialschutz) oder der Landwirtschaft stammen, kann hier nicht gesagt werden. Die erhöhten Messwerte von Atrazin sollten in Zukunft zurückgehen, da es nicht mehr zugelassen ist.

Alle ausgewählten Stoffe haben einen hohen Eintragsindikator und für alle existieren Messdaten mit einem MEC₉₅ oberhalb der Bestimmungsgrenze (ausser Dicamba MEC₉₅<BG). Drei der ausgewählten Herbizide sind auf der Liste der prioritären Stoffe der WRRL (Atrazin, Diuron und Isoproturon).

Die meisten Herbizide sind weniger ökotoxisch als zum Beispiel die Insektizide. Es gibt aber einige relativ toxische, mit prioUQWs zwischen 0.004 und 0.28 µg/l. Bei diesen fällt auf, dass der grösste Teil zu den Sulfonylharnstoffen gehört. Generell kann bemerkt werden, dass Sulfonylharnstoffe zwar häufig (~30% aller Weizen- und Maisfelder) angewendet werden, dass sie aber eine sehr geringe

Gesamtmenge ausmachen (meist < 0.5 t pro Wirkstoff und Jahr), da sie ein sehr niedrige Applikationsrate von 1 bis 40 g/ha haben. Im Vergleich zu anderen Herbiziden, wie zum Beispiel Isoproturon, liegen sie 100- bis 1000-mal tiefer. Unter der Annahme, dass sich die Stoffe ähnlich verhalten, kann also vermutet werden, dass die Konzentrationen in den Gewässern im tiefen Nanogramm-Bereich liegen und somit meist nicht nachweisbar sind. Nicosulfuron war der einzige Stoff mit einem vergleichsweise hohen Eintragsindikator (160) und wurde deshalb auch als Stellvertreter der Sulfonylharnstoffe ausgewählt. Nicosulfuron wurde im NAWA SPEZ-Screening auch an allen fünf Standorten detektiert.

Einige Stoffe wurden trotz hohem Eintragsindikator ($EI > 50$, Anhang A Tabelle A3) nicht ausgewählt. Sulcotrion, Dichlobenil, Pendimethalin, Pethoxamid und Oryazlin wurden nicht ausgewählt, da ihr DT_{50} im Wasser kleiner als eine Woche ist, und somit die Stabilität zu gering war. Clopyralid, Terbacil und Chloropham wurden nicht ausgewählt, da ihre Anwendungsmengen zu gering waren. Daneben gibt es aber auch einige Herbizide, die durchaus gute Stellvertreter gewesen wären, die aber nicht ausgewählt wurden, da es einen anderen Stoff mit einem meist höheren Eintragsindikator gab. Dazu gehören: Flufanacet (Raps, Spargel), Clomazone (verschiedene Kulturen), MCPB (Getreide, Wiesen) und Lenacil (Gemüse, Rüben).

Von den 113 Kandidatenstoffen sind heute immer noch 96 zugelassen. Unter den nicht mehr zugelassenen sind einige Stoffe mit langjährigen Messreihen, wie beispielsweise Atrazin oder Simazin. Atrazin wird zur Erfolgskontrolle des Verbots in die Auswahl aufgenommen.

Im NAWA SPEZ-Screening wurden 59 verschiedene Herbizide detektiert. Von den Ausgewählten wurden alle mit Ausnahme von Glyphosat, welches eine Spezialanalytik benötigt, an mindestens zwei Standorten detektiert. Die allermeisten, 13 von 18, wurden sogar an allen fünf Standorten gefunden. Einzig Triclopyr war ursprünglich in der Auswahl und wurde aber NAWA SPEZ-Screening nicht bestätigt. Triclopyr wurde deshalb von der Auswahl gestrichen.

3.5.2 Biozide

Von den 174 betrachteten Kandidatenstoffen hatten nur 2 Stoffe hohe, repräsentative Messwerte (Tabelle 10). Von den restlichen 172 Stoffen waren 58 Stoffe nicht gewässerrelevant, da sie eine niedrige Eintragswahrscheinlichkeit ($\log K_{ow} > 5$) haben oder nicht stabil im Wasser sind ($DT_{50} < 1d$). Somit blieben neben den zwei Stoffen mit hohen MEC_{95} noch 114 in den zwei weiteren gewässerrelevanten Kategorien. Aus diesen wurden, wie im Kapitel 3.4.4 beschrieben, die Stoffe unter Berücksichtigung verschiedener Kriterien ausgewählt.

Tabelle 10 Übersicht zur Kategorisierung von Bioziden (detaillierte Übersicht inkl. Stoffe und Stoffeigenschaften Anhang A Tabelle A4)

Biozid Kandidatenstoffe 174 (142) (in min. 1 Produkt zugelassen und synth.org)				
Gewässerrelevant 116 (91)			Nicht gew.-rel. 58 (51)	
MEC ₉₅ hoch	LogK _{ow} <5 & ökotoxisch	logK _{ow} <5	logK _{ow} >5	DT ₅₀ tief
2 (2)	26 (19)	88 (70)	23 (21)	35 (30)

() In Klammern steht die Anzahl 2012 noch zugelassener Stoffe

DT₅₀ = Halbwertszeit im Wasser

Es wurde versucht, Stellvertreter für Biozidanwendungen zu finden, von denen ein diffuser Eintrag zu erwarten ist. Gemäss einer Analyse ist für folgende Biozid Anwendungen der diffuse Eintragspfad in die Gewässer nicht zu vernachlässigen: Holzschutz, Beschichtungsschutz, Topfkonservierungsmittel, Durchflusssysteme, Repellentien, Antifoulingmittel und Desinfektionsmittel Veterinär (Munz, 2011).

Da ein grosser Teil der Biozide auch über die Kläranlagen eingetragen werden, wurden bereits sieben als Biozide zugelassene Stoffe (inkl. Mecoprop) in die Auswahl für kommunales Abwasser aufgenommen (Götz et al., 2010, unterer Teil Tabelle 11). Alle diese bereits für kommunales Abwasser als relevant eingestuft Stoffe wurden auch durch das Kategorisierungsverfahren als gewässerrelevant eingestuft und wären, bis auf Irgarol, auch aufgrund ihrer Anwendungen für die definitive Liste ausgewählt worden. Zu diesen bereits ausgewählten sieben Stoffen kamen durch das Auswahlverfahren noch weitere drei Stoffe hinzu. Tabelle 11 gibt eine Übersicht über die ausgewählten Stoffe mit einer Begründung für ihre Auswahl.

Neben dem ausgewählten DEET wurde auch Diflubenzuron in die Kategorie „Gemessene Umweltkonzentration hoch“ eingestuft. Diflubenzuron, von dem die Messungen alle aus dem Kanton Genf stammen, hat seinen Ursprung vermutlich eher im Einsatz im Rebbau als im Biozideinsatz. Dies kann aber aufgrund der Datenlage nicht abschliessend beurteilt werden.

Ein grosser Teil der ökotoxikologisch besonders relevanten Stoffe gehört zur Gruppe der Pyrethroide, welche analytisch schlecht messbar sind. Pyrethroide werden hauptsächlich zur Schädlingsbekämpfung und für den Holzschutz eingesetzt. Laut Abschätzungen (Friedli Partner et al., 2007) ist aber die gesamte Menge der Schädlingsbekämpfungsmittel sehr gering⁹. Cypermethrin, ein Pyrethroid, welches im Holzschutz und als Schädlingsbekämpfungsmittel zugelassen ist, wurde trotz den analytischen Schwierigkeiten in die Auswahl aufgenommen, da es ein prioritärer Stoff der WRRL ist und oft für den schlechten biologischen Zustand eines Gewässers verantwortlich gemacht wird.

⁹ Von den 174 Kandidatenstoffen sind 30 nur als Schädlingsbekämpfungsmittel zugelassen, und diese Stoffe werden wegen der geringen Anwendungsmenge nicht weiter betrachtet (alle Stoffe zusammen < 1 t; FriedliPartner et al., 2007).

Die gesamten Einsatzmengen der Quaternären-Ammoniumverbindungen (QAV) werden relativ hoch geschätzt (>200 t, Friedli Partner et al., 2007, Kupper, 2012). Insgesamt gehören 25 der 174 Kandidatenstoffe zu den QAVs. Diese wurden aber trotz ihrer mengenmässigen Relevanz für die Auswahl nicht weiter betrachtet, da sie in der Regel stark sorbieren. Somit werden sie einerseits mit einer geringeren Wahrscheinlichkeit überhaupt in die Gewässer eingetragen und andererseits findet man sie vermutlich eher in Sedimenten als in der Wasserphase. Dort sind sie vermutlich nicht vernachlässigbar (Chiaia-Hernandez et al., 2013).

Von den 174 Kandidatenstoffen sind insgesamt 33 Stoffe aktuell nicht mehr als Biozide zugelassen. Rund die Hälfte davon fiel in die Kategorien gewässerrelevant, wurde aber wegen der abgelaufenen Zulassung für die Auswahl in nicht Betracht gezogen. Das EU-Review-Programm (Re-evaluation der Zulassung) der Biozide ist noch nicht abgeschlossen und es ist damit zu rechnen, dass in naher Zukunft noch weitere Biozide verboten werden. Eine periodische Überprüfung der Auswahl ist deshalb sinnvoll.

Obwohl relativ viele Stoffe als gewässerrelevant kategorisiert wurden, war es allgemein schwierig geeignete Stellvertreter der verschiedenen diffus relevanten Biozidanwendungen zu finden, da die meisten Biozide in mehreren Anwendungen zugelassen sind und keine Anwendungsmengen vorliegen. Die Anwendungen, für die Stellvertreter fehlen, werden im Folgenden kurz beschrieben:

Eine der wichtigsten Gruppen, für die kein Stellvertreter gefunden werden konnte, sind die Topfkonservierungsmittel. Es war schwierig, geeignete Stellvertreter für Topfkonservierer zu finden, da die meisten Stoffe zusätzlich auch für mindestens drei bis vier weitere Anwendungen zugelassen sind. Wichtige Topfkonservierungsmittel sind aufgrund der Einsatzmengen die Isothiazolinone (MI, CMI etc.). Sie scheinen aber im Gewässer nicht stabil zu sein, da sie auch in intensiven Untersuchungen trotz der hohen Einsatzmengen kaum gefunden wurden (Burkhardt et al., 2011, Wittmer et al., 2010a). Einzig im NAWA SPEZ-Screening wurde CMI viermal in einer Probe detektiert. In der Kategorie „Gewässerrelevant“ sind insgesamt 23 Stoffe, welche als Topfkonservierer zugelassen sind. Aufgrund der vorhandenen Daten ist es aber nicht möglich, einen mit Sicherheit relevanten Stellvertreter auszuwählen und es wurde nebst CMI auch kein anderer im NAWA SPEZ-Screening detektiert. Aufgrund dieser Befunde wurde kein Topfkonservierer in die endgültige Auswahl aufgenommen.

Bei den Bioziden für Durchflusssysteme kamen 18 Stoffe in die engere Auswahl. Vier davon sind Isothiazolinone, deren MEC_{95} tiefer als die Bestimmungsgrenzen liegen und Bronopol, welches ebenfalls nie nachgewiesen wurde (Wittmer et al., 2010a). Über die restlichen 13 ist zurzeit zu wenig bekannt, um einen Stellvertreter auszuwählen und es wurde auch keines im NAWA SPEZ-Screening detektiert.

Tabelle 11 Ausgewählte Biozide (Ebenfalls auf der Liste der notifizierten Biozide aber hier nicht aufgeführt, da sie vermutlich hauptsächlich als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden sind die Stoffe: Isoproturon, Imidacloprid, Thiacloprid)

Stoff Zulassung ¹ Wirkart	Cas-Nr (Chemische Gruppe)	Kategorie - Auswahl Informationen zum Stoff	Stellvertreter ² für
Tebuconazol PSMV; VBP Fungizid	107534-96-3 (Azol)	„Hohe Eintragswahrscheinlichkeit“ Wird als Biozid im Holzschutz angewendet und ist eines der drei wichtigsten Biozide. Die totale Biozidmenge im Holzschutz wird auf 4.8- 48 t pro Jahr eingeschätzt (Burkhardt et al., 2013). In der Landwirtschaft werden zwischen 5-10 t eingesetzt, vor allem im Getreide aber auch in Spezialkulturen. Ob der landwirtschaftliche oder Biozid-Einsatz wichtiger ist, ist schwierig abzuschätzen. Die MEC ₉₅ ist bei 0.02 µg/l.	Biozid-Holzschutz, Landwirtschaft: Getreide (70%) und verschiedene
Cypermethrin PSMV; VBP Insektizid	52315-07-8 (Pyrethroid)	„Niedrige Eintragswahrscheinlichkeit“ Wurde trotz der niedrigen Eintragswahrscheinlichkeit ausgewählt, da es sehr toxisch ist. Wird vor allem im Raps und Forst eingesetzt. Ist zusätzlich als Biozid zugelassen und ein prioritärer Stoff der WRRL. Die analytischen Bestimmungsgrenzen (~30ng/l) sind weit vom prioUQW entfernt. Dies macht eine Beurteilung schwierig.	Raps (70%) Forst (30%), Holzschutzmittel + Schädlingsbekämpfungsmittel
Terbutryn VBP Herbizid	886-50-0 (Triazin)	„Hohe Eintragswahrscheinlichkeit“ Wird im Beschichtungsschutz, Schutz von Mauerwerken und Schutz von Fasern etc. eingesetzt. Die jährliche Einsatzmenge beträgt zwischen 1 - 6 t. Terbutryn ist nur als Biozid zugelassen (im Gegensatz zu Diuron und Carbendazim).	Beschichtungsschutz (Fassaden), Schutz von Mauerwerken, Schutz von Fasern etc.
<i>Die folgenden Stoffe wurden bereits im Konzept für organische Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser ausgewählt (Götz et al., 2010).</i>			
Triclosan VBP Antibakteriell	3380-34-5 (polychlorierten Phenoxyphenole)	„Hohe Eintragswahrscheinlichkeit“ Wird hauptsächlich für menschliche Hygiene eingesetzt und für Desinfektion im medizinischen Umfeld. Die MEC ₉₅ ist relativ hoch (0.03 µg/l) und der prioUQW relativ niedrig (0.14 µg/l). Haupteintragspfad ist vermutlich die ARA.	Desinfektionsmittel (menschliche Hygiene)
Mecoprop PSVM, Materialschutz Herbizid	16484-77-8 (Aryloxy-alkanoische Säure)	„Gemessene Umweltkonzentration hoch“ Wird in grossen Mengen im Materialschutz (Flachdächer und andere Bitumenbahnen) und für Rasen in der Siedlung eingesetzt. Als Pflanzenschutzmittel in der Landwirtschaft wird es nur im Getreide eingesetzt.	Biozid ³ (Materialschutz), Getreide, Rasen
Diuron VBP, PSMV Herbizid	330-54-1 (Phenylurea)	„Hohe Eintragswahrscheinlichkeit“ Wird in der Landwirtschaft im Reb- und Obstbau eingesetzt. Wird aber in ähnlichen Mengen als Biozid in der Siedlung verwendet (ca. 5 -12 t). Ist auf der Liste der prioritären Stoffe der WRRL.	Reben, Obst, Biozid-Beschichtungsschutz
Carbendazim VBP, PSMV Fungizid	10605-21-7 (Benzimidazol)	„Hohe Eintragswahrscheinlichkeit“ Wird in ähnlichen Mengen als Biozid (1 - 6 t) und als Pflanzenschutzmittel eingesetzt. Als Pflanzenschutzmittel wird es hauptsächlich bei Reben eingesetzt. Zusätzliche Anwendungen können im Raps- oder Obstanbau auftreten.	Biozid-Beschichtungsschutz, verschiedene Kulturen
Irgarol/ Cybutrin VBP Algizid	28159-98-0 (Triazin)	„Hohe Eintragswahrscheinlichkeit“ Wird hauptsächlich für Schiffsanstriche verwendet. Hat einen relativ niedrigen prioUQW von 0.16 µg/l) Über die tatsächlichen Anwendungsmengen ist wenig bekannt. Ist ein WRRL prioritärer Stoff. Wurde im NAWA SPEZ-Screening nicht gefunden. Falls es in den nächsten Jahren nicht mehr detektiert wird, würden wir es von der Auswahl streichen.	Antifoulingmittel, ist heute in der Schweiz nicht mehr wichtig
Diazinon VBP*, PSMV*, TAMV Insektizid	333-41-5 (Organophosphat)	„Hohe Eintragswahrscheinlichkeit“ Ist heute nicht mehr als Biozid und Pflanzenschutzmittel zugelassen. Wurde häufig im Obst-, Raps-, Rüben-, Beeren- und Rebanbau sowie im Hausgarten angewendet. Ist heute noch als Tierarzneimittel zugelassen (unter dem Namen Dympilat).	Verschiedene Kulturen, Biozid (nicht mehr zugelassener Stoff), Tierarzneimittel
DEET VBP Repellent	134-62-3 (Benzamid)	„Gemessene Umweltkonzentration hoch“ Ist ein Insektrepellent. Ist in der Kategorie „Gemessene Umweltkonzentration hoch“ (MEC ₉₅ = 0.11 µg/l). Hat aber einen relativ hohen prioUQW (71 µg/l)	Insektrepellent

¹ VBP = Biozidprodukteverordnung, PSMV= Pflanzenschutzmittelverordnung, TAMV = Tierarzneimittelverordnung, * nicht mehr zugelassen

² Auswertung zu Stellvertreter Stoffen basiert auf Daten von Burkhardt et al., 2013, Kupper, 2012, Friedli Partner et al., 2007, Munz, 2011 der zentralen Auswertung der Agrarumweltindikatoren (ZA-AUI) (Agroscop ART, 2010) sowie auf Befragungen von Experten (Moschet, 2011)

³ Mecoprop ist nicht in der VBP zugelassen, wird aber als Wurzelschutz in Bitumenbahnen eingesetzt.

Im NAWA SPEZ-Screening wurden insgesamt nur 22 verschiedene Biozide detektiert, wobei nur DEET und CMI reine Biozide waren und CMI nur viermal detektiert wurde. In der zusätzlichen Membran-Passivsammler Studie wurden zudem fünf weitere Biozide (allesamt Insektizide und auch als Pflanzenschutzmittel zugelassen) im tiefen Nanogramm-pro-Liter-Bereich gefunden (Moschet et al., 2014a). Von den doppelt zugelassenen, können vermutlich einige, wie beispielsweise Diuron oder Tebuconazol, in vielen Fällen den Bioziden zugeordnet werden. Von den 11 Bioziden in der Auswahl wurden sieben an allen Standorten detektiert. Triclosan konnte aufgrund analytischer Probleme nicht gemessen werden, Terbutryn wurde an drei Standorten und Irgarol nie detektiert. Es wird deshalb vorgeschlagen, Irgarol, welches bereits in der Auswahl für kommunales Abwasser war, falls es in den nächsten paar Jahren nicht mehr häufig detektiert wird, in der Zukunft nicht mehr zu untersuchen. Ebenfalls nie gefunden und deshalb wieder gestrichen wurde Chlorkresol, welches ursprünglich in der Auswahl war.

