MIKROVERUNREINIGUNGEN IN AARETALGEWÄSSERN

EIN RISIKO?

Die Wasserqualität der Aare und ihrer Seitengewässer wurde erstmals auf 80 ausgewählte Mikroverunreinigungen hin untersucht. Teilweise lagen die gefundenen Belastungen über chronischen, manchmal sogar über akuten Qualitätskriterien. In stärker mit Pestiziden verunreinigten Fliessgewässern wurde zudem eine Beeinträchtigung des Makrozoobenthos beobachtet. Um die Wasserressourcen im Aaretal besser zu schützen, braucht es weitere Anstrengungen zur Schadstoffreduktion.

Ueli Ochsenbein; Jean-Daniel Berset; Elmar Scheiwiller; Katrin Guthruf,
AWA Amt für Wasser und Abfall des Kantons Bern/Gewässer- und Bodenschutzlabor

MICROPOLLUANTS DANS LE BASSIN DE L'AAR – UN RISQUE?

La qualité de l'eau de l'Aar et de ses affluents revêt une grande importance: l'Aar est la «colonne vertébrale» hydro-écologique du canton de Berne et fournit également, après filtration par la rive, de l'eau potable pour 400 000 personnes vivant sur ses rives. Comme les prises de poissons ont fortement diminué ces dernières décennies [1], le Conseil exécutif a mis en œuvre le projet «Etat des eaux de la vallée de l'Aar». De 2008 à 2012, différents sous-projets ont étudié la question du déclin de la population piscicole et la détérioration éventuelle de la qualité de l'eau. Dans le sous-projet consacré à la qualité de l'eau, la qualité de l'Aar et des ses affluents a été étudiée sur 16 points de mesure, en recherchant 80 micropolluants sélectionnés tels que des pesticides, des produits de transformation, des médicaments et des substances indiquant une influence d'eaux usées. L'article, «Précipitations et concentrations de pesticides - Étude réalisée dans la Gürbe» [2], traitait du principe et de la méthodologie des études sur les pesticides et des résultats sélectionnés ont déjà été publiés. L'article, deuxième publication de la série, présente les résultats des recherches sur les pesticides et les médicaments en lien avec des aspects écotoxicologiques. Pour obtenir les résultats les plus pertinents possible quant à la situation de pollution des rivières étudiées, il a été pris en compte, entre autres, le comportement de diffusion de la

>

EINLEITUNG

Die Wasserqualität der Aare und ihrer Seitengewässer hat in mancherlei Hinsicht eine enorme Bedeutung: Die Aare ist das gewässerökologische «Rückgrat» des Kantons Bern, zudem liefert sie über die Uferfiltration Trinkwasser für 400 000 Menschen. In den vergangenen zwanzig Jahren sind die Fischfangerträge im Aaretal stark zurückgegangen. Ein Vergleich der Fischfangstatistiken [1] zeigt, dass heute rund 80 Prozent weniger Bachforellen gefangen werden als noch 1990. Diese Veränderung steht in einem deutlichen Gegensatz zu der in diesem Zeitraum allgemein beobachteten Verbesserung der Gewässerqualität. Mit herkömmlichen Methoden der Gewässeruntersuchung konnten die Defizite bei den Fischpopulationen bislang nicht erklärt werden. Deshalb beschloss der Regierungsrat des Kantons Bern das Projekt «Gewässerzustand im Aaretal» (GZA). Von 2008 bis 2012 wurden in verschiedenen Teilprojekten der Fischrückgang und die Wasserqualität detailliert untersucht [1]. Als Testgewässer des Projektes dienten die Aare und einige ihrer Seitengewässer (*Fig. 1*, [2]). Im Artikel «Ereignisbezogenes Pestizidmonitoring am Beispiel der Gürbe (Kanton Bern)» [2] wurden das Konzept und die Vorgehensweise der Pestiziduntersuchungen sowie ausgewählte Resultate bereits publiziert. Im vorliegenden Artikel werden die Untersuchungsergebnisse von Pestiziden und Medikamenten beschrieben und

hinsichtlich ihrer ökotoxikologischen Aspekte diskutiert.

VORGEHEN

In der Schweiz werden täglich mehr als 30 000 Chemikalien gebraucht, darunter über 350 Pestizid- und Biozidwirkstoffe sowie rund 3000 Substanzen in Medikamenten. Der Stoffauswahl für die Untersuchung von Gewässern kommt daher eine grosse Bedeutung zu. Weiter gilt es zu berücksichtigen, dass Pestizide und Medikamente unterschiedliche Quellen und Eintragswege in die Gewässer haben. Pestizide und Biozide (im Folgenden wird nur der Begriff «Pestizide» verwendet) gelangen meist diffus und regengetrieben aus landwirtschaftlichen Flächen und Siedlungsgebieten in die Gewässer, während Medikamente vorwiegend kontinuierlich über Kläranlagen eingetragen werden.