3.5.3 Weitere relevante Stoffgruppen

Nebst den in den vorangehenden Kapiteln diskutierten Pflanzenschutzmitteln und Bioziden werden auch immer wieder Tierarzneimittel, Schwermetalle, Transformationsprodukte und hormonaktive Stoffe im Zusammenhang mit der Belastung von Mikroverunreinigungen aus diffusen Einträgen diskutiert (Gälli et al., in preparation). Deshalb werden diese vier Gruppen im Folgenden kurz vorgestellt. Weitere Stoffe, die relevant sein könnten, sind organische Stoffe, die von Deponien oder der atmosphärischen Deposition stammen; diese werden in einem fünften Abschnitt diskutiert.

3.5.3.1 Tierarzneimittel

Die Situation der Tierarzneimittelinträge in die Schweizer Oberflächengewässer wurde von Götz, umfassend beschrieben (Götz, 2012b). Die folgenden Abschnitte sind deshalb Auszüge aus dem in A&G publizierten Artikel von Götz.

Schweizweit sind 485 Wirkstoffe als Tierarzneimittel zugelassen (Swissmedic Stoffliste, Stand 30.6.2012, www.swissmedic.ch/daten/00080/00256). Das sind fünfmal weniger verschiedene Wirkstoffe als für die Humanmedizin im Umlauf sind. In einer Umweltrisikoprüfung für europäische Tierarzneimittel von Kools et al. (2008), wurden Antibiotika und Antiparasitika als für die Umwelt am kritischsten bewertet. In der Schweiz werden ausschliesslich für Antibiotika Vertriebsstatistiken erhoben. Diese Erhebungen werden seit 2005 von Swissmedic durchgeführt. Allerdings werden keine Statistiken von einzelnen Wirkstoffen veröffentlicht, sondern nur von Wirkstoffklassen. Insgesamt wurden im Jahr 2009 in der Tiermedizin rund 71 t Antibiotika verkauft. Diese Menge ist ca. 30-mal kleiner als die im Jahr 2010 verkaufte Menge an Pflanzenschutzmitteln (BLW, 2011) und vergleichbar mit den in der Humanmedizin eingesetzten Antibiotikamengen. Der grösste Teil davon wird in der Nutztierhaltung eingesetzt. Etwa zwei Drittel aller Tierarzneimittel-Antibiotika werden als Arzneimittelvormischungen (AMV) verabreicht (Swissmedic, 2009). Als AMV werden Arzneimittel bezeichnet, die ins Futter oder ins Trinkwasser gemischt werden oder auch zur direkten oralen Verabreichung an eine Tiergruppe bestimmt sind. AMV kommen hauptsächlich in der Geflügel-, Kälber und Schweinemast zum Einsatz. Gemäss einer deutschen Studie (Rupalla, 1998) und der Auskunft von Experten der Swissmedic werden mengenmässig deutlich mehr Antibiotika als Antiparasitika eingesetzt. Dies dürfte auch für die Schweiz

zutreffen, da Antibiotika metaphylaktisch (vorsorgliche Verabreichung in begründeten Verdachtsfällen) in relativ grossen Mengen als AMV verfüttert werden.

Am häufigsten werden Wirkstoffe aus den Wirkstoffklassen der Sulfonamide (29 t/a), Tetracycline (16 t/a), Penicilline (14 t/a), Makrolide und Aminoglykoside (je 4 t/a) eingesetzt (Swissmedic, 2009). Die am weitesten verbreiteten Wirkstoffe unter den Sulfonamiden sind Sulfamethazin (=Sulfadimidin) und Sulfathiazol. Die Sulfonamide sind sehr gut wasserlöslich und persistent. Sie stellen daher die ökologisch potenziell bedeutsamste Stoffgruppe der Antibiotika dar und sind damit gute Stellvertreter (Tabelle 12).

Tabelle 12 Stellvertreter für Tierarzneimittel.

Stoff	Cas-Nr	Grund für Auswahl	Stellvertreter für
Sulfamethazin (Antibiotika, nur Tiere)	57-68-1 (Sulfonamid)	Wird in den höchsten Mengen verwendet und ist analytisch gut messbar. Zudem wurde es im Rhein bei Basel mit max. 8 ng/l gemessen. Als Alternative könnte auch Sulfathiazol gewählt werden. (Götz, 2012b)	Kälber & Schweine Gülle

Wie Abschätzungen und auch vereinzelte Messungen zeigten, können in kleinen Gewässern lokal problematische Konzentrationen von Antibiotika auftreten (Götz, 2012b). Diese teilweise erhöhten Konzentrationen treten in kleinen, direkt an landwirtschaftliche Flächen angrenzenden Fließgewässern auf. Ein Vergleich der Konzentrationen im Rhein bei Basel zeigt jedoch, dass die Konzentrationen und Frachten der gefundenen Tierarzneimittel im Vergleich zu Humanarzneimitteln um ein vielfaches tiefer sind (Götz, 2012b).

Für Stoffe mit sehr hoher Ökotoxizität, für die keine Einsatzmengen bekannt sind, beispielsweise das Antiparasitikum Ivermectin (Predicted No Effect Concentration, PNEC = 0.0057 ng/l, Liebig, 2010) können keine schlüssigen Beurteilungen gemacht werden. Stoffe mit so tiefen PNEC, die weit unter den analytisch messbaren Konzentrationen liegen, sind aber immer ein potentielles Problem. Ivermectin bindet zwar sehr stark an Feststoffe, die Wahrscheinlichkeit, dass es über Hofdünger in die Oberflächengewässer gelangt ist daher klein; falls es aber durch einen Unfall oder direkt vom Tier ins Gewässer gelangt, ist es auch in kleinsten Mengen für die Wasserorganismen problematisch.

3.5.3.2 Abbauprodukte von Pestiziden

Es werden immer wieder verschiedene Abbauprodukte von Pestiziden in erhöhten Konzentrationen in Oberflächengewässern aber auch im Grundwasser nachgewiesen (Pestiziddatenbank, BAFU, 2011). Die Messdaten von kantonalen Gewässerschutzfachstellen (Pestiziddatenbank, BAFU, 2011) zeigen, dass Abbauprodukte, die im Grundwasser in erhöhten Konzentrationen auftreten, auch im Oberflächengewässer in erhöhten Konzentrationen auftreten (Abbildung 15).

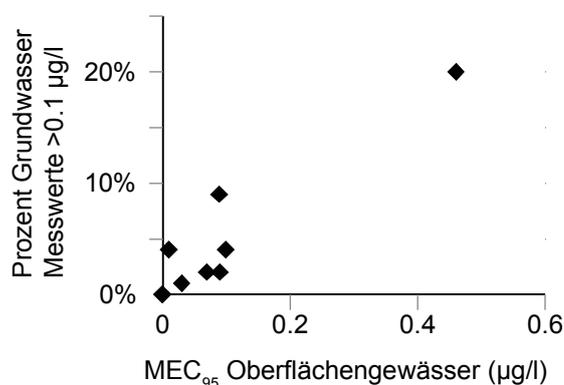


Abbildung 15 Vergleich von MEC₉₅ Messdaten aus Oberflächengewässern mit dem Prozentsatz der Messwerte im Grundwasser die > 0.1 µg/l liegen (BAFU, 2011).

Würde man die gleichen Parameter auf die Messdaten der Abbauprodukte anwenden wie auf die Auswahl der Pflanzenschutzmittel, würde eines von 20 Abbauprodukten mit repräsentativen Messwerten in Oberflächengewässern und zwei von zehn gemessenen Abbauprodukten im Grundwasser in die Kategorie der Messwerte höher als MEC₉₅ >0.1 µg/l fallen. In beiden Fällen ist Chloridazon-Desphenyl das Abbauprodukt mit den höchsten Messwerten. Das Abbauprodukt mit den zweithöchsten Messwerten im Grundwasser ist ebenfalls ein Abbauprodukt von Chloridazon (Chloridazon-methyl-desphenyl). Der Metabolit Chloridazon-Desphenyl wird deshalb als wichtiger Stellvertreter der Abbauprodukte in die Auswahl schweizspezifischer Mikroverunreinigungen aus diffusen Einträgen aufgenommen (Tabelle 13).

Neben den Chloridazonabbauprodukten haben folgende neun Wirkstoffe einen oder mehrere Abbauprodukte deren MEC₉₅ im Oberflächengewässer grösser als 0.1 µg/l ist: Dichlobenil, Metolachlor, Metazachlor, Terbuthylazin, Metribuzin, Metamitron, Atrazin, Acetochlor und Simazin (Anhang A Tabelle A5). Die letzten drei sind heute nicht mehr zugelassen. Mit Ausnahme der nicht mehr zugelassen sowie von Dichlobenil sind alle Ausgangsstoffe in der Auswahl für schweizspezifische Mikroverunreinigungen aus diffusen Einträgen (Tabelle 9). Nach den Chloridazonabbauprodukten haben die Abbauprodukte von Dichlobenil und Metolachlor die höchsten Konzentrationen, sowohl im Oberflächengewässer als auch im Grundwasser (BAFU, 2011).

Weitere Abbauprodukte, die interessant sein könnten, deren Messwerte aber nicht repräsentativ sind, da zu wenig Messungen existieren (Anhang A, Tabelle A5), sind AMPA (Abbauprodukt von Glyphosat) sowie zwei weitere Abbauprodukte von Metolachlor (Metolachlor S-Metabolit CGA 380168; Metolachlor NOA 413173). AMPA ist bereits in der Auswahl für Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser. AMPA ist aber nicht nur ein Abbauprodukt von Glyphosat sondern auch von anderen Phosphonaten (Waschmitteln).

Tabelle 13 Stellvertreter für Abbauprodukte

Stoff	Cas-Nr	Grund für Auswahl	Stellvertreter für
Desphenyl-Chloridazon (Abbauprodukt)	57-68-1 (Sulfonamid)	Wurde in 20% aller Proben im Grundwasser in einem Wert > 0.1 µg/l gemessen und im Oberflächengewässer ist der MEC ₉₅ 0.46 µg/l	Abbauprodukt Chloridazon (Rüben)
<i>Bereits in der Auswahl organische Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser</i>			
AMPA (Abbauprodukt)	1066-51-9 (Phosphoglycin)	Die Messwerte in sind hoch, aber nicht repräsentativ.	Abbauprodukt von Glyphosat und anderen Phosphonaten

3.5.3.3 Hormonaktive Stoffe aus der Nutztierhaltung

Die Situation der hormonaktiven Stoffeinträge aus der Nutztierhaltung in die Schweizer Oberflächengewässer wurde von Götz (2012) umfassend beschrieben. Die folgenden Abschnitte sind deshalb Auszüge aus dem besagten Artikel von Götz (2012).

Die Nutztiere in der Schweiz scheiden jährlich rund fünf- bis zehnmal mehr natürliche Hormone aus als die Schweizer Bevölkerung. Der grösste Teil wird von Milchkühen ausgeschieden, die mehr oder weniger dauerhaft in der Laktationsphase gehalten werden und daher einen erhöhten Hormonspiegel haben. Die Konzentrationen, angegeben in 17β-Estradiolequivalenten (EEQ), bewegen sich in verschiedenen flüssigen Hofdüngern zwischen 5 und 30 µg EEQ/l (Johnson, 2006, Lange, 2002). Hochrechnungen für die Schweiz ergeben total eine Emission von 150–200 kg EEQ/Jahr. Natürliche Östrogene werden nur in sehr untergeordneter Masse (ca. 5%) als freie Hormone ausgeschieden (Fahlenkamp, 2008). Der überwiegende Anteil wird im Körper zur besseren Wasserlöslichkeit zum Teil an Schwefelsäure, hauptsächlich aber an Glukuronsäure gebunden und als Ester ausgeschieden. Die Messung und Bilanzierung der östrogenen Aktivität ist komplex, weil die unveränderten Stoffe und die Esterverbindungen extrem unterschiedliche östrogene Aktivitäten aufweisen, stark unterschiedlich wasserlöslich sind und sich die gut wasserlösliche, kaum aktive Form nach dem Ausscheiden wieder in die aktivere Form umwandelt. Ein grosser Anteil der nicht veresterten Östrogene liegt in Gülle an Feststoffe gebunden vor (Combalber, 2012). Östrogene können schon im pg/l-Bereich bei Langzeitexposition negative Effekte auf Wasserlebewesen haben (Johnson, 2006, Lange, 2002).

Für die natürlichen Hormone Östradiol und Östron kann aufgrund der sehr tiefen Konzentrationen (im Rhein generell unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenzen) keine Stoffflussbilanzierung auf der Basis von Messwertvergleichen aufgestellt werden. Johnson et al. (2006) haben für Grossbritannien abgeschätzt, dass natürliche Östrogene aus der Nutztierhaltung rund 15% zur gesamten östrogenen Fracht beitragen. Das würde heissen, dass trotz der höheren Emissionsrate aufgrund des indirekten Eintragspfads über Hofdünger und landwirtschaftliche Flächen, die Fracht ins Gewässer deutlich geringer ist, als diejenige aus den Kläranlagen.

Mit Östradiol und Östron sind die zwei wichtigsten natürlichen hormonaktiven Stoffe aus diffusen Einträgen bereits auf der Liste für schweizspezifische Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser aufgeführt (Tabelle 14; Götz et al., 2010). Da die Wichtigkeit der hormonaktiven Stoffe aus

diffusen Quellen bis heute nicht gänzlich geklärt ist, werden a) diese beiden Stoffe nicht auf die Liste der diffus relevanten Stoffe gesetzt und b) keine weiteren hormonaktiven Stoffe, die Nutztierhaltung spezifisch sind, in die Stoffauswahl genommen.

Tabelle 14 *Hormonaktive Stoffe aus dem Konzept für organische Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser ausgewählt (Götz et al., 2010).*

Stoff	Cas-Nr	Grund für Auswahl	Stellvertreter für
<i>Die folgenden Stoffe werden nicht für die diffusen Einträge ausgewählt, sind aber im Konzept für organische Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser ausgewählt (Götz et al., 2010).</i>			
Östradiol (Natürliches Östrogen)	50-28-2	Stammt sowohl aus der Nutztierhaltung als auch aus dem kommunalen Abwasser	Nutztierhaltung / kommunales Abwasser
Östron (Natürliches Östrogen)	53-16-7	Stammt sowohl aus der Nutztierhaltung als auch aus dem kommunalen Abwasser	Nutztierhaltung / kommunales Abwasser

3.5.3.4 Schwermetalle

Schwermetalle sind in Bezug auf diffusen Eintrag nicht zu vernachlässigen. Gemäss der Situationsanalyse zu Mikroverunreinigungen aus diffusen Einträgen (Gälli et al., in preparation-a) sind Kupfer und Zink die gewässerrelevantesten Schwermetalle, weshalb sie in die Stoffauswahl aufgenommen werden (Tabelle 15).

Tabelle 15 *Stellvertreter für Schwermetalle*

Stoff	Cas-Nr	Grund für Auswahl	Stellvertreter für
Kupfer (Schwermetall)	Verschiedene	Kupfer stammt aus verschiedenen Quellen.	Kommt aus verschiedenen Quellen
Zink (Schwermetall)	Verschiedene	Zink stammt aus verschiedenen Quellen.	Kommt aus verschiedenen Quellen

Die Relevanz von Kupfer und Zink wird auch in internationalen Studien bestätigt. In einer deutschen Studie wurden Stoffflussanalysen zu Kupfer und Zink gemacht, wobei ein klarer Handlungsbedarf zur Verringerung der diffusen Emissionen dieser zwei Schwermetalle formuliert wurde (Hillenbrand et al., 2005). Aus Studien der IKSR geht hervor, dass rund 70 % der Gesamtemissionen von Kupfer und Zink aus diffusen Einträgen stammen und diese im Vergleich zu den anderen Schwermetallen am grössten sind. Im Rheineinzugsgebiet sind zudem diese zwei Schwermetalle zusammen mit Cadmium die einzigen Schwermetalle, die von der Zielvorgabe abweichen (Braun et al., 2003).

3.5.3.5 Deponien und atmosphärische Deposition

Einträge aus Deponien, wie zum Beispiel der Eintrag von polychlorierten Biphenylen (PCBs), erfolgen zwar diffus, die spezifischen Stoff-Quellen-Kombinationen sind aber von der betrachteten Deponie und den dort gelagerten Abfällen abhängig und somit lokal-spezifisch. Es macht deshalb keinen Sinn, solche Wirkstoffe in eine schweizweite Auswahl aufzunehmen. Untersuchungen zu Deponieeinträgen gehören aus diesem Grund zu den Spezialbeobachtungen und nicht zum gesamtschweizerischen Monitoring.

Stoffgruppen, bei denen die atmosphärische Deposition eine Rolle spielt, sind die perfluorierten Tenside (PFTs), Quecksilber, Flammenschutzmittel oder auch atmosphärische Abbauprodukte wie Trifluoressigsäure, ein Abbauprodukt von handelsüblichen Kühlmitteln. Eine Studie (Götz, 2012a) kommt zum Schluss, dass die atmosphärische Deposition in anthropogen beeinflussten Oberflächengewässern für die Gesamtlast an Mikroverunreinigungen und insbesondere für stark belastete Gewässerabschnitte (Hotspots) höchstwahrscheinlich von untergeordneter Bedeutung ist.

Aus diesen Gründen wird vorgeschlagen, diese Stoff-Quellen-Kombinationen in koordinierten Spezialuntersuchungen zu bearbeiten. Für ein schweizweites regelmässiges Monitoring sind die zu erwartenden Konzentrationen dieser Stoffe viel zu heterogen und es wäre nicht zu erwarten, dass besonders problematische Gewässerabschnitte so identifiziert werden könnten. Untersuchungen zur atmosphärischen Deposition von verschiedenen Stoffen werden beispielsweise von der Eidgenössischen Materialprüfungsanstalt EMPA durchgeführt (A. Gerecke, 2012, Empa, http://www.empa.ch/plugin/template/empa*/60161).

3.6 Spurenanalytische Methode

Die allermeisten ausgewählten, schweizspezifischen Mikroverunreinigungen können mit flüssigchromatographischen Methoden (HPLC) gekoppelt mit Massenspektrometrie (MS) bestimmt werden. Für einige werden gaschromatographische Methoden (GC) gekoppelt mit Massenspektrometrie (MS) benötigt. Einige der ausgewählten Stoffe sind jedoch nur mit grossem Zusatzaufwand analysierbar. Tabelle 16 gibt einen Überblick über die ausgewählten Stoffe sowie mögliche analytische Methoden und eventuelle analytische Schwierigkeiten.

Für Details zum analytischen Verfahren inklusive Probenlagerung, Anreicherung, Chromatographie, Detektion und Qualitätssicherung wird auf das Kapitel 3.5 des Erhebungskonzeptes für Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser verwiesen (Götz et al. 2010).

Tabelle 16 Schweizspezifische Mikroverunreinigungen aus diffusen Einträgen: Gängige analytische Methoden und analytisch problematische Stoffe. Kursiv geschriebene Substanzen sind analytisch überdurchschnittlich aufwändig oder problematisch. (Grau geschriebene Stoffe sind weniger relevant)

Cas-Nr	Stoff	Wirkart	Summenformel	Mol- masse	Vorschlag für gängige Methode ¹			Zulassung ² / Kommentare
Stoffe ohne analytische Probleme								
333-41-5	Diazinon	Insektizid	C12H21N2O3PS	304.4	HPLC	GC	MS	P ^x B ^x T
60-51-5	Dimethoat	Insektizid	C5H12NO3PS2	229.3	HPLC	GC	MS	P
138261-41-3	Imidacloprid	Insektizid	C9H10ClN5O2	255.7	HPLC		MS	P B T
161050-58-4	Methoxyfenozid	Insektizid	C22H28N2O3	368.5	HPLC		MS	P
23103-98-2	Pirimicarb	Insektizid	C11H18N4O2	238.4	HPLC	GC	MS	P
153719-23-4	Thiamethoxam	Insektizid	C8H10ClN5O3S	291.7	HPLC		MS	P
111988-49-9	Thiacloprid	Insektizid	C10H9ClN4S	252.72	HPLC		MS	PB
131860-33-8	Azoxystrobin	Fungizid	C22H17N3O5	403.4	HPLC		MS	P
188425-85-6	Boscalid	Fungizid	C18H12Cl2N2O	343.2	HPLC		MS	P
10605-21-7	Carbendazim	Fungizid	C9H9N3O2	191.2	HPLC		MS	P B
94361-06-5	Cyproconazol	Fungizid	C15H18ClN3O	291.8	HPLC		MS	P B
121552-61-2	Cyprodinil	Fungizid	C14H15N3	225.3	HPLC		MS	P
133855-98-8	Epoxiconazol	Fungizid	C17H13ClFN3O	329.8	HPLC		MS	P
140923-17-7	Iprovalicarb	Fungizid	C18H28N2O3	320.4	HPLC		MS	P
70630-17-0	Metalaxyl-M	Fungizid	C15H21NO4	279.3	HPLC	GC	MS	P
24579-73-5	Propamocarb	Fungizid	C9H20N2O2	188.3	HPLC		MS	P
53112-28-0	Pyrimethanil	Fungizid	C12H13N3	199.1	HPLC		MS	P
107534-96-3	Tebuconazol	Fungizid	C16H22ClN3O	307.8	HPLC		MS	P B
94-75-7	2,4-D	Herbizid	C8H6Cl2O3	221.0	HPLC		MS	P
1912-24-9	Atrazin	Herbizid	C8H14ClN5	215.7	HPLC	GC	MS	P ^x
25057-89-0	Bentazon	Herbizid	C10H12N2O3S	240.3	HPLC		MS	P
1698-60-8	Chloridazon	Herbizid	C10H8ClN3O	221.6	HPLC		MS	P
15545-48-9	Chlorotoluron	Herbizid	C10H13ClN2O	212.7	HPLC		MS	P
1918-00-9	Dicamba	Herbizid	C8H6Cl2O3	221.0	HPLC		MS	P
330-54-1	Diuron	Herbizid	C9H10Cl2N2O	233.1	HPLC		MS	P B
26225-79-6	Ethofumesat	Herbizid	C13H18O5S	286.3	HPLC	GC	MS	P
34123-59-6	Isoproturon	Herbizid	C12H18N2O	206.3	HPLC		MS	P B
330-55-2	Linuron	Herbizid	C9H10Cl2N2O2	249.1	HPLC		MS	P
94-74-6	MCPA	Herbizid	C9H9ClO3	200.6	HPLC		MS	P Mat
16484-77-8	Mecoprop-P	Herbizid	C10H11ClO3	214.7	HPLC		MS	P
41394-05-2	Metamitron	Herbizid	C10H10N4O	202.2	HPLC	GC	MS	P
67129-08-2	Metazachlor	Herbizid	C14H16ClN3O	277.75	HPLC		MS	P
21087-64-9	Metribuzin	Herbizid	C8H14N4OS	214.3	HPLC		MS	P
15299-99-7	Napropamid	Herbizid	C17H21NO2	271.4	HPLC	GC	MS	P
111991-09-4	Nicosulfuron	Herbizid	C15H18N6O6S	410.4	HPLC		MS	P
87392-12-9	S-Metolachlor	Herbizid	C15H22ClNO2	283.8	HPLC	GC	MS	P
5915-41-3	Terbutylazin	Herbizid	C9H16ClN5	229.7	HPLC	GC	MS	P
886-50-0	Terbutryn	Herbizid	C10H19N5S	241.4	HPLC	GC	MS	B
6339-19-1	Desphenyl- Chloridazon	Abbauprodukt	C4H4ClN3O	145.0	HPLC		MS	P ^{ab}
57-68-1	Sulfamethazin	Antibiotikum	C12H14N4O2S	278.1	HPLC		MS	T
134-62-3	DEET	Repellent	C12H17NO	191.3	HPLC	GC	MS	B
Stoffe mit analytischen Schwierigkeiten (zum Teil mit Spezialanalytik messbar)								
2921-88-2	Chlorpyrifos	Insektizid	C9H11Cl3NO3PS	350.9	HPLC	GC	MS	P / BG>>QK
5598-13-0	Chlorpyrifos-methyl	Insektizid	C7H7Cl3NO3PS	322.5	HPLC	GC	MS	P / BG>>QK
52315-07-8	Cypermethrin	Insektizid	C22H19Cl2NO3	416.3		GC	MS	P B / BG>>QK
3380-34-5	Triclosan	Antibakteriell	C12H7Cl3O2	288.0	HPLC		MS	B / BG hoch, sorptiv, eher Eintrag ARA
28159-98-0	Irgarol / Cybutrin	Algizid	C11H19N5S1	253.1	HPLC	GC	MS	B / BG hoch, nicht mehr so wichtig
1071-83-6	<i>Glyphosat</i>	<i>Herbizid</i>	<i>C3H7NO5P</i>	<i>168.1</i>	<i>HPLC</i>		<i>MS</i>	<i>P / Sorptiv</i>
1066-51-9	<i>AMPA</i>	<i>Abbauprodukt</i>			<i>HPLC</i>		<i>MS</i>	<i>P^{ab} / Sorptiv</i>
Anorganische Mikroverunreinigungen								
	Kupfer	Schwermetall	CU			ICP	MS	
	Zink	Schwermetall	Zn			ICP	MS	

¹ BG= Bestimmungsgrenze, HPLC = High pressure Liquid Chromatography, GC = Gas Chromatography, MS = Massenspektrometrie, QK = Umweltqualitätskriterium

² Zugelassen laut: P= Pflanzenschutzmittelverordnung, B= Biozidproduktverordnung, T = Tierarzneimittelverordnung, Mat= Materialschutz, P^x und B^x = Stoff heute nicht mehr zugelassen, ^{ab} = Abbauprodukt

3.7 Diskussion und Ausblick zur Stoffauswahl

3.7.1 Auswahl schweizspezifischer Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser

In der Auswahl schweizspezifischer Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser sind 12 der insgesamt 47 Stoffe ebenfalls diffus relevant. Bis auf Irgarol kamen alle Stoffe in die engere Auswahl, der in Kapitel 3.5 durchgeführten Priorisierung. In dem nun hier vorliegenden Konzept zu diffusen Einträgen von Mikroverunreinigungen wurden zusätzlich zu den 12 bereits ausgewählten Stoffen weitere 36 Stoffe ausgewählt.

Es ist das Ziel, die Auswahl der schweizspezifischen Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser und jene aus diffusen Einträgen in einer späteren Vollzugshilfe zu einer Gesamtliste zusammenzufügen.

3.7.2 Einfluss von Messwerten aus kleinen Fließgewässern auf den MEC₉₅

Da die höchsten Konzentrationen in kleinen Gewässern erwartet und gefunden werden (Munz et al., 2012, Kapitel 2.2.2), wurde die Kategorisierung aller Pestizide in einem weiteren Schritt nur mit Messungen aus kleinen Gewässern (Flussordnungszahl 1 und 2) durchgeführt. Die Resultate zeigten, dass 12 Stoffe zusätzlich in die Kategorie „Gemessene Umweltkonzentration hoch“ kommen würden. Neun von diesen 12 wurden aber bereits aufgrund des Eintragsindikators ausgewählt. Dies zeigt, dass der Eintragsindikator, nebst den Messwerten, ein gutes Mass für die Auswahl ist.

Von den drei Stoffen, die trotz hoher Konzentrationen in kleinen Gewässern nicht ausgewählt wurden, ist Simazin heute verboten und Prochloraz wurde nicht ausgewählt, da es bereits genügend Stellvertreter für Getreide gab; der Eintragsindikator liegt aber ebenfalls oberhalb des Grenzwertes von 50. Der letzte Stoff Dichlofluanid kam aufgrund der relativ niedrigen prioUQW (0.01 µg/l) in die Kategorie „Gemessene Umweltkonzentration hoch“. Dichlofluanid ist aber nicht stabil in wässrigen Wochenmischproben (DT₅₀ < 7 d) und wurde deshalb nicht ausgewählt.

3.7.3 Bedeutung und Grenzen der Stoffauswahl

Es war nicht das Ziel der Auswahl von schweizspezifischen Mikroverunreinigungen aus diffusen Einträgen, eine vollständige Liste aller diffus relevanten Stoffe zu generieren, sondern solche Stoffe auszuwählen, die mit Sicherheit relevant sind und in den meisten Gewässern gefunden werden und sich somit für ein schweizweites Monitoring eignen. Ein wichtiger Aspekt der Auswahl war auch, dass möglichst alle als potentiell relevant eingestuft, diffusen Quellen durch diese Auswahl vertreten sind (Kapitel 3.1). Konkret bedeutet dies zum Beispiel, dass es möglich ist, dass ein nicht-ausgewähltes Getreideherbizid in höheren Konzentrationen auftritt als ein ausgewähltes Tierarzneimittel.

Die Auswahl ist zudem durch verschiedene Aspekte, wie das Vorhandensein eines quantitativen Messverfahrens (analytische Machbarkeit) oder der Anzahl Stoffe, die beurteilt werden können (~40), limitiert.

Zumindest für die Pflanzenschutzmittel kann gesagt werden, dass 70% der als gewässerrelevant identifizierten Fungizide und Herbizide ausgewählt wurden (Eintragsindikator >50) und bei den Insektiziden sogar 100%. Würde man bei den Insektiziden ebenfalls den Eintragsindikator-Schwellenwert von 50 statt 1 wählen, müssten Cypermethrin und Chlorpyrifos gestrichen werden. Es wurde aber beschlossen, diese aufgrund ihrer hohen Toxizität trotzdem in der Auswahl zu belassen.

3.7.4 Aktualisierung der Auswahl

Wie die Auswertungen der Zulassungsdaten und der Verkaufsmengen gezeigt haben, kann sich das Spektrum der angewendeten Pflanzenschutzmittel und Biozide schon innerhalb weniger Jahre stark verändern. Eine periodische Anpassung ist deshalb wichtig. Zusätzlich könnten Stoffe, die zwar in der Auswahl waren, aber nie detektiert wurden, bei einer solchen Anpassung aus der Auswahl gestrichen werden, um den Untersuchungsaufwand zu mindern.

Eine solche Überprüfung könnte aufgrund der in diesem Projekt entwickelten Datenbank zu den Pflanzenschutzmitteln und Bioziden mit Hilfe von neueren Anwendungsdaten und Zulassungsdaten durchgeführt werden. Ein konkreter Vorschlag sowie eine Abschätzung des Arbeitsaufwandes werden folgen.

4 Erhebungskonzept: Diffuse Einträge

Das hier vorliegende Beurteilungs- und Erhebungskonzept hat den Fokus auf der Fragestellung „*Wie stark sind die Oberflächengewässer durch diffuse Einträge belastet?*“ Die Untersuchungen sollen Resultate liefern, die mit ökotoxikologischen Qualitätskriterien vergleichbar sind. Das Erhebungskonzept fokussiert auf die Erhebung der Stoffe in der Wasserphase, also auf gewässergängige, mobile Mikroverunreinigungen.

Für die Erhebung der Belastung oberirdischer Fließgewässer durch Mikroverunreinigungen aus diffusen Einträgen schlagen wir ein Vorgehen in drei Stufen vor:

1. Standortauswahl - Identifizieren potentiell belasteter Fließgewässer
2. Probenahmestrategie - Untersuchung potentiell belasteter Fließgewässer
3. Stoffauswahl – Auswahl potentiell vorkommender Stoffe

Eine sorgfältige Planung der Standortauswahl, der Probenahmestrategie und der Stoffauswahl lohnen sich, denn sie beeinflussen die Resultate massgeblich und sind im Verhältnis zu Kosten und Aufwand bei der chemischen Analyse der Proben günstig. Im Folgenden werden die ersten 2 Stufen genauer erläutert. Die 3. Stufe – Stoffauswahl - wurde bereits in Kapitel 3 ausführlich beschrieben.

4.1 Standortauswahl - Identifizierung von potentiell belasteten Fließgewässern

Eine flächendeckende Untersuchung der Schweizer Fließgewässer mittels chemischer Analysen in Bezug auf Mikroverunreinigungen aus diffusen Einträgen ist aus finanziellen und zeitlichen Gründen nicht tragbar. Flächendeckend (Stufe F) ist die erste Stufe des Modul-Stufen-Konzeptes¹⁰, welches standardisierte Methoden zur Untersuchung und Beurteilung der Fließgewässer in der Schweiz beschreibt (BUWAL, 1998). In Ergänzung zur Stufe F werden im Modul-Stufen-Konzept aber auch Untersuchungen auf Stufe S und A, system- und abschnittsbezogen erarbeitet. Untersuchungen zu Mikroverunreinigungen, insbesondere auch die diffusen Einträge, sind auf den Stufen S und A einzuordnen, also eher als Spezialuntersuchungen einzustufen. Dies bedeutet, dass einige wenige spezifische Untersuchungsstandorte gewählt werden müssen. Dabei spielt die konkrete Fragestellung der geplanten Untersuchung eine massgebliche Rolle bei der Identifizierung des optimalen Standorts. Der erste Schritt ist deshalb eine klare Definition der Fragestellung. Mögliche Fragestellungen können grob in die folgenden drei Gruppen unterteilt werden:

¹⁰ Weitere Informationen zum Modul-Stufen-Konzept des BAFU finden sich auf <http://www.modul-stufen-konzept.ch>

- a) Untersuchung einer „Standardsituation“, in der alle diffus relevanten Quellen (z.B. Landwirtschaft, Mischwasserüberläufe, Meteorwasser) vorkommen (eher Monitoring).
- b) Untersuchung einer „überdurchschnittlich stark belasteten Situation“, in der eine Quelle, z.B. Obstanlagen oder Siedlung, mit den höchsten Flächenanteilen vorkommen (eher Spezialbeobachtungen).
- c) Untersuchungen von Fließstrecken, bei denen man Hinweise darauf hat, dass die Biologie in einem schlechten Zustand ist und man die Ursache identifizieren möchte (Quellenidentifikation).

4.1.1 Landnutzung

In allen drei Fällen lohnt es sich, eine detaillierte Landnutzungsanalyse der Einzugsgebiete durchzuführen. Als Einzugsgebiet wird hier das gesamte Gebiet bezeichnet, welches durch das Gewässer an einem Standort entwässert wird. In den Fällen a) und b) braucht es eine Gegenüberstellung aller Einzugsgebiete und im Fall c) eine detaillierte Analyse des betreffenden Einzugsgebietes und möglicher Untereinzugsgebiete. Ist wie im Fall c) bereits klar, welches Gebiet man untersuchen möchte, lohnt sich trotzdem die Landnutzung des ausgewählten Gebietes mit anderen Einzugsgebieten zu vergleichen. Damit klärt man ab, ob in Bezug auf die Landnutzung eher eine Standardsituation oder eine überdurchschnittlich stark belastete Situation untersucht wird. Beispiele solcher Einordnungen in den gesamtschweizerischen Kontext wurden in Kapitel 2.1.1 in Abbildung 3 oder im Kapitel 2.3.2 in Abbildung 8 dargestellt.

Mit einer Landnutzungsanalyse verschiedener Standorte und deren Einzugsgebiete können in einem ersten Schritt, wie oben beschrieben, potentiell interessante Gebiete identifiziert werden. Solche Landnutzungsanalysen wurden vom BAFU für das ganze Schweizer Gewässernetz durchgeführt und stehen nun zur Verfügung. Daten zu Einzugsgebieten (> 2 km²) sind online unter GEWISS¹⁰ erhältlich, oder können als schweizweiter Geodatensatz heruntergeladen werden¹¹.

Generell kann bei der Auswahl des Einzugsgebietes, beziehungsweise des Untersuchungsstandorts, darauf fokussiert werden, dass möglichst geringe Anteile von Wald und unproduktiven Flächen wie z.B. Gesteinshalden vorliegen. Aus diesen werden keine Mikroverunreinigungen erwartet.

4.1.2 Informationen aus Monitoringdaten

In einigen Kantonen werden regelmässig Monitoringkampagnen für Mikroverunreinigungen an verschiedenen Standorten im Kanton durchgeführt (z.B. Sinniger et al., 2011). Der Fokus lag dabei in den letzten Jahren vermehrt auf Einträgen aus ARA, weshalb die Kampagnen meist an mittleren und

¹¹ Webseite: //gewiss.admin.ch , auf Einzugsgebiets-Icon in der Symbolliste klicken (blau), dann auf gewünschten Gewässerabschnitt in der Karte klicken. Die Informationen erscheinen in einem separaten Fenster. Geodatensatz: www.bafu.admin.ch/ezgg-ch

grossen Gewässern stattfanden und monatliche Stichproben gezogen wurden. In diesen Kampagnen werden nebst anderen Spurenstoffen meist auch Pestizide untersucht (siehe auch Kapitel 2.3.1). Die Erfahrungen zeigen, dass solche Untersuchungen sehr gute Hinweise darauf liefern können, welche Standorte potentiell durch Pestizide und andere diffuse Einträge belastet sind. Solche Untersuchungen können also, nebst dem, dass sie selber schon eine gewisse Beurteilung der Belastung ermöglichen, wichtige Hinweise darauf liefern, wo weitere Spezialbeobachtungen nötig bzw. interessant wären.

4.1.3 Gewässergrösse

Je nach Gewässergrösse erwarten wir unterschiedlich starke Belastungen durch diffuse Einträge. Mit der Gewässergrösse entscheidet man sich also oft auch für eine bestimmte Art der Belastung. Grob unterscheiden wir kleine, mittlere und grosse Gewässer (Abbildung 2).

Generell findet man vor allem in kleinen Gewässern (FLOZ 1 und 2, ca. 1 ha - 2 km²) Spitzenkonzentrationen durch diffuse Einträge von Mikroverunreinigungen (Kapitel 2.2.2). An einigen kleinen Gewässern gibt es auch Standorte, wo eine spezifische Landnutzung 80-100% der gesamten Landfläche bedeckt, was bei mittleren und grossen Gewässern selten der Fall ist. Insgesamt werden kleine Gewässer im Rahmen des Vollzugs weniger häufig untersucht (Kapitel 2.3.1). Wir empfehlen deshalb, in zukünftigen Untersuchungen vermehrt die Belastung von kleinen Gewässern, insbesondere von solchen mit einer hohen ökologischen Bedeutung, zu erfassen.

Möchte man die mittlere Belastung von verschiedenen Quellen beurteilen (Fragestellung a), wählt man am besten ein mittleres Einzugsgebiet (FLOZ 3-7, ca. 2 bis 200 km²). Bei mittleren Einzugsgebieten greift auch die in Kapitel 3 empfohlene Substanzauswahl besser als bei kleineren. Die kleineren Einzugsgebiete sind unter Umständen stark durch lokale Bedingungen beeinflusst (Kapitel 2.1.1). Oftmals werden aus Repräsentativitäts- bzw. Kommunikationsgründen mittlere bis grosse Gewässer als Standorte gewählt. Denn wenn in einem mittleren bis grossen Gewässer ein Problem festgestellt wird, hat das eine andere Aussagekraft als wenn es in einem einzelnen kleinen Gewässer der Fall ist. Es darf aber nicht vergessen werden, dass die kleinen Gewässer zum Teil stärker belastet sind, und diese für die Ökologie auch der grösseren Gewässer vermutlich eine tragende Rolle spielen.