MONITORINGKONZEPT

Das eingesetzte Monitoringkonzept trug diesem Umstand Rechnung [2]. Mit Hilfe einer GIS-Analyse zur Landnutzung und einer Befragung von Pflanzenschutzspezialisten zum Einsatz von Pestiziden konnte das Stoffspektrum eingegrenzt werden. Bei den Medikamenten dienten Verbrauchsstatistiken sowie die Vorschläge für schweizspezifische Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser [3, 4] als Anhaltspunkt. Weiter wurden in einer Pilotstudie [5] bereits ein Jahr vor den Hauptuntersuchungen Gewässerproben mit Hilfe der Hochleistungsflüssigchromatographie, gekoppelt mit hochauflösender Massenspektrometrie (HPLC-HRMS-Screening-Methode), analysiert. Die Abklärungen führten schliesslich zur Auswahl von ca. 80 Pestiziden, Transformationsprodukten (TP), Medikamenten und Markersubstanzen, die in den Wasserproben gemessen wurden (*Tab. 1*). Die Probenahmestrategie [2] wurde abgestimmt auf das Eintragsverhalten der zu untersuchenden Substanzpalette: Entnahme zeitproportionaler Proben (d.h. quasikontinuierliche Stichproben) bei Regenereignissen zur Erfassung von Spitzenbelastungen während der Applikationsperiode im Frühjahr sowie monatlicher Stichproben zur Charakterisierung der Grundbelastung. An insgesamt sechzehn Gewässerstellen wurden Stichproben erhoben, davon an vier Stellen zusätzlich zeitproportionale Proben *(Fig. 1, 2)*.

		Kategorie	Zuordnung Pestizide/TP	CQK (AA-EQS) [µg/l]	AQK (MAC-EQS) [µg/l]	Triazine und Phenylharnstoffe	Chloracetanilide [1] Amidherbizid	Organophosphate	Phenoxysäuren [2] Pyridinherbizid
Pestizide	Atrazin	H	1	0,6	2	x			
	Chlortoluron	H		0,4	2,3	x			
	Cyanazin	H		0,57	4,7	x			
	Diuron	H / B		0,02	0,06	x			
	Isoproturon	H / B		0,3	1	x			
	Metamitron	H / B	2	10		x			
	Metribuzin	H	3	0,08	3,4	x			
	Propazin	H	4	4		x			
	Simazin	H	5	1	4	x			
	Terbuthylazin	H / B	6	0,38	3,1	x			
	Terbutryn	H / B		0,065	0,34	x			
	Dimethenamid	H		0,16	2,4		x [1]		
	Metazachlor	H	7	0,13	1,9		x		
	Metolachlor	H	8	0,3	4,4		x		
	Diazinon	I / B		0,015	0,015			x	
	2,4-D	H		0,3	1,3				x
	Fluroxypyr	H		0,41					x [2]
	MCPA	H		0,27	15				x
	Mecoprop	H / B		5,5	24				x
	Azoxystrobin	F		1,5					
	Bentazon	H		73	450				
	Carbendazim	F / B		0,34	0,57				
	Diethyltoluamid	IR / B		41	410				
	Diflufenican	H		0,0045					
	Epoxiconazol	F		0,2					
	Ethofumesat	H		32					
	Fluazifop-P-butyl	H		5,3					
	Imidacloprid	I		0,067	0,2				
	Ioxynil	H		1					
	Mesotrion	H		0,08					
	Metalaxyl	F		60					
	Orbencarb	H		9					
	Pethoxamid	H		0,96					
	Propiconazol	F / B		3,7					
	Chloridazon	H	9	27	190				
	Sulcotrion	H		3,5					
	Tebuconazol	F		1,2					
	Tebutam	H		18,1					
Transformationsprodukte	2-OH-Atrazin		1	Keine Qualitätskriterien vorhanden					
	2-OH-Desethylatrazin		1						
	Desethylatrazin		1						
	Desisopropylatrazin		1						
	Desaminometamitron		2						
	Desaminometribuzin		3						
	2-OH-Propazin		4						
	2-OH-Simazin		5						
	2-OH-Desethylterbuthylazin		6						
	2-OH-Terbuthylazin		6						
	Metazachlor-ESA		7						
	Metolachlor-ESA		8						
	Metolachlor-OXA		8						
	Desphenylchloridazon		9						
	Methyldesphenylchloridazon		9						
	Acetochlor-ESA		□						
	Propachlor-ESA		□						
	2,6-Dichlorbenzamid		○						
Marker	Benzotriazol	K		30	120				
	Cotinin	M							
	Koffein	ST							
	Nikotin	TI							
	Triclosan	D		0,02	0,02				
Medikamente	Atenolol	BB		150	330				
	Bezafibrat	LS		0,46	76				
	Carbamazepin	AE		0,5	2550				
	Diazepam	P		2,7					
	Diclofenac	S		0,05					
	Ibuprofen	S		0,3	23				
	Indomethacin	S		0,23					
	Lorazepam	P							
	Metformin	AD		60					
	Metoprolol	BB		64	76				
	Naproxen	S		1,7	370				
	Oxazepam	P							
	Phenazon	S		20					
	Propranolol	BB		0,1					
	Sotalol	BB		12					
	Sulfamethoxazol	A		0,6	2,7				
	Trimethoprim	A		60	1100				