Im Vergleich zu kleinen und mittleren Gewässern liegen grosse Gewässer meist unterhalb von grösseren Seen. Dabei stellt sich bei diesen eher die Frage nach der Fracht und weniger nach der Konzentration (Kapitel 2.2.2).

4.1.4 Weitere Aspekte der Standortauswahl

Hat man zwei bis drei potentiell interessante Einzugsgebiete in einem Kanton oder einer Region identifiziert, ist es sinnvoll, diese vor Ort zu überprüfen. Anhang F gibt eine Übersicht über mögliche konkrete Fragen, die bei einer Planung und der anschliessenden Einzugsgebetsbetrachtung gestellt werden können.

Je nach Einzugsgebiet und Fragestellung kann es sinnvoll sein, zusätzlich zur Hauptmessstelle in Untereinzugsgebieten oder auch in grösseren Einleitern, wie zum Beispiel Kläranlagen, Mischwasserüberläufen oder grossen Drainagen, Proben zu nehmen.

Für die Interpretation der erhobenen Daten ist es zudem von grossem Nutzen, wenn in der Nähe des Untersuchungsstandortes eine Abflussmessstelle und/oder eine Wetterstation liegen. Der Abfluss kann für die Berechnung der Maximalkonzentrationen basierend auf einer gemessenen mittleren Konzentration (Kapitel 5.1) verwendet werden.

4.2 Probenahmestrategie - Untersuchung potentiell belasteter Fließgewässer

4.2.1 Probenahme

Die zu wählende Probenahmestrategie hängt, wie die Standortauswahl, massgeblich von der Fragestellung ab. Das hier vorgestellte Konzept zur Beurteilung von Mikroverunreinigungen aus diffusen Einträgen hat vor allem zum Ziel, gemessene Konzentrationen mit ökotoxikologischen Qualitätskriterien zu vergleichen.

Tabelle 17 gibt eine Übersicht über zentrale Fragestellungen im Bereich der Gewässerqualität und dazugehörige optimale Probenahmestrategien. Für die repräsentative Erfassung und Beurteilung von diffusen Einträgen sind, wie weiter unten begründet, zeitproportionale Zweiwochenmischproben optimal. Je nach Wahl der Probenahmestandorte und der Landnutzung im Einzugsgebiet ist zudem eine Quellenidentifikation möglich. Für eine Erfassung der Fracht sind zeitproportionale Proben suboptimal, da sie die Fracht von diffusen Einträgen in der Regel eher unterschätzen (Kapitel 2.4). Die Erfassung der Fracht ist aber auch nicht der Schwerpunkt des Vollzugs.

Im Folgenden wird die Empfehlung von zeitproportionalen Zweiwochenmischproben begründet, sowie die Aussagekraft von abflussproportionalen Mischproben, von Stichproben und der durch die Leitfäden der WRRL vorgegebenen Strategie (EU) näher beschrieben.

Empfohlene Strategie: Zeitproportionale Zweiwochenmischproben

Um ökotoxikologische Aspekte der Gewässerqualität zu beurteilen, werden gemessene Konzentrationen mit Qualitätskriterien verglichen. Eine wichtige Frage ist daher, welche Art der Probenahme sich eignet, um die resultierenden Konzentrationen mit Qualitätskriterien zu vergleichen. Sehr vereinfacht gesagt, hängt der Effekt auf aquatische Organismen davon ab, wie lange diese welcher Konzentration ausgesetzt sind (Habers Gesetz zitiert in EFSA, 2013). Die Effektstärke wird also durch das Produkt aus Zeit und Konzentration (Abbildung 16) bestimmt. Für die Probenahme zur Beurteilung der chronischen Effekte bedeutet dies, dass man entweder zeitlich hoch aufgelöste Einzelproben ziehen muss um die Dynamik zu erfassen (Abbildung 16, links) oder zeitproportionale Mischproben (Abbildung 16, rechts). Das resultierende Produkt aus Zeit und Konzentration ist in beiden Fällen dasselbe (Fläche unterhalb Kurven in Abbildung 16).

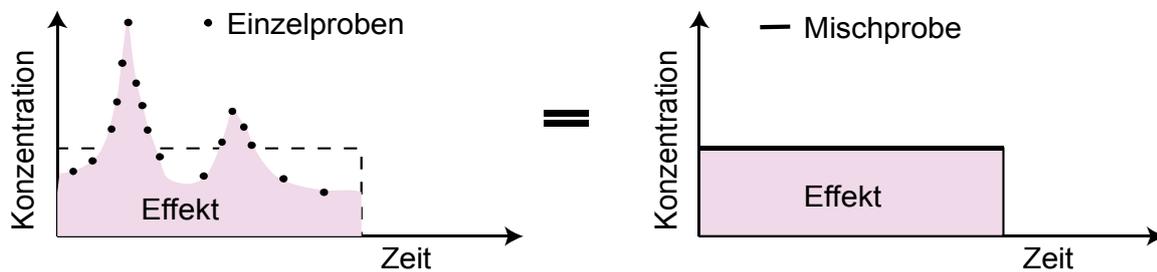


Abbildung 16 Schematische Abbildung des Zusammenhangs: „ökotoxikologischer Effekt = Zeit x Konzentration“. Dies bedeutet, dass eine zeitproportionale Mischprobe (rechts) den gleichen chronischen Effekt repräsentiert wie viele Einzelproben (links).

Die Frage ist demnach, welche Zeitdauer einer chronischen Exposition entspricht. Bei der Pflanzenschutzmittelzulassung wird für eine verwandte Fragestellung (über welchen Zeitraum man die fluktuierende Exposition der Pflanzenschutzmittel im Gewässer zu einem „Time-Weighted-Average“ mitteln kann statt die maximale Konzentration für die Risikocharakterisierung heranzuziehen) als Standard eine Zeitdauer von einer Woche vorgeschlagen (EFSA, 2013). Allerdings wird darauf verwiesen, dass sich die Bestimmung des Zeitraumes idealerweise an der Dauer des chronischen Tests orientieren soll, der für die Beurteilung herangezogen wird. Für die Herleitung von chronischen Qualitätskriterien werden Testdaten verwendet, bei denen die Organismen bestimmten Substanzen zwischen 72 Stunden und mehreren Wochen ausgesetzt werden (Abbildung 17). **Eine Zweiwochenmischprobe entspricht also in etwa der Zeitdauer der Tests, die zur Herleitung der chronischen Qualitätskriterien herangezogen werden.** Dabei ist zu beachten, dass Algen und höhere Wasserpflanzen sowie Krebstiere und Insekten aufgrund der spezifischen Toxizität von Pflanzenschutzmitteln in der Regel die am stärksten betroffenen Gruppen sind (Tabelle 19 in Kapitel 5.1.1). Die Konzentration in einer zeitproportionalen Zweiwochenmischprobe kann somit direkt mit dem chronischen Qualitätskriterium verglichen werden. Eine ausführlichere Analyse und Begründung finden sich im Kapitel 5.1.1.

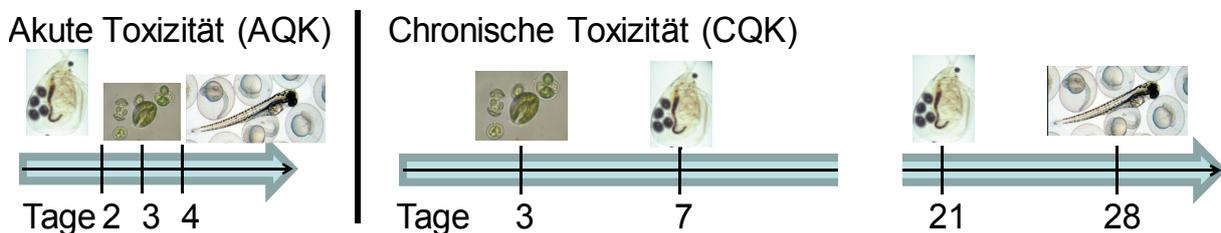


Abbildung 17 Übersicht über die Zeitdauer der verschiedenen Tests welche zur Herleitung von chronischen Qualitätskriterien verwendet werden. Für Fische werden 28 Tage im TGD for EQS als minimale Zeitdauer für einen chronischen Test definiert. Je nach Fischart, Endpunkt und Testsubstanz können auch längere Tests zur Verfügung stehen. Allerdings gehören Fische auch für die meisten Mikroverunreinigungen aus diffusen Quellen nicht zu den besonders empfindlichen taxonomischen Gruppen.

Tabelle 17 Wahl der optimalen Probenahmestrategie (Zeilen) für die diffuse Belastung in kleinen und mittleren Gewässer in Bezug auf Aufwand und Aussagekraft und in Abhängigkeit der Fragestellung (Spalten). Grau hinterlegt sind die für die Fragestellung optimalen Strategien, mit „–“ gekennzeichnet sind jene, die kaum aussagekräftig sind für die jeweilige Fragestellung. Die dick umrahmte Fragestellung und Methode wird in diesem Konzept als optimal (Aussagekraft vs. Aufwand) vorgeschlagen.

		Fragestellung				
		Erfassung und Beurteilung von effektrelevanter Belastung diffuser Einträge	Vertieftes Systemverständnis/ Quellenidentifikation ¹	Erfassung von Frachten aus diffusen Einträgen	Identifizierung potentiell belasteter Fliessgewässer ⁸	Erfassung und Beurteilung effektrelevanter Belastung durch ARA
		Aussagekraft / Aufwand	Aussagekraft / Aufwand	Aussagekraft / Aufwand	Aussagekraft / Aufwand	Aussagekraft / Aufwand
Probenahmestrategie	4-12 monatliche Stichproben / Tagesmischproben	- / gering	- / gering	- / gering	+ ⁸ / gering	+ / gering
	Zeitproportionale Zweiwochen- mischproben	++ / mittel	+ ² / mittel	+ / hoch ⁶	+ ⁸ / mittel	+++ ³ / mittel
	Pegelproportionale ⁷ / Abflussproportionale Mischproben	+ ⁵ / mittel-hoch ⁷	++ ² / mittel-hoch ⁷	+++ / hoch ⁶	+ ⁸ / mittel-hoch	+ / mittel-hoch ⁷
	Zeitlich hoch aufgelöste Ereignisproben ^{1,4}	+++ / sehr hoch ⁴	+++ / sehr hoch ⁴	+++ / sehr hoch ⁴	+ ⁸ / mittel-hoch	+++ / sehr hoch ⁴

¹ Ein detaillierteres Systemverständnis ist oft zur Quellenidentifikation von Stoffen mit mehreren möglichen Quellen notwendig.

² Mischproben mit mehreren räumlich verteilten Probenahmestellen im Gewässer inkl. Eintragspfaden (Mischwasserüberlauf etc.) können ebenfalls Aufschluss über Quellen liefern.

³ Die Erfassung und Beurteilung der ARA-Einträge mit Mischproben ist aussagekräftiger als mit Stichproben, sie ist aber mit einem Mehraufwand verbunden.

⁴ Meist müssen mehrere Ereignisse mit mehreren Proben pro Ereignis untersucht werden, um eine Übersicht zu erhalten. Es handelt sich deshalb um eine sehr aufwändige Methode.

⁵ In abflussproportionalen Proben werden, aufgrund der oftmals positiv korrelierten Abfluss- und Konzentrationsdynamik, meist höhere Konzentrationen von diffus eingetragenen Stoffen gemessen als in zeitproportionalen.

⁶ Der Aufwand um mit zeitproportionalen Proben die Fracht zu bestimmen ist hoch, da nebst dem Probenehmer eine Abflussmessung nötig ist. Dies ist bei den anderen Fragestellungen nicht dringend nötig, aber ebenfalls empfehlenswert.

⁷ Der Aufwand für pegelproportionale Proben, ist deutlich geringer als jener für abflussproportionale Proben, da keine separate Abflussmessung nötig ist. Pegelproportionale Mischproben werden mit dem passiven Probenehmer gezogen, diese werden bereits von mehreren kantonalen Gewässerschutzfachstellen eingesetzt.

⁸ Die Identifizierung potentiell belasteter Fliessgewässer kann in einem ersten Schritt auch über Landnutzungsanalysen geschehen (Kapitel 4.1); weitere Hinweise können orientierende Stichproben liefern. Alle anderen Probenahmestrategien sind für die Identifikation potentiell belasteter Fliessgewässer zu aufwändig.

Mischproben können nur beschränkt mit akuten Effekten verglichen werden (Kapitel 2.4). Wenn die gemessenen Konzentrationen in einer Zweiwochenmischprobe unter den akuten Effektkonzentrationen liegen, können sie nicht abschliessend beurteilt werden. Grund dafür ist, dass die Tests meist weniger als 96 h dauern und im Gewässer mit Sicherheit höhere Werte als die Mischprobenkonzentration vorkamen. Ein akutes Risiko kann also nie vollständig ausgeschlossen werden.

Der grosse Vorteil von Mischproben gegenüber Studien mit zeitlich hoch aufgelösten Einzelproben ist die deutlich geringere Anzahl Proben, welche aber im Vergleich zu Stichproben trotzdem eine gute Aussagekraft haben (siehe auch Kapitel 2.4).

In Tabelle 17 wird die empfohlene Probenahmestrategie für die Erfassung der diffusen Belastung „Zeitproportionale Zweiwochenmischproben“ (dick umrandet) mit anderen Probenahmestrategien für die Erfassung diffuser Belastungen und mit der Probenahmestrategie für Stoffe aus Punktquellen (Kläranlagen) verglichen. Die Probenahmestrategien für Punktquellen werden hier nicht weiter diskutiert, sie können im Bericht zum Beurteilungskonzept für Einträge aus kommunalem Abwasser nachgelesen werden (Götz et al., 2011).

Aussagekraft von abfluss- und pegelproportionalen Mischproben

Oftmals werden aus verschiedensten Gründen, wie Frachtbestimmung oder der Art der Probenehmer (Passivsammler), abfluss- beziehungsweise pegelproportionale anstatt zeitproportionaler Mischproben genommen. Diese sind für die Beurteilung gemessener Konzentrationen mit chronischen ökotoxikologischen Qualitätskriterien weniger geeignet, da die mittlere Konzentration durch jene in der Abflussspitze dominiert ist. In der Regel beträgt der Unterschied zur zeitproportionalen Probenahmestrategie weniger als ein Faktor zwei (Kapitel 2.4), kann aber im extremen Fall bis zu einem Faktor vier betragen.

Um Frachten zu bestimmen, sind abflussproportionale den zeitproportionalen Proben vorzuziehen. Je nach Fragestellung (ökotoxikologische Bewertung oder Frachtbestimmung) ist deshalb die zeitproportionale oder die abflussproportionale Probenahmestrategie sinnvoller. Für eine Effektbewertung von Mikroverunreinigungen aus diffusen Quellen sind, vor allem in kleinen und mittleren Gewässern, zeitproportionale Proben und der Vergleich der gemessenen Konzentrationen mit ökotoxikologischen Qualitätskriterien wichtiger.

Für die Probenahme werden zurzeit vermehrt so genannte Passivsammler verwendet, da diese einfach anzuwenden sind. Diese Probenehmer werden unter Wasser befestigt und sammeln über einen Kapillarschlauch kontinuierlich Wasser. Die Wassersammelrate ist abhängig vom Pegelstand oberhalb des Schlauchs. Die Probenahme ist also quasi-abflussproportional, da der Abfluss in den meisten Gewässern überproportional zum Pegel ansteigt. Diese Methode hat den Vorteil, dass keine zusätzliche Abflussmessung installiert werden muss, der Probenehmer funktioniert also ganz ohne Elektronik.

Die hier beschriebenen Wasser-Passivsammler sind nicht zu verwechseln mit den Membran-Passivsammlern (z.B. Chemcatcher-Disks, Polydimethylsiloxan-Fahnen). Bei diesen wird eine Membran über eine gewisse Zeit ins Wasser gesetzt. Je nach Membrantyp werden unterschiedliche Substanzgruppen kontinuierlich aufgenommen. Diese Membran-Passivsammler werden zurzeit hauptsächlich in der Forschung verwendet, könnten aber in Zukunft auch in der Routineanalytik zur Anwendung kommen (Moschet et al., submitted).

Aussagekraft von Stichproben / Tagesmischproben

Einzelne Stichproben sind bei einmaligen Untersuchungen in kleinen und mittleren Gewässern nur bedingt repräsentativ für die Belastung durch diffuse Einträge (Kapitel 2.4). Bei vielen Stichproben an verschiedenen Standorten, oder in grossen Fließgewässern wird die mittlere Belastungssituation aber relativ gut repräsentiert (z.B. Sinniger et al., 2011, Munz et al., 2012, Kapitel 2.4). Spitzenwerte sind aber allgemein bei Stichproben eher unterrepräsentiert. Um eine belastbare Aussage mit Stichproben machen zu können, müssen also über mehrere Jahre und mehrere Standorte hinweg Stichproben genommen werden. Bei einmaligen Messkampagnen sollten unbedingt mindestens Wochenmischproben, besser Zweiwochenmischproben (siehe oben), genommen werden. Stichproben können aber Hinweise auf mögliche Stoffvorkommen und auf potentiell belastete Standorte liefern.

Monatliche Tagesmischproben sind etwas aussagekräftiger als monatliche Stichproben, da die Wahrscheinlichkeit eine Belastungsspitze zu erfassen grösser ist. Falls die Tagesmischproben aber in trockenen Perioden genommen werden sind sie ebenfalls kaum aussagekräftig für diffuse Einträge, da diese vor allem während Regenereignissen stattfinden.

Zeitlich hoch aufgelöste Probenahmestrategien

Die mit Abstand beste Strategie um eine diffuse Belastung repräsentativ zu erfassen, wäre die Entnahme von zeitlich hoch aufgelösten Proben während mehrerer Regenereignisse (Kapitel 2.4). So erhobene Resultate können beliebig zu zeitproportionalen Zweiwochenmischproben aggregiert, oder auch in Frachten umgerechnet werden. Diese Methode ist aber ungleich aufwändiger als die Erhebung von zeitproportionalen Mischproben, sowohl in der Probenahme (an Abfluss gekoppelt), der analytischen Auswertung (viel mehr Proben) und auch der Dateninterpretation, und ist ausser bei Forschungsprojekten nur in Ausnahmefällen tragbar.