Kategorie	
A	Antibiotika
AD	Antidiabetikum
AE	Antiepileptikum
BB	Betablocker
B	Biozide
D	Desinfektionsmittel
F	Fungizide
H	Herbizide
IR	Insektenabwehrmittel
I	Insektizide
K	Korrosionsschutzmittel
LS	Lipidsenker
M	Metabolit des Nikotins
P	Psychopharmaka
S	Schmerzmittel
ST	Stimulans
TI	Tabak-Inhaltsstoff

Übrige TP (Fig. 10)
2-OH-Desethylterbuthylazin
2-OH-Propazin
2-OH-Simazin
2-OH-Terbuthylazin
Acetochlor-ESA
Propachlor-ESA

□, ○	kein Pestizidwirkstoff gemessen

Tab. 1 Liste der untersuchten Pestizide, Transformationsprodukte (TP), Medikamente und Markersubstanzen inkl. den verfügbaren chronischen (CQK) und akuten Qualitätskriterien (AQK). Quellen der Qualitätskriterien: [3, 11, 12]

Liste des pesticides, produits de transformation (PT), médicaments et substances indiquant une influence d'eaux usées étudiés et critères de qualité chronique (CQC) et aigus (CQA). Critères de qualité: [3, 11, 12]

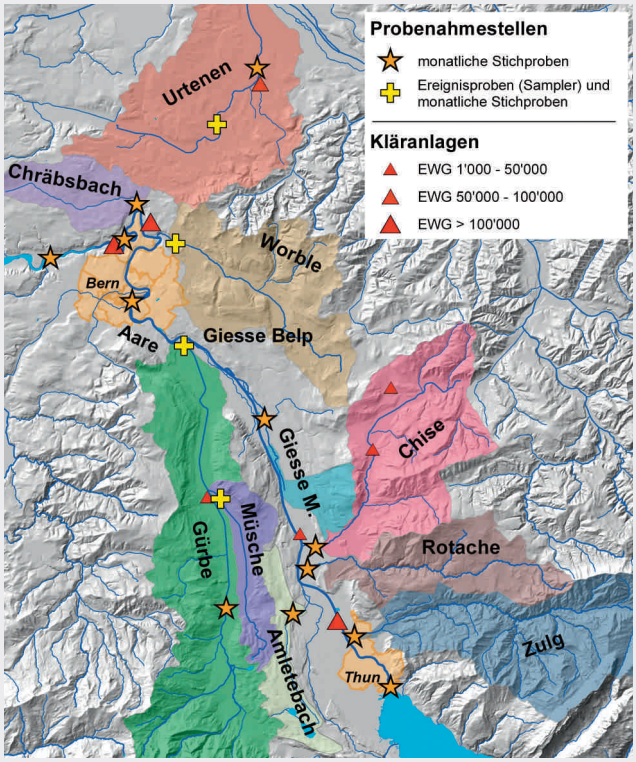

Fig. 1 Untersuchungsgebiet des Projektes «Gewässerzustand im Aaretal» (GZA) mit den Messstellen für die Entnahme von Stich- und Ereignisproben sowie den ARA-Standorten

Zone d'étude du projet «Etat des eaux de la vallée de l'Aar» (GZA) avec les points de mesure pour la collecte d'échantillons aléatoires et liés à des évènements, ainsi que les emplacements des STEP

Fig. 2 Die Gürbe war im Projekt «Gewässerzustand im Aaretal» (GZA) ein Testgewässer. Das Gewässer wurde im Oberlauf und kurz vor der Mündung in die Aare (Bild) u. a. auf das Vorkommen von Mikroverunreinigungen und die Zusammensetzung des Makrozoobenthos untersucht. Die Messstelle des Oberlaufs liegt 16 km flussaufwärts. Im Oberlauf gilt der Fischbestand als gut, im Unterlauf als schlecht (Foto: U. Ochsenbein, AWA/GBL Bern)

La Gürbe constituait une rivière test dans le projet «Etat des eaux de la vallée de l'Aar». La rivière a été étudiée dans son cours supérieur et peu avant de se jeter dans l'Aar (photo), notamment du point de vue de la présence de micropolluants et de la composition du macrozoobenthos. L'emplacement de mesure du cours supérieur se trouve à 16 km en amont. Dans le cours supérieur, la population piscicole est considérée comme bonne, et mauvaise dans le cours inférieur

ANALYTIK

In der Hauptstudie wurden die verschiedenen Stoffgruppen mittels HPLC *(High Performance Liquid Chromatography)*, gekoppelt mit Tandemmassenspektrometrie (MS/MS), aufgetrennt und quantitativ erfasst. Die Substanzen wurden mit Elektrosprayionisation (ESI) im positiven (pos) oder negativen (neg) Ionenmodus gemessen. Für die Quantifizierung wurde im sogenannten *Multiple-Reaction-Monitoring*(MRM)-Modus gearbeitet. Bei diesem Detektionsverfahren werden für jede Substanz zwei charakteristische Übergänge verwendet, wobei der 1. Übergang der Quantifizierung (*Quantifier*) dient und der 2. Übergang zur Verifizierung (*Qualifier*) herangezogen wird. Die Methode ist sehr selektiv und ausgesprochen empfindlich. Zur Anwendung kamen vier verschiedene Methoden: zwei Methoden für Pestizide, Transformationsprodukte (TP) und Marker (ESI(pos) und ESI(neg) und zwei für Medikamentenrückstände (ESI(pos) und ESI(neg). Als Eluenten für die HPLC dienten Wasser/Methanol bzw. Wasser/Acetonitril-Gemische unter Zugabe verschiedener Additive je nach Ionisationsmodus (Ammoniumformiat, Ameisensäure).

Die Flussraten betrugen 200–300 µl/min. Die Proben wurden jeweils nur filtriert und anschliessend direkt eingespritzt. Das Injektionsvolumen betrug 100 µl. In die Probensequenzen wurden regelmässig Kontrollstandards und Kontrollproben als Qualitätssicherungsmassnahmen mit einbezogen.

ERGEBNISSE

MEDIKAMENTENBELASTUNG AUS KLÄRANLAGEN

Weil Medikamente hauptsächlich über Kläranlagen und Mischwasserentlastungen in die Gewässer gelangen, wurden im Einflussbereich dieser Emittenten die höchsten Konzentrationen gemessen. Dies ist in *Figur 3* für Aare, Chise, Gürbe und Urtenen veranschaulicht. Dargestellt sind die Ergebnisse von monatlichen Stichprobenerhebungen der 17 gemessenen Medikamente in Boxplot-Säulen. Erwartungsgemäss variieren die Gewässerkonzentrationen unterhalb von Abwasserreinigungsanlagen sehr stark und hängen vom Verdünnungsverhältnis ab. Beispielsweise ist der kumulierte Abwasser-Verdünnungsfaktor bei Q_{347} in der Aare unterhalb von Bern ca. 5,5-mal grösser als in der Urtenen unterhalb der ARA Moossee. In guter Übereinstimmung damit wurden in der Aare rund siebenmal geringere Medikamentengehalte gemessen als in der Urtenen (*Tab. 2*, Summe von 17 Medikamenten). Oberhalb von Kläranlagen und in weiteren unbelasteten Fliessgewässern war das Vorkommen von Medikamenten dagegen meist sehr gering *(Fig. 3)*. Diese geringen Konzentrationen sind auf Kleinkläranlagen, Fehlanschlüsse oder Entlastungen zurückzuführen.

In *Tabelle 2* sind die aus den Stichproben berechneten 90-Perzentilwerte von ausgewählten Medikamenten dargestellt. Diese liegen teilweise über dem im Donau-, Maas- und Rheinmemorandum festgelegten Zielwert für Pharmaka von 0,1 µg/l [6]. In der Urtenen überschritten sieben Medikamentenwirkstoffe diesen Zielwert. Auch in der Aare wurden bei tieferem Wasserstand unterhalb der grossen Kläranlagen der Region Bern Gehalte über diesem Zielwert ermittelt: In den drei monatlichen Stichproben von Januar bis März 2010 lagen die Konzentrationen des Antidiabetikums Metformin über 0,1 µg/l (max. 0,22 µg/l). In der Chise, Gürbe und Urtenen wurde zudem das chronische Qualitätskriterium (CQK) für das Schmerzmittel Diclofenac

von 0,05 µg/l überschritten (*Tab. 2*, [3]), in der Urtenen um rund den Faktor 10. In der Aare unterhalb von Bern wurde dieses zwar eingehalten, der ermittelte Diclofenac-Maximalwert von 0,046 µg/l (Stichprobe) lag aber nur knapp unter dem Qualitätskriterium. Für Stoffe, die das Qualitätskriterium überschreiten, besteht gemäss [3] ein Risiko für aquatische Lebensgemeinschaften. Die Konzentrationen der restlichen in *Tabelle 2* aufgeführten Medikamente lagen jeweils unter den chronischen Qualitätskriterien.