Vorgehen in der EU nach Wasserrahmenrichtlinie

Die EU-WRRL verlangt zur Beurteilung der Gewässerqualität zwölf monatliche Stichproben. Zudem müssen erst ab einer gewissen Gewässergrösse (Einzugsgebiete > 10 km²) Daten erhoben werden. Man ist sich in der EU nicht einig, wie die Werte der zwölf Stichproben mit chronischen und akuten Qualitätskriterien verglichen werden sollen. Vorgeschlagen wird zum einen, das 95. Perzentil von allen zwölf Stichproben und zum anderen auch einzelne Messwerte mit akuten Qualitätskriterien (AQK) zu vergleichen (Duffek et al., 2012). Auch in der Ergänzung der WRRL vom 12.08.2013 wird darauf hingewiesen, dass nicht der höchste gemessene Wert zum Vergleich mit dem AQK herangezogen werden muss, sondern auch statistische Methoden herangezogen werden können, wie die Berechnung eines Perzentils.¹² Allerdings gilt dies unter der Einschränkung, dass dies im Einklang mit Abschnitt

¹² Ergänzung zur WRRL vom 12.08.2013, Artikel 9a Abschnitt (6)b: „Columns 6 and 7 of the table: for any given surface water body, applying the MAC-EQS means that the measured concentration at any representative monitoring point within the water body does not exceed the standard. However, in accordance with Section 1.3.4 of Annex V to Directive 2000/60/EC, Member States may introduce statistical methods, such as a percentile calculation, to ensure an acceptable level of confidence and

1.3.4 des Anhangs V der WRRL geschehen muss. Dort wird gefordert, dass gesichert sein muss, dass „Veränderungen infolge anthropogener Belastungen in den Ergebnissen ausgewiesen werden“.¹³ Für Stoffe mit stark fluktuierenden Konzentrationen wie Pflanzenschutzmittel können diese Veränderungen durch einen Perzentilansatz (basierend auf allen über das Jahr gemessenen Konzentrationen) jedoch nicht korrekt ausgewiesen werden. Die Konzentrationen fluktuieren aufgrund eines anthropogenen Einflusses (saisonale PSM Applikation). Daher ist fraglich, ob der Perzentilansatz für Pflanzenschutzmittel im Einklang mit der WRRL ist. Da es sich um Stichproben handelt, und diese meist niedrigere Konzentrationen zeigen als Mischproben (Kapitel 2.4), halten wir den Vergleich von Einzelwerten statt Perzentilen für Stoffe aus diffusen Einträgen daher für angemessen. Insgesamt halten wir die Strategie der WRRL, in grossen Gewässern zwölf Stichproben zu nehmen, für besser geeignet für Einträge von kommunalem Abwasser als für diffuse Einträge.

4.2.2 Zeitpunkt

Ein weiterer wichtiger Aspekt der Probenahmestrategie ist das Zeitfenster, in welchem man die Untersuchungen durchführt. Einträge von Stoffen, die im Materialschutz in der Siedlung eingesetzt werden, sind das ganze Jahr über zu erwarten. Pflanzenschutzmittel, sowohl aus der Siedlung als auch aus der Landwirtschaft, werden vor allem zwischen Frühling und Herbst appliziert. Dabei ist das Einsatzfenster für spezifische Stoff-Kultur-Kombinationen in der Landwirtschaft meist kürzer als für Pflanzenschutzmittel, die in der Siedlung eingesetzt werden. Beispielsweise wird Terbuthylazin für Mais hauptsächlich im April, Mai und Juni eingesetzt. Glyphosat, welches auch häufig in Siedlungsgebieten eingesetzt wird, kommt hingegen in der ganzen Vegetationsperiode von März bis Oktober vor.

Wie die bestehenden Messungen verschiedener Kantone gezeigt haben (Kapitel 2.3.1), sind die Konzentrationen der meisten Substanzen zwischen April und November erhöht. Für das Erhebungskonzept schlagen wir deshalb vor, von März bis November Zweiwochenmischproben zu nehmen. Dies würde bedeuten, dass man rund 18 Proben pro Untersuchungsstandort erhält. Mit der Beschränkung des Zeitfensters kann es sein, dass gewisse Stoffe nicht gefunden werden. Schränkt man es beispielsweise auf April bis September ein, verpasst man wahrscheinlich die höchsten Konzentrationen von Isoproturon, einem Getreideherbizid, das in relevanten Mengen für Winterweizen und Wintergerste als Vor- und Nachaufauferbizid eingesetzt wird (Einsatz Februar/März, Oktober/November).

precision for determining compliance with the MAC-EQS. Where Member States do so, such statistical methods shall comply with detailed rules laid down in accordance with the examination procedure referred to in Article 9(2) of this Directive.”

¹³ WRRL Anhang V, Abschnitt 1.3.4: „Mit den gewählten Überwachungsfrequenzen muss der Schwankungsbreite bei den Parametern, die sowohl auf natürliche als auch auf anthropogene Ursachen zurückgehen, Rechnung getragen werden. Die Zeitpunkte, zu denen die Überwachung durchgeführt wird, sind so zu wählen, dass die Auswirkungen jahreszeitlich bedingter Schwankungen auf die Ergebnisse so gering wie möglich sind und somit gesichert wird, dass Veränderungen des Wasserkörpers als Veränderungen infolge anthropogener Belastungen in den Ergebnissen ausgewiesen werden. Erforderlichenfalls sind in verschiedenen Jahreszeiten des gleichen Jahres zusätzliche Überwachungen durchzuführen, um dieses Ziel zu erreichen.“

4.3 Stoffauswahl

Die in Kapitel 3 beschriebene Auswahl schweizspezifischer Mikroverunreinigungen deckt die meisten Anwendungen von Pflanzenschutzmitteln auf landwirtschaftlichen Kulturen und die wichtigsten Quellen der Siedlung ab. Die allermeisten der ausgewählten Stoffe wurden im NAWA SPEZ-Screening an mindestens drei Standorten gefunden. Es wird deshalb empfohlen von der Liste schweizspezifischer Stoffe auszugehen. Da die Daten aber auf schweizweiten Auswertungen beruhen und so die lokale Situation nicht berücksichtigt wird, kann es sich lohnen, insbesondere bei kleinen Einzugsgebieten, zusätzlich lokale Pflanzenschutzmittelexperten (z.B. Lohnunternehmer oder landwirtschaftliche Berater für Pflanzenschutzmittel) zu kontaktieren, um die lokal vorkommenden Stoffe zu identifizieren. Bei sehr kleinen Einzugsgebieten (< 1-2 km²) kann eventuell von den Landwirten im Einzugsgebiet erfragt werden, welche Stoffe sie in welchen Mengen applizieren. Bei dieser Grösse der Einzugsgebiete werden die Resultate stark durch einzelne Applikationen beeinflusst.

Bei den Substanzen des Materialschutzes in der Siedlung gibt es vermutlich weniger lokale Unterschiede – eventuell gibt es regionale Unterschiede (Französische Schweiz vs. Deutschschweiz etc.), diese sind aber bis dato nicht untersucht.

5 Beurteilung der Wasserqualität

Für die Beurteilung der Wasserqualität wird in einem ersten Schritt ein auf Einzelstoffen basiertes Verfahren vorgeschlagen. Die Konzentrationen der gemessenen Stoffe werden dazu mit den ökotoxikologischen Qualitätskriterien (AQK, CQK) verglichen. Ergänzend wird in Zukunft ein Verfahren zur Beurteilung der Mischungstoxizität vorgeschlagen werden.

5.1 Einzelstoffbeurteilung anhand von ökotoxikologisch basierten Qualitätskriterien

Generell wird bei einer retrospektiven Risikobewertung eine Umweltkonzentration mit einem Qualitätskriterium verglichen (Tabelle 18). Welches dabei die repräsentative Umweltkonzentration (MEC) ist und ob diese mit dem chronischen (CQK) oder akuten (AQK) Qualitätskriterium verglichen werden muss, hängt dabei auch von der verwendeten Probenahmestrategie ab.

Im Folgenden wird:

- Die Beurteilung der empfohlenen Probenahmestrategie „zeitproportionale Zweiwochenmischproben“ detailliert beschrieben (Kapitel 5.1.4).
- Eine grobe Übersicht über die Möglichkeiten und Einschränkungen der Beurteilung von monatliche Stichproben, abfluss- und pegelproportionalen Mischproben sowie von zeitlich hoch aufgelösten Ereignisproben gegeben (Kapitel 5.1.5).
- Auf den Umgang mit Werten unterhalb der Bestimmungsgrenze sowie der Repräsentativität der Beurteilung in Abhängigkeit von der Probenahmestrategie eingegangen (Kapitel 5.1.6).

Tabelle 18: Schweiz-spezifische organische Mikroverunreinigungen aus diffusen Einträgen: Chronische und akute Umweltqualitätskriterien (AQK: Akute Qualitätskriterien, CQK: Chronische Qualitätskriterien). Die Qualitätskriterien wurden nach dem TGD for EQS der WRRL hergeleitet (CQK= AA-EQS, AQK= MAC-EQS). Zusätzlich sind die jeweils empfindlichsten Organismen, auf denen das QK beruht, angegeben (P=Pflanzen, I= Invertebraten, V= Vertebraten).

Name	CAS Nr	Wirkart	CQK ^{b)} (µg/l)	AQK ^{b)} (µg/l)	Zuordnung der empfindlichsten Organismengruppe	
					CQK	AQK
2,4-D	94-75-7	Herbizid	0.2	1.3	P	P
Atrazine	1912-24-9	Herbizid	a)	a)		
Azoxystrobin	131860-33-8	Fungizid	a)	a)		
Bentazon	25057-89-0	Herbizid	a)	a)		
Boscalid	188425-85-6	Fungizid	11.6	11.6		
Carbendazim	10605-21-7	Fungizid	0.34	0.57	I V	I V
Chloridazon	1698-60-8	Herbizid	a)	a)		
Chlorotoluron	15545-48-9	Herbizid	0.6	0.85	P	P
Chlorpyrifos/ Chlorpyrifos-methyl	2921-88-2/5598-13-0	Insektizid	a)	a)		
Cypermethrin	52315-07-8	Insektizid	a)	a)		
Cyproconazol	94361-06-5	Fungizid	a)	a)		
Cyprodinil	121552-61-2	Fungizid	a)	a)		
Diazinon	333-41-5	Insektizid	0.015	0.015	I	I
Dicamba	1918-00-9	Herbizid	a)	a)		
Dimethoat	60-51-5	Insektizid	0.07	0.977	I	I
Diuron	330-54-1	Herbizid	0.02	0.06	P	P
Epoxiconazol	133855-98-8	Fungizid	a)	a)		
Ethofumesat	26225-79-6	Herbizid	22	26		
Glyphosat	1071-83-6	Herbizid	108	300		
Imidacloprid	138261-41-3	Insektizid	0.013	0.1	I	I
Iprovalicarb	140923-17-7	Fungizid	a)	a)		
Isoproturon	34123-59-6	Herbizid	0.32	1.2	P I	P
Linuron	330-55-2	Herbizid	0.26	1.37	P	P
MCPA	94-74-6	Herbizid	1.34	15.2	P	P I
Mecoprop-P	16484-77-8	Herbizid	3.6	187		
Metalaxyl-M	70630-17-0	Fungizid	a)	a)		
Metamitron	41394-05-2	Herbizid	4	39	P	P
Metazachlor	67129-08-2	Herbizid	a)	a)		
Methoxyfenozid	161050-58-4	Insektizid	a)	a)		
Metribuzin	21087-64-9	Herbizid	a)	a)		
Napropamid	15299-99-7	Herbizid	a)	a)		
Nicosulfuron	111991-09-4	Herbizid	a)	a)		
Pirimicarb	23103-98-2	Insektizid	0.09	1.6	I	I
Propamocarb	24579-73-5	Fungizid	1030	1030		
Pyrimethanil	53112-28-0	Fungizid	a)	a)		
S-Metolachlor	87392-12-9	Herbizid	a)	a)		
Tebuconazol	107534-96-3	Fungizid	1.2	1.4	P I V	P I
Terbutylazine	5915-41-3	Herbizid	0.22	1.28	P I	P
Thiacloprid	111988-49-9	Insektizid	a)	a)		
Thiamethoxam	153719-23-4	Insektizid	a)	a)		
DEET	134-62-3	Biozid	41	410	P I V	P I V
Terbutryn	886-50-0	Herbizid	0.065	0.34	P	P I
Triclosan	3380-34-5	Biozid	0.02	0.02		
Irgarol / Cybutrin	28159-98-0	Biozid	0.0023	0.013		
Chloridazon-desphenyl	6339-19-1	Transformationsprodukt	a)	a)		
AMPA	1066-51-9	Transformationsprodukt	1500	1500		
Sulfamethazin	57-68-1	Tierarzneimittel	30	30		

a) Diese Werte waren zum Zeitpunkt der Veröffentlichung des Berichtes noch nicht verfügbar. Sie werden in Zukunft auf der Homepage des Oekotoxizentrums veröffentlicht:

<http://www.oekotoxizentrum.ch/expertenservice/qualitaetskriterien/vorschlaege/index>

b) Die AQK und CQK Werte können sich aufgrund neuer Erkenntnisse ändern. Aktuelle Werte können auf der Oekotoxizentrumhomepage abgerufen werden (Link siehe oben)

5.1.1 Beurteilung der chronischen Belastung mittels zeitproportionaler Zweiwochenmischproben mit CQK

Wie in Kapitel 4.2.1 erläutert, ist das chronische Qualitätskriterium (CQK) relevant um zeitproportionale Zweiwochenmischproben zu beurteilen. Als Vergleichsgrösse werden alle gemessenen Umweltkonzentrationen (MEC) der einzelnen Proben genommen. Falls die gemessene Umweltkonzentration (MEC) über dem chronischen Qualitätskriterium (CQK) liegt, das heisst, wenn der so genannte Risikoquotient (RQ) grösser eins ist, können negative Einwirkungen auf die aquatischen Lebensgemeinschaften nicht mehr ausgeschlossen werden. Der Vergleich von Zweiwochenmischproben mit dem CQK ist generell gerechtfertigt, da das CQK in den meisten Fällen auf chronischen Tests basiert, welche für die Algen weniger als drei Tage dauern und für Invertebraten zwischen 2-21 Tagen¹⁴. Einzig für jene CQK, deren Werte auf Fischttests beruhen, ist dieser Ansatz nach diesen Überlegungen überprotektiv.

Um zu überprüfen, ob der Vergleich der vorgeschlagenen Integrationsdauer von 2 Wochen für die Substanzen aus dem vorliegenden Beurteilungskonzept eher zu konservativ oder eher zu wenig konservativ ist, wurden die Testdauern der chronischen Tests für die empfindlichsten taxonomischen Gruppen ausgewertet (Tabelle 19). Es wurde nicht allein die Dauer des Tests berücksichtigt, auf dem das CQK letztendlich beruht, sondern auch die Dauer der empfindlichsten Tests aus den anderen taxonomischen Gruppen, wenn diese eine ähnliche Empfindlichkeit gegenüber der Substanz aufweisen. Als ähnlich empfindlich wurden taxonomische Gruppen angesehen, deren empfindlichste Art einen NOEC oder EC10 aufweist, der um weniger als einen Faktor 10 höher als der der empfindlichsten Art im Datensatz ist. In Tabelle 19 ist jeweils angegeben, welche taxonomischen Gruppen dies waren. Grundlage für die Auswertung bildeten die Datensammlungen für die Substanzen, deren Qualitätskriterien im November 2013 bereits veröffentlicht waren: 12 Herbizide, 5 Insektizide, 4 Fungizide, 1 Antibiotikum, 1 Transformationsprodukt.

Die Ergebnisse zeigen, dass für Herbizide der Vergleich mit einer Zweiwochenmischprobe eher zu wenig konservativ ist, da der geometrische Mittelwert für die Testdauer 7 Tage beträgt. Für Insektizide (21 Tage) und Fungizide (24 Tage) ist die vorgeschlagene Integrationsdauer von 2 Wochen eher zu konservativ. Wenn man davon ausgeht, dass dieses Ergebnis repräsentativ für die noch ausstehenden Substanzen ist und man einen nach Wirkart gewichteten Mittelwert für alle Insektizide, Herbizide (inkl. algizide Biozide) und Fungizide im Beurteilungskonzept berechnet (gewichteter Mittelwert = $(21 \text{ Tage} * 9) + (7 \text{ Tage} * 22) + (24 \text{ Tage} * 11) / 42$) erhält man eine mittlere Zeitdauer der chronischen Tests von 14 Tagen. Dies zeigt, dass ein Vergleich des CQK mit der Konzentration in einer Zweiwochenmischprobe ein pragmatischer, aber nicht zu konservativer Ansatz ist.

Für Fungizide gibt es keine standardisierten aquatischen Tests für die eigentliche Zielgruppe (Pilze). Das mag ein Grund dafür sein, warum für viele Fungizide Primärproduzenten, Invertebraten und Vertebraten eine ähnliche Empfindlichkeit zeigen und die meisten chronischen Fischttests mit in die Berechnung eingingen. Da chronische Fischttests eine sehr lange Dauer haben können, wurde für

¹⁴ Chronische Testdauer für: Algen ~3 Tage, Invertebraten 2 - 21 Tage, Fische >21 Tage (Tabelle 19)

Fungizide somit die längste mittlere chronische Testdauer berechnet. Es ist aber zu beachten, dass sich für die Fungizide das CQK kaum vom AQK unterscheidet (Tabelle 19). Dies bedeutet für Zweiwochenmischproben, dass bei einer Überschreitung des CQK auch das AQK bereits überschritten wurde und die Integrationszeit wie für die Herbizide eher zu wenig konservativ ist.

Die Anwendung des chronischen Qualitätskriteriums auf eine Zweiwochenmischprobe weicht von der derzeitigen Vorgehensweise in der EU ab (Vergleich des CQK mit der Jahresmittelkonzentration von 12 Stichproben), die potentiell weniger konservativ ist. Die derzeitige Praxis in den USA ist, das chronische Qualitätskriterium auf einen Viertagesmittelwert und das akute Qualitätskriterium auf einen Einstundenmittelwert anzuwenden (Stephen et al. 1985). Beide sollten nicht mehr als einmal in drei Jahren überschritten werden. Dies ist wesentlich konservativer als die hier vorgeschlagene Methode. Auch die Beurteilung nach Chèvre et al., 2006), schlägt eine Integrationsdauer von drei Tagen für den Vergleich mit dem CQK vor.

Zur Handhabung in der EU WRRL ist auch noch anzumerken, dass es gerade für Pflanzenschutzmittel und andere Substanzen mit einer starken Saisonalität keine einheitliche Empfehlung zur Definition von relevanten Integrationszeiträumen im Beobachtungsjahr gibt. Das Dokument 19 über das Monitoring von Oberflächengewässern unter der Wasserrahmenrichtlinie (EU, 2009) hält an der Idee der Jahresmittelkonzentration fest und empfiehlt Substanzen mit starker Saisonalität in den Monaten ihres Vorkommens zwar häufiger zu messen, diese Messungen dann aber weniger stark zu gewichten, indem die Messwerte über den Beprobungsmonat gemittelt werden, bevor die Jahresdurchschnittskonzentration berechnet wird.¹⁵ Das Dokument 27 über die Herleitung von Qualitätskriterien (European Commission, 2011a) schlägt hingegen vor, für Substanzen mit starker Saisonalität ein Mittel über kürzere Zeiträume zu bilden, die von Fall zu Fall festgelegt werden sollen.¹⁶ Auf Nachfrage bei den Experten der verschiedenen EU Länder stellte sich heraus, dass einige Mitgliedstaaten sich nach Dokument 19 richten, während andere sich auf Dokument 27 berufen und Dritte der Ansicht sind, dass die Zeiträume für die Mittelung sinnvollerweise nach der Dauer der Toxizitätstests richten sollte und auf das neue „Aquatic Guidance Document“ der EFSA für die prospektive Risikobewertung unter der Pflanzenschutzmittelzulassung verwiesen, also auf den Ansatz, der oben beschrieben und für das vorliegende Beurteilungskonzept verwendet wurde.

¹⁵ Dokument 19, Kapitel 4.4, Seite16: "For the calculation of the annual average concentrations results have to be weighted according to the associated time interval (time weighted average). For example, 12 equidistant values per year with two additional values in November could be accounted for with reduced weights for the three November values. In other words, the three November values would be averaged and a "November mean" be used in the calculation of the annual average value. Using this approach, any individual values should still trigger an immediate investigation if high levels are detected."