Wie die Messungen weiter ergaben, war das Korrosionsschutzmittel Benzotriazol in Abwasser belasteten Gewässern in vergleichsweise hohen Konzentrationen vorhanden *(Tab. 2)*. So lagen die 90-Perzentilwerte der monatlichen Stichprobenmessungen zwischen 0,23 µg/l (Aare) und 1,9 µg/l (Urtenen). In der Aare wurden von Januar bis Mai sowie im Dezember 2010 immer Konzentrationen über 0,1 µg/l ermittelt (max. 0,37 µg/l). Die Werte zeigen, dass Chemikalien, die im kommunalen Bereich verwendet werden, auch in grossen Schweizer Flüssen in erhöhten Konzentrationen vorkommen.

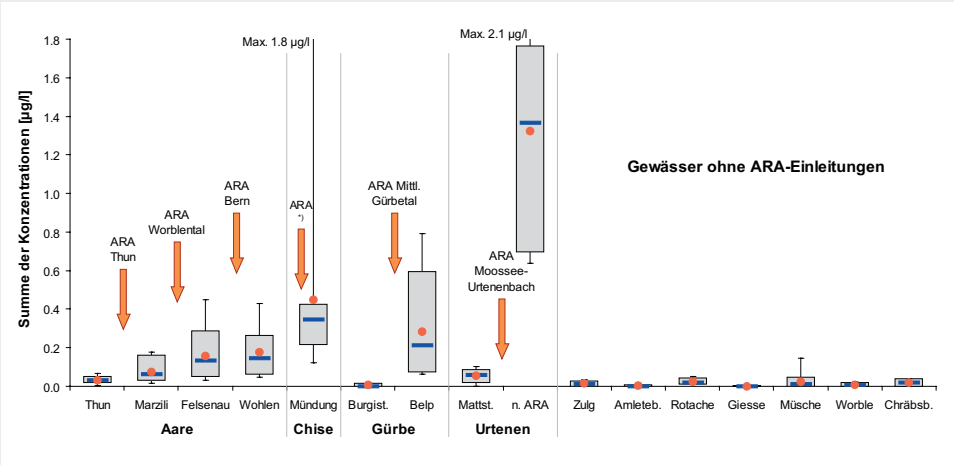

*Fig. 3 Belastung von Gewässern in der Region Thun–Bern mit Medikamenten. Dargestellt sind die Summen der monatlichen Stichprobenmessungen 2010 von 17 Wirkstoffen (Tab. 1) in einer Boxplot-Darstellung [Maximum-/Minimumwert, 10- und 90-Perzentil, Median (blaue Line) und Mittelwert (roter Punkt)]. Die ermittelten Konzentrationen sind stark von der Verdünnung des ARA-Abwassers abhängig. *) ARA Grosshöchstetten und ARA Oberes Kiesental*

*Pollution aux médicaments des rivières dans la région Thoune–Berne. L'illustration indique les totaux des mesures de 17 substances sur échantillons aléatoires, réalisées en 2010 (Tab. 1) dans une représentation graphique en boîtes à moustaches [valeur maximale et minimale, percentiles de 10 et 90, médiane (ligne bleue) et moyenne (pointillés rouges)]. Les concentrations mesurées sont fortement tributaires de la dilution de la station d'épuration des effluents. *) STEP Grosshöchstetten et STEP Oberes Kiesental*

		90-Perzentilwerte [µg/l]			
		Aare nach Bern	Chise Kiesen	Gürbe Belp	Urtenen Holzmühle
Summe 17 Pharmaka		0,26	0,43	0,6	1,8
Diclofenac	Schmerzmittel	0,03	0,08	0,09	0,51
Naproxen		0,01	0,03	0,03	0,06
Carbamazepin	Antiepileptikum	0,01	0,04	0,04	0,2
Metformin	Antidiabetikum	0,14	0,23	0,17	0,37
Sulfamethoxazol	Antibiotikum	0,02	0,05	0,05	0,12
Trimethoxazol		<0,01	<0,01	0,02	0,04
Atenolol	Betablocker	0,03	0,03	0,05	0,34
Metoprolol		0,03	0,09	0,07	0,24
Sotalol		0,01	0,03	0,02	0,12
Propanolol		<0,01	<,.01	0,01	0,05
Oxazepam	Psychopharmaka	<0,01	<0,01	0,01	0,06
Benzotriazol	Korrosionsschutzmittel	0,23	0,54	0,63	1,9
Kumulierte Abwasser-Verdünnungsfaktoren bei Q_{347} [7]		15	5,8 *)	9,7	2,7

*) Verdünnung durch weitere Zuflüsse unbekannt.