¹⁶ Dokument 27, Kapitel 2.11.1, Seite 30, Fussnote 6: When the exposure pattern for a substance is known to be episodic e.g. many pesticides, the averaging period may be a shorter period than a year. This is case-specific but is determined by the expected exposure pattern, not toxicology (EC 2000/60/EC).

Tabelle 19: Übersicht über die Zeitdauer der kritischen chronischen Tests, der bereits hergeleiteten CQK und AQK.

Substanz	CQK	Verhältnis AQK / CQK	Wirkart	Testorganismus auf welchem der CQK basiert	Besonders empfindliche taxonomische Gruppen (P) Primärproduzenten, (I) Invertebraten (V) Vertebraten	Dauer des kritischen chronischen Tests (Tage)	Geometrischer Mittelwert für die empfindlichsten Tests der besonders empfindlichen taxonomischen Gruppen (Tage)
Fungizide							
Boscalid	11.6	1	Fungizid	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	PV	97	20
Carbendazim	0.34	1.7	Fungizid	<i>Dugesia lugubris</i>	IV	21	41
Propamocarb	1030	1	Fungizid	<i>Daphnia magna</i>	PIV	21	12
Tebuconazol	1.2	1.2	Fungizid	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	PIV	83	29
<i>Median Fungizide</i>						52	24
Herbizide							
2,4-D	0.2	6.5	Herbizid	<i>Myriophyllum sibiricum</i>	P	14	
Chlortoluron	0.6	1.4	Herbizid	<i>Scenedesmus vacuolatus</i>	P	1	
Diuron	0.02	3	Herbizid	<i>Synechococcus</i> sp.	P	3	
Ethofumesat	22	1.2	Herbizid	<i>Scenedesmus vacuolatus</i>	PI	1	5
Glyphosat	108 (SSD)	2.8	Herbizid	SSD für alle Organismen	PIV		
Isoproturon	0.32	3.8	Herbizid	<i>Desmodesmus subspicatus</i>	PI	3	8
Linuron	0.26	5.3	Herbizid	<i>Scenedesmus vacuolatus</i>	PV	1	9
MCPA	1.34	11.3	Herbizid	<i>Lemna gibba</i>	P	14	
Mecoprop-P	3.6	51.9	Herbizid	<i>Lemna minor</i>	P	7	
Metamitron	4	9.8	Herbizid	<i>Lemna gibba</i>	P	7	
Terbutylazin	0.22	5.8	Herbizid	<i>Scenedesmus vacuolatus</i>	PI	1	5
Terbutryn	0.065	5.2	Herbizid	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	P	4	
<i>Median Herbizide</i>						3	7
Insektizide							
Cypermethrin	8 E-05	7.5	Insektizid	<i>Acartia tonsa</i>	IV	32	33
Diazinon	0.015	1	Insektizid	<i>Daphnia magna</i>	I	21	
Dimethoat	0.07	14	Insektizid	<i>Daphnia magna</i>	I	21	
Imidacloprid	0.013	7.7	Insektizid	<i>Chironomus tentans</i>	I	10	
Pirimicarb	0.09	18	Insektizid	<i>Daphnia magna</i>	I	21	
<i>Median Insektizide</i>						21	21
Weitere Stoffe							
Sulfamethazin	30	1	Antibiotikum	<i>Lemna gibba</i>	PI	7	12
AMPA	1500	1	Transformationsprodukt	<i>Daphnia magna</i>	PIV	21	13

5.1.2 Beurteilung nach Zustandsklassen

Analog zum Modul Nährstoffe wird für die Beurteilung der Gewässer eine Einteilung anhand der Risikoquotienten in fünf Kategorien, resp. Zustandsklassen vorgeschlagen:

sehr gut – gut – mässig – unbefriedigend – schlecht

Bei einem Risikoquotienten, der kleiner als eins ist, also wenn die gemessene Umweltkonzentration kleiner als das Qualitätskriterium ist, spricht man davon, dass die Zielvorgabe erreicht wurde (Zustandsklassen gut und sehr gut). Falls der Risikoquotient grösser eins ist, wurde die Zielvorgabe nicht erreicht, was den Zustandsklassen mässig, unbefriedigend oder schlecht entspricht.

Die Kategorien, respektive Zustandsklassen werden gemäss Tabelle 20 festgelegt. Da der Konzentrationsbereich der in verschiedenen Fließgewässern gefundenen Mikroverunreinigungen mehrere Grössenordnungen umfasst, wird ein überwiegend logarithmisches Kategorisierungsschema vorgeschlagen, welches ein grosses Konzentrationspektrum abdeckt.

Tabelle 20: Wirkungsbasierte Beurteilung der Wasserqualität für Mikroverunreinigungen aus diffusen Quellen angelehnt an das „Modul Nährstoffe“ des Modulstufenkonzeptes des BAFU. Für zeitproportionale Zweiwochenmischproben gilt: MEC = Gemessener Einzelwert pro Probe, und für das Qualitätskriterium (QK) muss man den chronischen Wert (CQK) einsetzen. RQ = Risikoquotient. Je nach Art der Probenahme müssen eine andere gemessene Umweltkonzentration (MEC) oder ein anderes Qualitätskriterium (QK) verwendet werden (siehe Tabelle 21).

Beurteilung	Bedingung/Beschreibung ($RQ = MEC / QK$)		Einhaltung Qualitätskriterium (QK)
 sehr gut	die gemessene Umweltkonzentration (MEC) ist mehr als 10 mal kleiner als das Qualitätskriterium (QK)	$RQ < 0.1$	QK eingehalten
 gut	die gemessene Umweltkonzentration (MEC) ist weniger als 1 und bis zu 10 mal kleiner als das Qualitätskriterium (QK)	$0.1 \leq RQ < 1$	
 mässig	die gemessene Umweltkonzentration (MEC) ist kleiner als das doppelte Qualitätskriterium (QK)	$1 \leq RQ < 2$	QK überschritten (nicht eingehalten)
 unbefriedigend	die gemessene Umweltkonzentration (MEC) ist kleiner als das zehnfache Qualitätskriterium (QK)	$2 \leq RQ < 10$	
 schlecht	die gemessene Umweltkonzentration (MEC) ist gleich wie oder grösser als das zehnfache Qualitätskriterium (QK)	$RQ \geq 10$	

Beispiel 1: In einer Zweiwochenmischprobe im Furtbach (28.5.2012 - 11.6.2012) wurden 52 ng/l Diuron gemessen. (Daten aus NAWA SPEZ, 2012)

MEC: 52 ng/l

CQK: 20 ng/l

$RQ = MEC/CQK = 2.6$

→ **Unbefriedigend**

5.1.3 Zeitliche Aggregation

Werden, wie in Kapitel 4.2.1 vorgeschlagen, über einen Zeitraum von mehreren Monaten Proben genommen, z.B. 8 zeitproportionale Zweiwochenmischproben von März - Juni, muss jede Probe einzeln beurteilt werden. Als Gesamtbeurteilung für einen Stoff an einem Standort schlagen wir in einem ersten pragmatischen Ansatz vor, dass die schlechteste Beurteilung das Ergebnis bestimmt. Eine Mittelung aller Beurteilungen für einen Standort wäre gleichbedeutend mit der Mittelung aller gemessenen Konzentrationen vor der Beurteilung anhand des CQK. Auch gibt es für einige Arten (z.B. Bachflohkrebse) besonders empfindliche Zeitfenster, in denen die Population längerfristig beeinträchtigt bleibt, auch wenn die Gewässerqualität wieder besser wird. Wird also zum Beispiel für Thiacloprid im März ein Risikoquotient von 1.4 bestimmt, in den anderen Proben jedoch <1 wäre die Beurteilung der Messstelle in Bezug auf Thiacloprid mässig.

Beispiel 2: In neun Zweiwochenmischproben im Furtbach wurden folgende Thiacloprid (Insektizid) Werte gemessen: 65 ng/l, 16 ng/l, 15 ng/l, 4.5 ng/l, 4.5 ng/l, und $4x < BG$ (Daten aus NAWA SPEZ, 2012)

Max. MEC: 65 ng/l

CQK: 10 ng/l

$RQ = MEC/CQK = 6.5$

→ **Unbefriedigend**

Einschränkungen des Aggregationsansatz: „die schlechteste Beurteilung bestimmt das Ergebnis“

Es ist klar, dass mit der vorgeschlagenen Bewertungsmethode „die schlechteste Beurteilung bestimmt das Ergebnis für das Beprobungsjahr“ eine Verbesserung, von beispielsweise drei überschrittenen Proben auf nur eine Überschreitung, nicht dargestellt werden kann. Wie man am besten beiden Ansprüchen gerecht würde, nämlich empfindliche Zeitfenster zu schützen und Unterschiede zwischen allen Proben „schlecht“ und nur eine Probe „schlecht“ darzustellen, muss wissenschaftlich erst noch besser ausgearbeitet werden. Eine solche Beurteilung müsste vermutlich stoffspezifisch geschehen um basierend auf der Wirkweise, den empfindlichen taxonomischen Gruppen und dem Wissen über das jahreszeitliche Auftreten ihrer empfindlichen Lebensstadien die empfindlichen Zeitfenster zu

identifizieren.¹⁷ Dies konnte aufgrund des daraus entstehenden viel grösseren Aufwands im Rahmen dieses Konzeptes nicht erarbeitet werden.

5.1.4 Beurteilung der akuten Belastung mittels zeitproportionaler Zweiwochenmischproben

Die Einzelwerte der zeitproportionalen Zweiwochenmischproben können nur bedingt mit dem akuten Qualitätskriterium (AQK) verglichen werden, da die reale Höchstkonzentration mit Sicherheit um einiges grösser ist als die gemessene mittlere Konzentration.

Im Folgenden wird deshalb für Herbizide, welche hauptsächlich über Abschwemmungsprozesse (Drainagen, Oberflächenabfluss) in die Gewässer gelangen, eine einfache Methode beschrieben, mit der aus der Konzentration einer zeitproportionalen Wochenmischprobe eine Maximalkonzentration abgeschätzt werden kann.

Vorgehen:

Bei dem Eintrag von Herbiziden über Drainagen und Oberflächenabfluss aus der Landwirtschaft wurde oft beobachtet, dass die Konzentration während einzelner Regenereignisse positiv mit dem Abfluss korreliert (Gleichung 1, Stamm et al., 2006).

$$C_{\text{Konzentration}} = a \cdot Q_{\text{Abfluss}} \quad (1)$$

Gleichung 1 sagt also aus, dass je grösser der Abfluss (Q) ist, desto grösser ist auch die Konzentration (C). Das Verhältnis der Konzentration zum Abfluss (Parameter a in Gleichung 1), schwankt von Ereignis zu Ereignis, da sich die auf der betrachteten landwirtschaftlichen Fläche vorhandene Menge an Pflanzenschutzmitteln verändert hat (weitere Applikationen, Abbau, Auswaschung). Zudem sind die gemessenen Konzentrationen oftmals zusätzlich durch unsachgemässe Entsorgung oder je nach Stoff auch von anderen, teils urbanen Quellen beeinflusst.

Für die Dauer einer Zweiwochenmischprobe fallen die Änderungen in der vorhandenen Menge nicht zu sehr ins Gewicht, so dass man annehmen kann, dass das Q-C Verhältnis in dieser Zeit konstant bleibt. Somit ist es möglich eine Höchstkonzentration basierend auf dem Abfluss und der mittleren Konzentration abzuschätzen. Die Höchstkonzentration c_{max} kann also wie folgt berechnet werden:

$$C_{\text{max}} = \frac{C_{\text{Mischprobe}}}{Q_{\text{Durchschnitt}}} \cdot Q_{\text{max}} \quad (2)$$

¹⁷ In dem Beurteilungskonzept von Chèvre et al. (2006) wurde festgelegt, dass zwischen zwei Überschreitungen des CQK (Integrationszeit 3 Tage) mindestens 2 Wochen liegen müssen. Die Autoren schrieben aber selbst, dass dieser Wert arbiträr sei und zukünftig angepasst werden müsse, wenn bessere Studien über die nötige Erholungszeit für verschiedene Organismen vorliegen. Daher stehen das hier vorgestellte Beurteilungskonzept und das von Chèvre et al (2006) nicht im Widerspruch zueinander.

Wobei $Q_{\text{Durchschnitt}}$ der mittlere Abfluss während der Probenahme ist, Q_{max} der maximale Abfluss in derselben Zeit und $C_{\text{Mischprobe}}$ die Konzentration in der Mischprobe.

Es wird empfohlen diese Maximalkonzentration mit dem AQK zu vergleichen. Die Resultate sind aber, aufgrund vieler Unsicherheiten, als eine grobe Abschätzung einzuordnen und sollen nicht in die endgültige Bewertung einfließen. Eine Beurteilung der akuten Belastung basierend auf Zweiwochenmischproben ist deshalb nicht möglich.

Beispiel 3: In der Zweiwochenmischprobe vom 25.5-8.6. 2012 im Limpach wurde 490 ng/l Terbutylazin gemessen (Daten aus NAWA SPEZ, 2012). Der durchschnittliche Abfluss während dieser Zeitperiode betrug 0.4 m³/s und der maximale Tagesmittelabfluss 1.06 m³/s. Der tatsächliche maximale Abfluss wäre noch höher gewesen, die Daten sind aber nicht vorhanden.

$C_{\text{Mischprobe}}$: 490 ng/l

$Q_{\text{durchschnitt}}$: 0.4 m³/s

Q_{max} : 1.06 m³/s (nur Tagesmittelwerte vorhanden –tatsächliches Q_{max} wäre höher)

*$C_{\text{max}} = C_{\text{Mischprobe}} / Q_{\text{durchschnitt}} * Q_{\text{max}} = 1'296 \text{ ng/l}$*

Akute Beurteilung

AQK: 1'280 ng/l

$RQ_{\text{AQK}} = \text{MEC}/\text{AQK} = 1.02$

→ mässig (grobe Abschätzung, fließt nicht in endgültige Beurteilung ein)

CQK: 220 ng/l

Chronische Beurteilung

$RQ_{\text{CQK}} = \text{MEC}/\text{CQK} = 2.2$

→ unbefriedigend

Gesamtbeurteilung:

RQ_{CQK} ist grösser als RQ_{AQK}

→ unbefriedigend

5.1.5 Einzelstoffbeurteilung von monatlichen Stichproben und weiteren Probenahmestrategien

Die Einzelstoffbeurteilung von Messungen von monatlichen Stichproben, abfluss- und pegelproportionalen Mischproben und von zeitlich hoch aufgelösten Ereignisproben in Zustandsklassen kann grundsätzlich analog zu den Kategorisierungsschwellen für zeitproportionale Zweiwochenmischproben durchgeführt werden (Tabelle 20). Die MEC muss aber je nach Probenahmestrategie durch einen statistisch ermittelten Wert (z.B. Mittelwert, Perzentil) ersetzt werden (für eine Übersicht siehe Tabelle 21).

Monatliche Stichproben

Für monatliche Stichproben schlagen wir vor, dass der Mittelwert von drei aufeinanderfolgenden Proben mit dem chronischen Qualitätskriterium (CQK) verglichen wird. Grund dafür, dass man den Mittelwert und nicht den Median nehmen sollte, ist, dass bei der Beurteilung von diffus eingetragenen Stoffen Ausreisser eine wichtige Informationsquelle sind und keinesfalls ausser Acht gelassen werden sollten (siehe auch Kapitel 2.4). Wir schlagen vor jeweils das gleitende Mittel von drei aufeinanderfolgenden

Proben zu berechnen, da die Einträge meist saisonal geschehen und eine Mittelung über das ganze Jahr die Belastung nicht korrekt widerspiegeln würde. Zusätzlich zum gleitenden Mittelwert können die einzelnen Werte mit dem akuten Qualitätskriterium (AQK) verglichen werden. Aus den chronischen und akuten Beurteilungen ist dann die kritischste Beurteilung massgebend für die Gesamtbeurteilung eines Standortes.

Da monatliche Stichproben in kleinen und mittleren Gewässern nur bedingt repräsentativ für diffuse Belastung sind, muss davon ausgegangen werden, dass die Beurteilung anhand von monatlichen Stichproben die tatsächliche Belastung eher unterschätzt (Kapitel 2.4).

Abfluss- und pegelproportionale Zweiwochenmischproben

Für abfluss- und pegelproportionale Zweiwochenmischproben schlagen wir vor, dass der Messwert durch einen Faktor zwei geteilt wird und dann mit dem chronischen Qualitätskriterium (CQK) verglichen wird. Zusätzlich könnten die einzelnen Werte mit dem akuten Qualitätskriterium (AQK) verglichen werden. Der Grund dafür, dass durch einen Faktor zwei geteilt werden sollte ist, dass die Konzentrationen in abfluss- und pegelproportionalen Mischproben massgeblich durch die Konzentrations- und Abflussdynamik geprägt sind und diese in der Regel positiv korrelieren – also zu höheren Konzentrationen als in zeitproportionalen Proben führen. Analysen von Messdaten haben gezeigt, dass der Unterschied zwischen abfluss- und zeitproportionalen Proben in der Regel um den Faktor eins ist, meist unter zwei liegt und in wenigen Extremfällen bis zu vier reichen kann (siehe auch Kapitel 2.4). Sprich eine abflussproportionale weist in der Regel eine ähnliche oder leicht erhöhte Konzentration wie eine zeitproportionale Zweiwochenmischprobe auf. Damit wird das Risiko eher unterschätzt, als dass es überschätzt wird.

Mit abflussproportionalen Proben werden in den meisten Fällen, vor allem für Pflanzenschutzmittel, die Konzentrationsspitzen relativ gut mit erfasst. Sie sind deshalb sicher besser geeignet für eine Beurteilung als monatliche Stichproben.

Zeitlich hoch aufgelöste Ereignisproben

Bei zeitlich hoch aufgelösten Ereignisproben kann ein zeitproportionaler Zweiwochenmischwert, basierend auf den gemessenen Konzentrationen, errechnet werden. Dieser kann anschliessend mit dem chronischen Qualitätskriterium (CQK) verglichen werden. Zusätzlich können alle einzelnen Messwerte mit dem akuten Qualitätskriterium (AQK) verglichen werden. Aus diesen Beurteilungen ist dann die kritischste Beurteilung massgebend für die Gesamtbeurteilung eines Standortes.

Tabelle 21: Liste der zu verwendenden, gemessenen Umweltkonzentrationen (MEC) und Qualitätskriterien (QK) sowie die Aggregation der Beurteilung in Abhängigkeit von der Probenahme-strategie für a) Beurteilung der Belastung durch diffuse Einträge (dieses Konzept) und zum Vergleich b) Beurteilung der Belastung durch Einträge von kommunalem Abwasser (Konzept Götz et al., 2010).

Probenahme	Chronisch		Akut		Zeitliche Aggregation
	MEC	QK	MEC	QK	
a) Beurteilung der Belastung durch diffuser Einträge (dieses Konzept)					
Zeitproportionale Zweiwochenmischproben	Höchster Einzelwert	CQK	1)	AQK	RQ chronisch 2)
Monatliche Stichproben	Mittelwert von drei anschliessenden ³ Proben	CQK	Höchster Einzelwert	AQK	Höherer RQ
Abfluss- & pegelproportionale Zweiwochenmischproben	Höchster Einzelwert * Faktor 0.5 ⁴	CQK	Höchster Einzelwert	AQK	Höherer RQ
Zeitl. hoch aufgelöste Ereignisproben	Berechneter Mittelwert	CQK	Höchster Einzelwert	AQK	Höherer RQ
b) Beurteilung der Belastung durch kommunales Abwasser (Götz et al., 2010)					
Stichproben	Auf Q_{347} normalisierter Mittelwert von min. 4 Proben	CQK			Nur CQK

¹⁾ Für einige Stoffe (Herbizide) könnte die Maximalkonzentration basierend auf dem Abfluss berechnet werden. Da diese Berechnung aber mit grossen Unsicherheiten verbunden ist, wird empfohlen diese nur als Abschätzung zu verwenden und nicht für eine Beurteilung der Gewässerqualität.

²⁾ Es muss, vor allem in kleinen Gewässern, damit gerechnet werden, dass die Höchstkonzentration um ein bis zwei Grössenordnungen höher liegen als die Konzentration in der Mischprobe und somit je nach dem die akute Belastung höher sein könnte als die chronische.

³⁾ Es kann das gleitende Mittel über alle Proben berechnet werden (z.B. (Mai +Juni+ Juli)/3= 1 Wert, (Jun+Juli+Aug)/3= 1 Wert etc.)

⁴⁾ Analysen von Messdaten haben gezeigt, dass die Konzentrationen in abflussproportionalen Proben in der Regel deutlich weniger als ein Faktor zwei höher liegen als die zeitproportionalen Konzentrationen (Kapitel 2.4). Im Extremfall können diese auch einiges tiefer oder höher liegen.

5.1.6 Umgang mit Bestimmungsgrenzen und Repräsentativität der Beurteilung

Umgang mit Bestimmungsgrenzen

Liegt ein Messwert unter der Bestimmungsgrenze (BG), bedeutet dies, dass der tatsächliche Wert irgendwo zwischen null und der Bestimmungsgrenze liegt. Für die Beurteilung kann also in den Extremfällen Null oder der Wert der Bestimmungsgrenze angenommen werden. Für die Beurteilung unterscheiden wir die folgenden zwei Fälle: i) BG liegt tiefer als das QK, ii) BG liegt höher als das QK.

i) $BG < QK$

In den allermeisten Fällen liegen die QK-Werte höher als die Bestimmungsgrenzen. Wenn der zu beurteilende Stoff bei keiner der Messungen oberhalb der Bestimmungsgrenze lag, heisst das, dass in jedem Fall das Qualitätskriterium erfüllt wird. Der Zustand des Gewässers betreffend des

entsprechenden Stoffes ist dann also gut – sehr gut. Wenn das QK mehr als zehnmals höher liegt als die BG eines Stoffes, ist die Beurteilung für diesen Stoff, falls ein Stoff nie oberhalb der BG gefunden wurde, als sehr gut einzuordnen.

Falls einzelne Messwerte oberhalb und einzelne unterhalb der BG liegen, was in der Praxis der häufigste Fall ist, schlagen wir vor, dass der Mittelwert für die Bestimmung der chronischen Belastung einmal mit Null als Wert, und einmal mit der Bestimmungsgrenze als Wert für die Messungen unterhalb der BG berechnet wird. Die tatsächliche Belastung liegt also irgendwo zwischen diesen zwei Beurteilungen. Wir schlagen deshalb vor, dass man die Spannbreite der möglichen Beurteilung angibt. Je mehr Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen, desto grösser wird die Spannweite der zwei Berechnungsmethoden.

ii) $BG > QK$

Für einige wenige Stoffe liegt die Bestimmungsgrenze oberhalb des QK (markiert in Tabelle 16), für diese Stoffe ist eine Beurteilung in den meisten Fällen nicht möglich. Zum Beispiel hat Irgarol ein CQK von 2 ng/l, die Bestimmungsgrenze liegt aber bei 5 ng/l. Wenn etwas detektiert wird, ist man also bereits weit in der Kategorie unbefriedigend. Für diese Stoffe kann dementsprechend nur eine Beurteilung vorgenommen werden, wenn ein Messwert oberhalb der Bestimmungsgrenze liegt, sonst ist eine Beurteilung nicht möglich.

Beispiel 4: In einer Zweiwochenmischprobe im Furtbach (28.5.2012 - 11.6.2012) lag die Konzentration von Irgarol unter der Bestimmungsgrenze. (Daten aus NAWA SPEZ, 2012)

MEC: <BG ng/l

CQK: 2 ng/l

RQ = MEC/CQK ~ unbestimmt

→ *Beurteilung nicht möglich*

Repräsentativität der Beurteilung

Wie schon mehrfach erwähnt, hängt die Repräsentativität der Beurteilung von diffus eingetragenen Mikroverunreinigungen, also wie gut die Messungen die tatsächliche Belastung abbilden, von der Art der Probenahmestrategie, der Saison der Probenahme und ob es während der Probenahme Regenereignisse gab, ab. Es lohnt sich deshalb, die ermittelte Beurteilung grob in den Zusammenhang dieser drei Aspekte zu stellen. Tabelle 22 gibt eine nicht abschliessende qualitative Übersicht über diese drei Aspekte und die resultierende Repräsentativität der Beurteilung.

Tabelle 22: Grobe Abschätzung der Repräsentativität der Beurteilung für die tatsächliche Belastung in Abhängigkeit von a) der Probenahmestrategie (bezogen auf die Beurteilung laut Tabelle 21), b) dem Zeitpunkt der Beprobung, c) Regenereignissen.

Kriterien	Repräsentativität chronische Belastung (Tendenz)	Repräsentativität akute Belastung (Tendenz)
a) Probenahmestrategie		
Zeitprop. Zweiwochenmischproben	Gut	Unbefriedigend (Reale Belastung kann höher oder niedriger liegen als der abgeschätzte C_{max})
Monatliche Stichproben	Unbefriedigend (Reale Belastung eher höher als ermittelte)	Schlecht (Reale Belastung eher höher als ermittelte)
Abfluss- & pegelproportionale Mischproben	Mittel (Reale Belastung kann höher oder niedriger sein als ermittelte)	Mittel (Reale Belastung eher höher)
Zeitl. hoch aufgelöste Ereignisproben	Gut	Gut
b) Zeitpunkt der Beprobung (Bezogen auf Pflanzenschutzmittel)		
Applikationsphase (März – Nov)	Gut	Gut
Ausserhalb Applikationsphase (Dez- Feb)	Schlecht (Reale Belastung eher höher als ermittelte)	Schlecht (Reale Belastung eher höher als ermittelte)
c) Regenereignisse und Abfluss		
Regenereignisse vorhanden/ Abfluss hoch	Gut	Gut
Kaum Regenereignisse/ Abfluss niedrig	Mittel (In anderen Jahren mit mehr Regenereignissen könnte die Belastung höher sein)	Mittel (In anderen Jahren mit mehr Regenereignissen könnte die Belastung höher sein)

Umgang mit Ausreissern

Ein weiterer Aspekt der Repräsentativität ist der Umgang mit Ausreissern. Diese sollten nicht aus den Auswertungen ausgeschlossen werden, da es gerade bei diffusen Einträgen zu Spitzenkonzentrationen kommen kann. Man kann deshalb den Wert plausibilisieren in dem man:

a) auf der analytischen Seite die Auswertungen überprüft und eventuell die Probe ein zweites Mal misst und

b) auf der Systemverständnisseite schaut, ob es zu dem Zeitpunkt erhöhten Abfluss gab und ob es die Hauptapplikationsphase des betroffenen Stoffes ist.

Wenn alles positiv ist, kann davon ausgegangen werden, dass der Wert stimmt und er für die Beurteilung berücksichtigt werden muss. Auch im dem Fall, wo kein erhöhter Abfluss stattfand und es nicht die Hauptapplikationsphase des betrachteten Stoffes war, kann der erhöhte Wert immer noch das Resultat einer Entsorgung oder Unfalls sein, und sollte, falls die Analytik stimmt, unbedingt berücksichtigt werden.

5.2 Mischungstoxizität

Bei der Beurteilung der Mikroverunreinigungen nach den oben vorgestellten Zustandsklassen ist zu beachten, dass diese Beurteilung auf Einzelstoffen basiert. In Monitoringstudien können jedoch mehrere Dutzend verschiedene Stoffe in einer Umweltprobe nachgewiesen werden (Moschet et al., 2014b). Ökotoxikologische Studien haben gezeigt, dass die Toxizität eines Stoffgemisches in der Regel grösser als die höchste Einzelstofftoxizität ist (Kortenkamp et al., 2009). Basierend auf der Summe der Verhältnisse zwischen Umweltkonzentration und Qualitätskriterium aller nachgewiesenen Stoffe kann jedoch das Risiko für alle in der Gewässerprobe nachgewiesenen Substanzen bestimmt werden.

Lange dachte man, man müsse dafür den Wirkmechanismus jedes Stoffes in der Mischung kennen. So haben beispielsweise Chèvre et al. (2006) vorgeschlagen, nur für Stoffe mit demselben Wirkmechanismus eine gemeinsame Beurteilung als Gemisch vorzunehmen. Dieser Ansatz wurde von einigen Kantonen bereits erfolgreich angewendet (z.B. AWEL, 2010, Ochsenbein et al., 2012). Wie jedoch in einer kürzlich erschienenen Studie gezeigt werden konnte, spielt die Frage, ob die Stoffe über denselben Wirkmechanismus wirken, in der Praxis meist eine untergeordnete Rolle, solange sie auf dieselben Organismen wirken (Price et al., 2012). So erscheint es nun möglich, in Zukunft alle nachgewiesenen Substanzen in einer Probe gemeinsam zu beurteilen (Junghans et al., 2013b)

Die Mischungsproblematik von Mikroverunreinigungen wurde im vorliegenden einzelstoffbasierten Ansatz nicht berücksichtigt. Für ein Vorgehen zur Beurteilung der Mischungstoxizität sei hier auf den Artikel von Junghans et al., (2013b) verwiesen.

5.3 Beurteilung durch Biotests oder Biomonitoring

Wie in Kapitel 2.5 eingeführt, kann eine ergänzende Beurteilung durch Biotests oder Biomonitoring für bestimmte Fragestellungen sinnvoll sein. Biotests und Biomonitoring sind nicht Teil dieses Beurteilungskonzeptes, es sollen hier aber dennoch ein paar Ansätze genannt werden, die bereits in der Schweiz angewandt wurden und sich für die Beurteilung von Mikroverunreinigungen aus diffusen Quellen eignen.

Eine Auswertung der Messdaten aus dem NAWA SPEZ-Screening mit QK anderer Länder oder mit ad hoc QK-Werten¹⁸ hat ergeben, dass in 80% der Proben für Primärproduzenten (höhere Wasserpflanzen und Algen) das höchste Risiko besteht (Junghans et al., 2013a). Die besondere Gefährdung von Primärproduzenten in Gewässern mit landwirtschaftlichen Expositionssituationen wurde auch von anderen Wissenschaftlern berichtet, z.B. basierend auf einer Analyse von schwedischen Monitoringdaten (Backhaus et al., 2013). Diese Schlussfolgerungen basierten alleine auf einer Vorhersage der Mischungstoxizität basierend auf den Konzentrationen der nachgewiesenen Stoffe und

¹⁸ Qualitätskriterien, die der Orientierung dienen und für die kein vollständiges Dossier erstellt wurde. Sie basieren in der Regel auf einer beschränkten Auswahl von ökotoxikologischen Studien. Im Unterschied zu den PrioUQW wurden aber dieselben Sicherheitsfaktoren (AF) zur Herleitung genommen wie sie für die reguläre QK Herleitung verwendet werden.

der den QK zugrundeliegenden ökotoxikologischen Daten. Um einen Eindruck von der Gesamtoxizität der Gewässerproben für Primärproduzenten zu bekommen, kann die Anwendung des kombinierten Algentests erwogen werden. Der kombinierte Algentest wurde von Escher et al. (2008) für die ökotoxikologische Beurteilung von Gewässerproben entwickelt. Mit dem Test können innert 24h pflanzentoxische Effekte detektiert werden. Er wird mit der einzelligen Grünalge *Pseudokirchneriella subcapitata* durchgeführt, einem Standardtestorganismus für die Beurteilung der ökotoxischen Wirkung von Schadstoffen auf Primärproduzenten (ISO 2012). Durch einen Vergleich der beobachteten Effekte für die Gewässerprobe mit der Referenzsubstanz Diuron kann eine Diuron-Äquivalenzkonzentration berechnet werden, welche dann zur Beurteilung der Gewässerqualität wieder mit dem Diuron-QK verglichen werden kann.

Wie in Kapitel 3.5.3.3 beschrieben, können östrogenaktive Stoffe nach dem Gällen in die Oberflächengewässer eingetragen werden. Daher kann für manche Proben erwogen werden, die Östradioläquivalentkonzentration (EEQ) mittels eines Biotests für östrogene Aktivität zu bestimmen, z.B. Yeast Estrogen Screen (YES) (Routledge et al., 1996). Siehe dazu auch Kapitel 5.3 im Beurteilungskonzept für Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser (Götz et al., 2010).

Die taxonomische Gruppe, die neben den Primärproduzenten das zweithöchste Risiko zeigte, sind die Invertebraten (wirbellose Tiere). Zur Bestimmung der Invertebratentoxizität direkt im Gewässer wurden in der Schweiz in letzter Zeit vermehrt Bachflohkrebse in *in situ*-Biotests eingesetzt (Bundschuh et al., 2011, Fässler et al., 2013). Dabei werden einzelne Bachflohkrebse in Käfigen in das zu untersuchende Gewässer und in ein Referenzgewässer gesetzt. Beobachtet werden akute Toxizität (Überleben) aber auch subletale Effekte (Frassverhalten). Dabei kann die Frassaktivität als eine allgemeine Stressantwort interpretiert werden (Maltby et al., 2002). Für landwirtschaftlich beeinflusste Gewässer ist dieser *in situ*-Biotest insofern interessant, als dass Bachflohkrebse besonders empfindlich auf Pyrethroid Insektizide reagieren. Der LC50 (Konzentration bei der nach 4 Tagen 50% der Testtiere gestorben waren) für Cypermethrin und *Gammarus pulex* liegt bei 1.3 ng/l (European Commission, 2011b). Das ist eine Konzentration, die im Standard-Pestizidmonitoring nur schwer nachgewiesen werden kann. Die Interpretation für durch diffuse Belastungen beeinflusste Gewässer kann für diesen *in situ*-Test allerdings etwas weniger eindeutig sein als für die Anwendung an Punktquellen (z.B. Vergleich des Frassverhaltens vor und nach der Kläranlage, Bundschuh et al. 2011), da die Auswahl des Referenzstandortes kritischer ist.

Teilweise zur Analyse der Auswirkungen von diffusen Belastungen auf Invertebraten geeignet ist die Bestimmung des SPEAR-Index (SPEcies At Risk). Der Index basiert auf der Häufigkeit des Auftretens empfindlicher Invertebratenarten in den zu beurteilenden Gewässern/Gewässerabschnitten. Zu diesen empfindlichen Arten gehören Insekten mit mehrjährigen im Gewässer lebenden Larven (z.B. Steinfliegen), aber auch einige Krebstiere (z.B. einige Wasserassel-Arten). Man hat festgestellt, dass es einen Zusammenhang zwischen dem Fehlen empfindlicher Invertebratenarten und dem Auftreten von Pestiziden, insbesondere Insektiziden, gibt (Liess et al., 2005). In den Gewässern des Aarets konnte ebenfalls ein Zusammenhang zwischen landwirtschaftlichem Einfluss und SPEAR-Index gefunden werden (Ochsenbein et al., 2012). In den NAWA SPEZ-Untersuchungen, die während der Hauptapplikationsphase der Pestizide (März-Juli) an fünf Stationen stattfanden, war der SPEAR-Index allgemein schlecht und die Pestizidbelastung hoch. Ein linearer Zusammenhang von SPEAR-Index und Insektizidbelastung zwischen den fünf Stationen konnte aber nicht erkannt werden (NAWA SPEZ,

2012). Es muss deshalb beachtet werden, dass der SPEAR-Index nebst der Pestizidbelastung durch weitere ökologische Faktoren beeinflusst sein kann, wie der Ökomorphologie oder der Temperatur (Bunzel et al., 2013, Schuwirth et al., 2013). Zudem ist zu beachten, dass die Beprobung der Organismen für die Berechnung des SPEAR-Indexes während der Hauptapplikationszeit der Pflanzenschutzmittel erfolgen sollte (Ochsenbein et al., 2012).

6 Glossar

Abkürzung	Beschrieb
AA-EQS	AA steht für "Annual Average" - Als AA-EQS bezeichnet werden chronische Umweltqualitätskriterien, die nach den Richtlinien der WRRL hergeleitet werden
AQK	Akutes Qualitätskriterium - In diesem Bericht verwendete Abkürzung (in der Schweiz übliche) - der AQK entspricht dem MAC-EQS
ARA	Abwasserreinigungsanlage
BG	Bestimmungsgrenze
CQK	Chronisches Qualitätskriterium - In diesem Bericht verwendete Abkürzung (in der Schweiz übliche)- der CQK entspricht dem AA-EQS.
DT50	Halbwertszeit (Zeit in der 50% verschwindet)
EI	Eintragsindikator. Berechnete Grösse um die Eintragswahrscheinlichkeit eines Pflanzenschutzmittels abzuschätzen
EQS	Environmental quality standart - Als EQS bezeichnet werden Umweltqualitätskriterien, die nach den Richtlinien der WRRL hergeleitet werden
FLOZ	Flussordnungszahl
GSchV	Gewässerschutzverordnung
Kow	Oktanol-Wasser Verteilungskoeffizient
MAC-EQS	MAC steht für "Maximum Allowable Concentration" - Als MAC-EQS bezeichnet werden akute Umweltqualitätskriterien, die nach den Richtlinien der WRRL hergeleitet werden
MEC	(engl.) measured environmental Concentration - Gemessene Umweltkonzentration
MEC95	95 Perzentil aller gemessenen Umweltkonzentrationen
NAWA	Nationale Beobachtung der Oberflächengewässerqualität
NAWA SPEZ	Problembezogene Spezialbeobachtungen im Rahmen von NAWA
NAWA TREND	Basismessnetz zur Langfristigen Dauerbeobachtung im Rahmen von NAWA
prioUQW	Priorisierungs Umweltqualitätswert - ist ein Wert der auf ökotoxikologischen Daten beruht, und für die Priorsierung von Stoffen verwendet werden kann aber nicht für die Beurteilung der Wasserqualität
PSM	Pflanzenschutzmittel
PSMV	Pflanzenschutzmittelverordnung
RAC	(engl.) Regulatory Acceptable Concentration - Umweltqualitätskriterien, die im Rahmen der Zulassung für einzelne Wirkstoffe ermittelt werden
RQ	Risiko Quotient – in diesem Bericht MEC/QK
SPEAR Index	SPEcies At Risk - Umweltzustandsindex, basierend auf biologischen Erhebungen, der auf Insektizidbelastung hinweist
TAM	Tierarzneimittel
TAMV	Tierarzneimittelverordnung
VBP	Verordnung zu den Biozidprodukten
WRRL	Wasser Rahmenrichtlinie der EU

7 Referenzen

2000/60/EG, R. (2000) Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik.