Tab. 2 Übersicht über Messergebnisse ausgewählter Medikamente sowie des Korrosionschutzmittels Benzotriazol in Gewässern der Region Thun-Bern unterhalb der jeweiligen ARA (90-Perzentilwerte von monatlichen Stichproben 2010 in µg/l). Die Stoffe gehören mit Ausnahme von Propanolol und Oxazepam zur Liste der 47 schweizspezifischen Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser [3]. Die Konzentrationen sind weitgehend abhängig vom Abwasseranteil

Résumé des mesures de certains médicaments et ainsi que de l'inhibiteur de corrosion benzotriazole dans les rivières de la région Thoune-Berne en aval de chaque STEP (90e percentile de l'échantillon aléatoire mensuel 2010 en µg/l). Ces substances appartiennent, sauf pour le propranolol et l'oxazépam, à la liste suisse des 47 micropolluants spécifiques des eaux usées urbaines [3]. Les concentrations sont très dépendantes de la quantité des eaux usées

PESTIZID- UND MEDIKAMENTENBELASTUNG BEI REGEN

Um den Einfluss von Niederschlagsereignissen auf die Belastung der Gewässer mit Medikamenten und Pestiziden erfassen zu können, wurden bei Regenwetter mit Hilfe automatischer Sampler zeitproportionale Ereignisproben aus Gürbe, Müsche, Worble und Urtenen entnommen *(Fig. 1* und *4)*. Insgesamt wurden im Frühjahr 2010 je Gewässer ca. vier Ereignisse beprobt. Weil die Abflüsse recht unterschiedlich waren, variierte die Anzahl untersuchter Proben je Ereignis wie auch die Zeitdauer der Beprobung von Abflusswellen zum Teil beträchtlich. In den *Figuren 5* und *6* sind die Ergebnisse der Regenereignisbeprobungen (EP) im Frühjahr den Resultaten aus den monatlichen Stichproben (SP) gegenübergestellt. Dargestellt sind jeweils die Summen aller analysierten Medikamenten- *(Fig. 5)* und Pestizidwirkstoffe *(Fig. 6)*.

Worble und Urtenen wiesen an den beprobten Stellen keine Kläranlagenbelastung auf. Deshalb waren die Medikamentenkonzentrationen in den Stichproben, die vorwiegend bei Trockenwetter entnommen wurden, vergleichsweise tief.

Fig. 4 Die Müsche ist ein Seitengewässer der Gürbe und entwässert ein Teileinzugsgebiet im Gürbetal mit einem Ackeranteil von ca. 20 Prozent. Das Gewässer wurde während Niederschlagsereignissen mit Hilfe eines per SMS auslösbaren Samplers (Bild oben rechts) in bestimmten zeitlichen Abständen beprobt. Die installierte Abflussmessung erlaubte die Erfassung der Pestizidfrachten (Foto: H. Rothen, AWA Bern)

La Müsche est un affluent de la Gürbe qui arrose une partie du bassin versant de la vallée et dont la surface présente 20% de champs. La rivière a fait l'objet de prélèvements à intervalles réguliers lors des précipitations à l'aide d'un échantillonneur pilotable par SMS (photo en haut à droite). Les dispositifs de mesure du débit ayant été installés ont permis de déterminer la pollution en pesticide

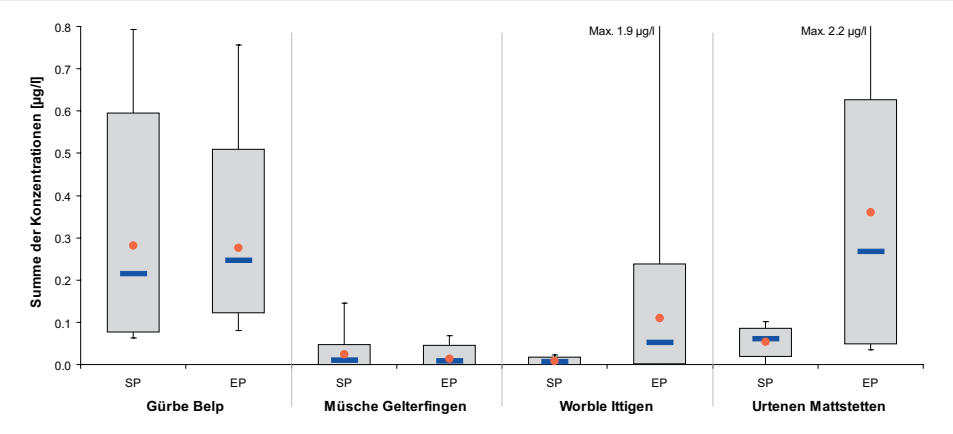

Fig. 5 Belastung von Gewässern in der Region Thun–Bern mit Medikamenten in Abhängigkeit der Witterung. Mischwasserentlastungen führten nur in Worble und Urtenen zu erhöhten Konzentrationen (s. Text). Dargestellt sind die Summen aller Messwerte 2010 von 17 Wirkstoffen in einer Boxplot-Darstellung (Erklärung s. Fig. 1). SP = monatliche Stichprobe, EP = Ereignisprobe