2000/60/EG_1 (2011) Ergänzung der Richtlinie 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf die Prioritären Wirkstoffe im Umfeld der Wasser Politik

2013/39/EU, R. (2013) Richtlinie 2013/39/EU des europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik

Agroscop ART (2010) Datenquelle: Zentrale Auswertung ART Tänikon, Agroscop ART

Ashauer, R. (2012) Ökotoxikologische Bewertung - Schwankende Stoffkonzentrationen und wiederholte Konzentrationsspitzen in Gewässern. Aqua & Gas

Ashauer, R. and Brown, C.D. (2013) Highly time-variable exposure to chemicals – toward and assessment strategy. Integrated Environmental Assessment and Management 9(3)

Ashauer, R., Wittmer, I., Stamm, C. and Escher, B. (2011) Environmental risk assessment of fluctuating diazinon concentrations in an urban and agricultural catchment using toxicokinetic and toxicodynamic modeling. Environmental Science & Technology 45(22), 9783-9792

Auckenthaler, A. and Huser, M. (2012) Spurenstoffe in Fliessgewässern - Auswirkungen aufs Grundwasser - Fallbeispiele aus dem Kanton Basel-Landschaft. Aqua & Gas

AWEL (2010) Zustand der Fliessgewässer in den Einzugsgebieten von Furtbach, Jonen und Repisch. Messkampagne 2008/2009.

Backhaus, T. and Gustavsson, M. (2013) Predictive mixture toxicity assessment of pesticides in Swedish surface waters., Glasgow

BAFU (2011) NAQUA - Nationale Grundwasserbeobachtung

BAFU (2013) NAWA - Nationale Beobachtung Oberflächengewässerqualität. Konzept Fliessgewässer, p. 72

BAV (2001) Richtlinie - Chemische Vegetationskontrolle auf und an Gleisanlagen Bundesamt für Verkehr

Beubler, M., Mazacek, J. and Dolf, R. (2011) Rheinüberwachungsstation Weil am Rhein - Jahresbericht 2011, Amt für Umwelt und Energie, Basel

BLW (2010) Verkaufte Pflanzenschutzmittel Wirkstoffe 2008-2010; Kategorien von Anwendungsmengen, Bundesamt für Landwirtschaft

BLW (2011) Agrarbericht 2011 des Bundesamtes für Landwirtschaft, BLW. <http://www.blw.admin.ch/dokumentation/00018/00498/index.html?lang=de>

BLW (2013) Einschränkung der Bewilligung für einzelne Insektizide

Braun, C. and Gälli, R. (2011) Gewässerschutz an Bahnanlagen - Untersuchung von Gleisabwasser, BMG, Schlieren

Braun, M., Besozzi, D., Herata, H., Falcke, H., VanDokkum, R., Langenfeld, F., Mohaupt, V., Van den Roovaart, J., Sieber, U. and Sollberger, B. (2003) Rhein Bestandesaufnahme der Emissionen prioritärer Stoffe 2000, IKSR

Bucheli, T.D. and Wettstein, F. (2013) Natürliche Toxine - Übersehene Mikroverunreinigungen unserer Gewässer. Aqua & Gas 5

Bundschuh, M., Pierstorf, R., Schreiber, W. and Schulz, R. (2011) Positive effects of wastewater ozonation displayed by in situ bioassays in the receiving stream Environmental Science and Technology 21, 3774-3780

Bunzel, K., Kattwinkel, M. and Liess, M. (2013) Effects of organic pollutants from wastewater treatment plants on aquatic invertebrate communities. Water Research 47, 597-606

Burkhardt, M. and Dietschwiler, C. (2013) Mengenabschätzung von Bioziden in Schutzmitteln in der Schweiz - Bautenfarben und -putze (PA 7), Holz (PA 8), Mauerwerk (PA 10) und Antifouling (PA 21), Hochschule für Technik Rapperswil

Burkhardt, M., Zuleeg, S., Vonbank, R., Schmid, P., Hean, S., Lamani, X., Bester, K. and Boller, M. (2011) Leaching of additives from construction materials to urban storm water runoff. Water Science and Technology 63(9)

BUWAL (1998) Modul-Stufen-Konzept, BAFU. <http://www.modul-stufen-konzept.ch>

Chemaxon (2012) JChem for Excel- Chemical structure and data management in Excel

Chèvre, N., Loepfe, C., Fenner, K., Singer, H., Escher, B. and Stamm, C. (2006) Pestizide in Schweizer Oberflächengewässern. GWA Gas, Wasser, Abwasser, 297-307

Chiaia-Hernandez, A., Hollender, J. and Krauss, M. (2013) Screening of Lake Sediments for Emerging Contaminants by Liquid Chromatography Atmospheric Pressure Photoionization and electrospray Ionization Couple To High Resolution Mass Spectrometry Environmental Science & Technology 47

Cipel (2012) Cipel - Commission International pour la protection des Eaux de lac Léman, Genève. <http://www.cipel.org/sp/>

Combalber, S. (2012) Fate of steroid hormones and endocrine activities in swine manure disposal and treatment facilities. Water Research 46, 895-906

Connon, R., Geist, J. and Werner, I. (2012) Effect-Based Tools for Monitoring and Predicting the Ecotoxicological Effects of Chemicals in the Aquatic Environment. Sensors 12, 12741-12771

Deanovic, L.A., Markjewicz, D., Stillway, M., Fong, S. and Werner, I. (2013) Comparing the effectiveness of chronic water column tests with *Hyalella azeteca* (Order: Amphipoda) and *Ceriodaphnia*

dubia (ORder: Cladocera) in detecting toxicity of current-use insecticides. *Environmental Toxicology and Chemistry* 32(3), 707-7012

Doppler, T., Camenzuli, L., Hirzel, G., Krauss, M., Lück, A. and Stamm, C. (2012) Spatial variability of herbicide mobilisation and transport at catchment scale: insights from a field experiment. *Hydrology and Earth System Sciences* 16, 1947-1967

Duffek, A., Green, H., Lehmann, M. and Batty, J. (2012) Statistical Methods for assessing compliance - case studies

ECHA (2013) Registered Substances under REACH. <http://echa.europa.eu/web/guest/information-on-chemicals/registered-substances>

EFSA (2013) Guidance on tiered risk assessment for plant protection products for aquatic organisms in edge-of-field surface waters. Guidance of the PPR Panel 11(7)

Escher, B., Bramaz, N., Mueller, J., Quayle, P., Rutishauser, S. and Vermeirssen, E. (2008) Toxic equivalent concentrations (TEQs) for baseline toxicity and specific modes of action as a tool to improve interpretation of ecotoxicity testing of environmental samples. *Journal of Environmental Monitoring* 10, 612-621

EU (2009) Common implementation strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Guidance document No. 19. Guidance on surface water chemical monitoring under the Water Framework Directive. Office for Official Publications of the European Communities

European Commission (2011a) Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards. European Commission

European Commission (2011b) Cypermethrin EQS dossier

Fahlenkamp, H. (2008) Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in Kläranlagen, Teil 3., Technische Universität Dortmund - im Auftrag von MUNLV Nordrhein-Westfalen

Fässler, S. and Stöckli, A. (2013) Das Fehlen von Bachflohkrebsen: In-Situ-Versuche in der Wyna im Kanton Aargau. *Aqua & Gas* 5

Fliessbach, A. and Speiser, B. (2010) Beurteilung des Risikos von Pflanzenschutzmittelanwendungen in der Schweiz an Hand von Indikatoren, FIBL Forschungsinstitut für biologischen Landbau, Frick

Footprint (2012) PPDB - Pesticide Properties Database Footprint University of Herfordshire

Freitas, L.G., Singer, H., Müller, S.R., Schwarzenbach, R.P. and Stamm, C. (2008) Source area effects on herbicide losses to surface waters - A case study in the Swiss Plateau. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 128(3), 177-184

Friedli Partner, BAFU and ERZ (2007) Projekt Biomik - Biozide als Mikroverunreinigungen in Abwasser und Gewässer. <http://www.bafu.admin.ch/gewaesserschutz/03716/06387/>

Gälli, R., Leu, C., Munz, N., Schindler, Y., Wittmer, I. and Strahm, I. (in preparation-a) Mikroverunreinigungen aus diffusen Quellen - Situationsanalysebericht

Gälli, R., Leu, C., Munz, N. and Strahm, I. (in preparation-b) Mikroverunreinigungen aus diffusen Quellen - Situationsanalysebericht

Gälli, R., Leu, C., Munz, N. and Strahm, I. (*in preparation*) Mikroverunreinigungen aus diffusen Quellen - Situationsanalysebericht

Götz, C. (2012a) Mikroverunreinigungen aus diffusen Quellen - atmosphärische Deposition interner Bericht

Götz, C. (2012b) Mikroverunreinigungen aus Nutztierhaltung. Aqua & Gas 11

Götz, C., Kase, R. and Hollender, J. (2010) Mikroverunreinigungen - Beurteilungskonzept für organische Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser, Eawag, Dübendorf

Hillenbrand, T., Toussaint, D., Böhm, E., Fuchs, S., Scherer, U., Rudolphi, A. and Hoffmann, M. (2005) Einträge von Kupfer, Zink und Blei in Gewässer und Böden. UBA

Johnson, C.A. (2006) The potential steroid hormone contribution of farm animals to freshwater, the United Kingdom as a case study. Science of the Total Environment 362, 166-178

Junghans, M., Di Paolo, C., Homazava, N., Kase, R., Häner, A., Gälli, R., Eggen, R.I.L., Perazzolo, C., Gregorio, V. and Chèvre, N. (2011) Aquatic Risks of Plant Protection Products: A Comparison of Different Hazard Assessment Strategies for Surface Waters in Switzerland.

Junghans, M., Kase, R. and Chèvre, N. (2012) Qualitätskriterien für Pflanzenschutzmittel - Methode zur Herleitung von Qualitätskriterien für PSM in Schweizer Oberflächengewässern. Aqua & Gas 11

Junghans, M., Kunz, P., Gauch, R., von Arb, S., Moschet, C., Piazzoli, A., Wittmer, I., Singer, H., Stamm, C., Hollender, J. and Werner, I. (2013a) Retrospective risk assessment for almost 400 analytes - challenges and lessons learned from applying current assessment schemes for mixture toxicity under the WFD, SETAC Europe Glasgow,

Junghans, M., Kunz, P. and Werner, I. (2013b) Toxizität von Mischungen: Aktuelle, praxisorientierte Ansätze für die Beurteilung von Gewässerproben. Aqua & Gas 5

Kanton Bern (2005/2006) Pestizidmessungen im Einzugsgebiet Seebach

Kanton Genf (2007-2009) Messungen im Ruisseau des Charmilles, 62 a Projekt.

Kools, S.A.E. (2008) A ranking of European Veterinary Medicines Based on Environmental Risks. Integrated Environmental Assessment and Management 4(4), 399-408

Kortenkamp, A., Backhaus, T. and Faust, F. (2009) State of the Art Report on Mixture Toxicity. Final Report. Executive Summary
http://ec.europa.eu/environment/chemicals/pdf/report_Mixture%20toxicity.pdf

Kupper, T. (2012) Biozid Einsatz im Veterinärbereich. interner Bericht

Lange, I.G. (2002) Sex hormones originating from different livestock production systems: fate and potential disrupting activity in the environment. . Analytica Chemia Acta 473, 27-37

Leu, C., Singer, H., Müller, S.R., Schwarzenbach, R.P. and Stamm, C. (2005) Comparison of atrazine losses in three small headwater catchments. Journal of Environmental Quality 34(5), 1873-1882

- Leu, C., Singer, H., Stamm, C., Müller, S.R. and Schwarzenbach, R.P. (2004)** Simultaneous assessment of sources, processes, and factors influencing herbicide losses to surface waters in a small agricultural catchment. *Environmental Science & Technology* 38(14), 3827-3834
- Liebig, M. (2010)** Environmental Risk Assessment of Ivermectin: A Case Study. *Integrated Environmental Assessment and Management* 6, 567-587
- Liess, M., R., S. and Schriever, C. (2008)** The footprint of pesticide stress in communities: Species traits reveal community effects of toxicants. *Science of the Total Environment* 406, 484-490
- Liess, M. and Schulz, R. (1999)** Linking insecticide contamination and population response in an agricultural stream. *Environmental Toxicology and Chemistry* 18(9), 1948-1955
- Liess, M. and van der Ohe, P. (2005)** Analyzing effects of pesticides on invertebrate communities in streams. *Environmental Toxicology and Chemistry* 24(4), 954-965
- Maltby, L., Clayton, S., Wood, R. and McLoughlin, N. (2002)** Evaluation of the *Gammarus pulex* in situ feeding assay as a biomonitor of water quality: robustness, responsiveness, and relevance. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21, 364-368
- Melzer, A. (1999)** Aquatic macrophytes as tools for lake management. *Hydrobiologia* 395/396, 181-191
- Moschet, C. (2011)** Faktenblatt Insektizide und Fungizide aus landwirtschaftlichen Nutzflächen, Eawag, Dübendorf
- Moschet, C., Singer, H., Vermeirssen, E., Stamm, C. and Hollender, J. (submitted)** In-situ calibrated field sampling rates of Chemcatcher® passive samplers for nearly 100 substances: river concentration dynamics influence their robustness. *Water Research*
- Moschet, C., Vermeirssen, E., Seiz, R., Pfefferli, H. and Hollender, J. (2014a)** Picogram per liter detections of pyrethroids and organophosphates in surface waters using passive sampling. *Water Research* 66, 411-422
- Moschet, C., Wittmer, I., Simovic, J., Junghans, M., Piazzoli, A., Singer, H., Stamm, C., Leu, C. and Hollender, J. (2014b)** How A Complete Pesticide Screening Changes the Assessment of Surface Water Quality. *Environmental Science & Technology*
- Müller, C.E., Spiess, N., Gerecke, A.C., Scheringer, M. and Hungerbühler, K. (2011)** Quantifying diffuse and point inputs of perfluoroalkyl acids in a nonindustrial river catchment. *Environmental Science & Technology* 45
- Munz, N. (2011)** Faktenblatt Biozide. interner Bericht, Bern
- Munz, N., Leu, C. and Wittmer, I. (2012)** Pestizidmessungen in Fließgewässern - Schweizweite Auswertung. *Aqua & Gas* 11, 10
- NAWA SPEZ (2012)** Vollständiges Pestizidscreening in fünf repräsentativen Einzugsgebieten im Schweizer Mittelland, BAFU/Eawag
- Ochsenbein, U., Berset, J.-D., Scheiwiller, E. and Guthruf, K. (2012)** Mikroverunreinigungen in Aartalgewässern - Ein Risiko? *Aqua & Gas*

Ochsenbein, U., Scheiwiller, E. and Wehse, H. (2008) Starke Belastung der Urtenen bei Regenwetter. GSA Info 2/2008

Perez, P.A., Whitehouse, P., Wilkinson, H., Rodriguez, R.J. and M., D. (2010) TGD for EQS: Technical Guidance Document for deriving Environmental Quality Standards. EU and WFD.

Price, P., Kunz, P., Watts, C. and Leverett, D. (2012) An application of a decision tree for assessing effects from exposures to multiple substances to the assessment of human and ecological effects from combined exposures to chemicals observed in surface waters and waste water effluents. . Environmental Sciences Europe, 24-34

Routledge, E.J. and Sumpter, J.P. (1996) Estrogenic activity of surfactants and some of their degradation products assessed using a recombinant yeast screen. Environmental Toxicology and Chemistry 15(3), 241-248

Ruff, M., Singer, H., Ruppe, S., Mazacek, J., Dolf, R. and Leu, C. (2013) 20 Jahre Rheinüberwachung - Erfolge und analytische Neuausrichtung in Weil am Rhein. Aqua & Gas 5

Rupalla, R. (1998) Tiergesundheitsmittel - unterschätzte Branche DLG-Mitteilungen, pp. 58-59

RÜS (1999) Jahresberichte: <http://www.aue.bs.ch/rheinberichte>.

Schönborn, A. and Kunz, P. (2012) Östrogene aus der Nutztierhaltung. Ökotoxzentrum news 4

Schuwirth, N., Kattwinkel, M. and Stamm, C. (2013) How stressor specific are trait-based ecological indicators for river management? submitted

Schwarzenbach, R.P., Escher, B.I., Fenner, K., Hofstetter, T.B., Johnson, C.A., von Gunten, U. and Wehrli, B. (2006) The challenge of micropollutants in aquatic systems. Science 313(5790), 1072-1077

Sinniger, J. and Niederhauser, P. (2011) Pestiziduntersuchungen bei den Hauptmessstellen Töss bei Freienstein und Aabach bei Mönchaltorf, AWEL Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft, Zürich

Spycher, S. and Daniel, O. (2013) Agrarumweltindikator Einsatz von Pflanzenschutzmitteln - Auswertungen von Daten der Zentralen Auswertung Agrarumweltindikatoren (ZA-AUI) der Jahre 2009-2010, Forschungsanstalt Agroscope Changins-Wädenswil ACW

SR-812.212.21 (2001) Verordnung über die Arzneimittel (Arzneimittelverordnung, VAM), Switzerland

SR-812.212.27 (2004) Verordnung über die Tierarzneimittel (Tierarzneimittelverordnung, TAMV), Switzerland

SR-813.12 (2005) Biozidprodukte Verordnung VBP, Switzerland. http://www.admin.ch/ch/d/sr/c813_12.html

SR-814.20 (1991) Bundesgesetz über den Schutz der Gewässer

SR-814.201 (1998) Gewässerschutzverordnung, Schweiz. http://www.admin.ch/ch/d/sr/c814_201.html

SR-817.023.31 (2005) Verordnung des EDI über kosmetische Mittel (VKos). Switzerland, Switzerland

Stamm, C., Siber, R., Fenner, K. and Singer, H. (2006) Monitoring von Pestizidbelastungen - In Schweizer Oberflächengewässer. GWA Gas, Wasser, Abwasser 8/2006

Stoob, K. (2005) Veterinary Sulfonamide Antibiotics in the Environment: Fate in Grassland Soils and Transport to Surface waters, ETH Zürich, Zürich

Strahm, I., Munz, N., Leu, C., Wittmer, I. and Stamm, C. (2013) Landnutzung entlang des Schweizer Gewässernetzes. Aqua & Gas

Swissmedic (2009) Bericht über den Vertrieb von Antibiotika in der Veterinärmedizin und das Antibiotikaresistenzmonitoring in der Schweiz, Bern

Swissmedic (2013) Stoffliste Human- und Tierarzneimittel. <http://www.swissmedic.ch/daten/00080/00251/index>

Wemyss, D., Wittmer, I.K., Stamm, C. and Honti, M. (in preparation) Dynamic herbicide concentrations all over Switzerland

Wittmer, I. (2010) Influence of agricultural pesticide and urban biocide use on load dynamics in surface waters. Diss. ETH No. 19323, ETH, Zürich

Wittmer, I., Moschet, C., Simovic, J., Singer, H., Stamm, C., Hollender, J., Junghans, M. and Leu, C. (2014) Über 100 Pestizide in Fließgewässern - Programm Nawa Spez zeigt die hohe Pestizidbelastung der schweizer Fließgewässer auf. Aqua & Gas 3

Wittmer, I., Singer, H., Scheidegger, R., Bader, H.P. and Stamm, C. (2010a) Urban biocide loss rates can exceed agricultural pesticide loss rates.

Wittmer, I.K., Bader, H.P., Scheidegger, R., Singer, H., Lück, A., Hanke, I., Carlsson, C. and Stamm, C. (2010b) Significance of urban and agricultural land use for biocide and pesticide dynamics in surface waters. Water Research 44, 2850-2862. <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V73-4Y95TXP-2/2/e9c2b6bab6b82c677071d6223776fbb8>