Pollution aux médicaments des rivières dans la région Thoune–Berne en fonction des conditions météorologiques. La pollution des réseaux d'assainissement mixtes a conduit à des élévations de concentration uniquement à Worble et Urtenen. L'illustration présente la somme de toutes les mesures de 2010 concernant 17 substances sous la forme de boîtes à moustaches (explication à la Fig. 1). SP = échantillon mensuel aléatoire, EP = échantillon lié à des évènements

Bei Niederschlagsereignissen wurden dagegen in beiden Gewässern deutlich höhere Medikamentenrückstände festgestellt *(Fig. 5)*. Dies ist auf Einträge von ungereinigtem Mischabwasser aus Kanalisationsentlastungen zurückzuführen. Wie *Figur 5* zeigt, sind die 90-Perzentilwerte während Niederschlagsereignissen in beiden Fliessgewässern rund zehnmal höher als bei Trockenwetter. Da Mischwassereinträge meist nur während relativ kurzer Zeit stattfinden, war die erhöhte Belastung von entsprechend kurzer Dauer. Die Medikamentenkonzentrationen in Gürbe und Müsche änderten sich indes während Niederschlagsereignissen kaum *(Fig. 5)*. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass der Gürbe bereits bei Trockenwetter über die ARA Gürbetal kontinuierlich Medikamentenrückstände zugeführt wurden. Zumal diese Substanzen in ARA schlecht abbaubar sind, liegt die Vermutung nahe, dass Mischwasserentlastungen den Medikamenteneintrag unwesentlich erhöhen. Somit ändern auch die Konzentrationen im Gewässer nur wenig. In die Müsche entwässert keine ARA und das Gewässer ist zudem von Mischwassereinträgen nur wenig betroffen; deshalb sind die Konzentrationen von Pharmazeutika gering.

Niederschlagsereignisse hatten in allen vier untersuchten Gewässern einen deutlichen Anstieg der Pestizidkonzentrationen zur Folge *(Fig. 6)*. Die 90-Perzentilwerte der bei Regenwetter ermittelten Pestizidsummen variierten dabei zwischen 0,74 µg/l in der Gürbe und 3,2 µg/l in der Urtenen. Die Maximalwerte waren noch deutlich höher: 11 µg/l in der Worble und 15 µg/l in der Urtenen. Wie in [2] beschrieben, sind Abschwemmungen in die Gewässer von verschiedenen Faktoren, wie z. B. der Art der Regenereignisse, dem Ackeranteil und dem Einsatzgebiet solcher Stoffe, abhängig. Deutliche Unterschiede im Eintragsverhalten zeigten dabei landwirtschaftlich eingesetzte Pestizide und urbane Chemikalien. Nachfolgend wird zur Illustration des unterschiedlichen Eintragsverhaltens der beiden Stoffgruppen je ein Ereignis in Worble und Urtenen näher beschrieben.

Beispiel Worble: Eintrag landwirtschaftlicher Pestizide

Im Einzugsgebiet der Worble beträgt der Ackeranteil rund zwanzig Prozent. Das Gewässer wurde während des Niederschlagsereignisses vom 30. auf den 31. Mai 2010 in Ittigen mit einem Sampler beprobt. Einige Stunden nach einer ersten Abflussspitze wurde ein starker Konzentrationsanstieg der landwirtschaftlichen Herbizide Mesotrion, Metolachlor, Terbuthylazin und Metamitron registriert *(Fig. 7)*. Die drei zuerst genannten Substanzen zeigten dabei einen sehr ähnlichen Konzentrationsverlauf, was auf eine gleiche Herkunft dieser Herbizide hinweist. Die drei Wirkstoffe sind im Handel auch als Kombinationspräparate erhältlich. Deshalb ist nicht auszuschliessen, dass die drei Herbizide nach Applikation in einem Kombinationspräparat teilweise in die Worble abgeschwemmt wurden. Beim im Rübenbau eingesetzten Metamitron trat die Konzentrationsspitze erst zwei Stunden später auf. Eintragsweg und Herkunft dieses Wirkstoffs unterschieden sich somit deutlich von den anderen Herbiziden. Das in *Figur 7* eben-

falls dargestellte Insektizid Diazinon wird sowohl in der Landwirtschaft als auch im Siedlungsgebiet (z. B. in Gärten) eingesetzt. Seine Quelle liess sich aufgrund des breiten Anwendungsspektrums und der vergleichsweise geringen Konzentrationsdynamik nicht weiter eingrenzen. Die Gesamtfracht der während des Niederschlagsereignisses in die Worble eingetragenen fünf Pestizide betrug 110 g.

Alle vier Herbizide überschritten den Anforderungswert der Gewässerschutzverordnung (GSchV) von 0,1 µg/l während des Niederschlagsereignisses deutlich, allen voran Metolachlor mit einer Konzentrationsspitze von 4,4 µg/l. Die chronischen Qualitätskriterien der Herbizide *(Tab. 1)* wurden – ausser bei Metamitron – ebenfalls nicht eingehalten. Metolachlor erreichte zudem das akute Qualitätskriterium und Diazinon lag während des Abflussereignisses wiederholt und deutlich über dem akuten Wert, der zum Schutz der aquatischen Organismen nie überschritten werden sollte. In einer früheren Untersuchung des Seebachs, einem kleinen Fliessgewässer im Berner Mittelland, wurden ähnlich hohe Pestizidbelastungen während Regenereignissen ermittelt [8].

Beispiel Urtenen: Eintrag urbaner Pestizide

Bei einem Starkregenereignis am 4. Juli 2010 gingen im Einzugsgebiet der Urtenen innert 30 Minuten 20 mm Regen nieder. Dies führte zu Abschwemmungen und Mischwasserentlastungen, sodass der Abfluss im Gewässer rasch von 200 auf 2700 l/s anstieg. Die Abflusswelle wurde hochaufgelöst mit Hilfe eines Samplers beprobt. Während der ersten siebzig Minuten wurde dabei alle zehn Minuten eine Probe und in den nachfolgenden drei Stunden noch drei Proben gezogen *(Fig. 8)*. Auffallend sind die hohen Konzentrationsspitzen der beiden Herbizide MCPA (8,5 µg/l) und Mecoprop (4,4 µg/l) sowie deren ähnliche Konzentrationsverläufe. Eine gleiche Herkunft der beiden Wirkstoffe könnte der Grund sein. MCPA und Mecoprop sind in Kombinationspräparaten erhältlich und werden zur Bekämpfung von Problemunkräutern in Gärten, z. B. auf Rasenflächen, eingesetzt. Möglicherweise stammt die in der Urtenen festgestellte Belastung teilweise aus derartigen Anwendungen. Weiter weist der äusserst rasche Konzentrationsanstieg innerhalb von nur einer halben Stunde auf einen Eintrag dieser Stoffe aus dem stark urban geprägten Einzugsgebiet hin [9]. Der Konzentrationsrückgang verlief viel langsamer als der Anstieg: Drei Stunden nach den Maximalwerten wurden immer noch fast 0,2 µg/l MCPA und über 0,5 µg/l Mecoprop gemessen. Mecoprop wird auch als Schutzmittel gegen die Durchwurzelung von Bitumenbahnen auf

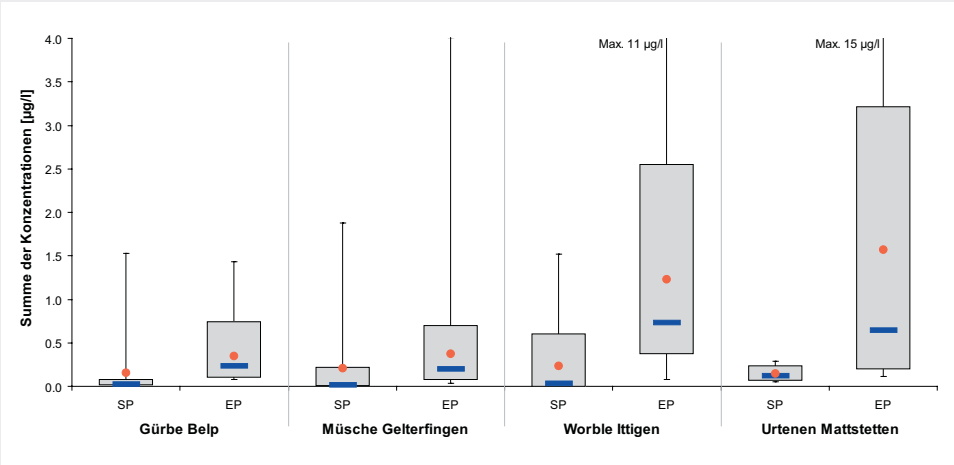

Fig. 6 Belastung von Gewässern in der Region Thun–Bern mit Pestiziden in Abhängigkeit der Witterung. Dargestellt sind die Summen aller Messwerte 2010 von 38 Wirkstoffen in einer Boxplot-Darstellung (Erklärung s. Fig. 1). SP = monatliche Stichprobe, EP = Ereignisprobe

Pollution aux pesticides des rivières de la région Thoune-Berne en fonction des conditions météorologiques. L'illustration présente la somme de toutes les mesures de 2010 concernant 38 substances sous la forme de boîtes à moustaches. SP = échantillon mensuel aléatoire, EP = échantillon lié à des évènements

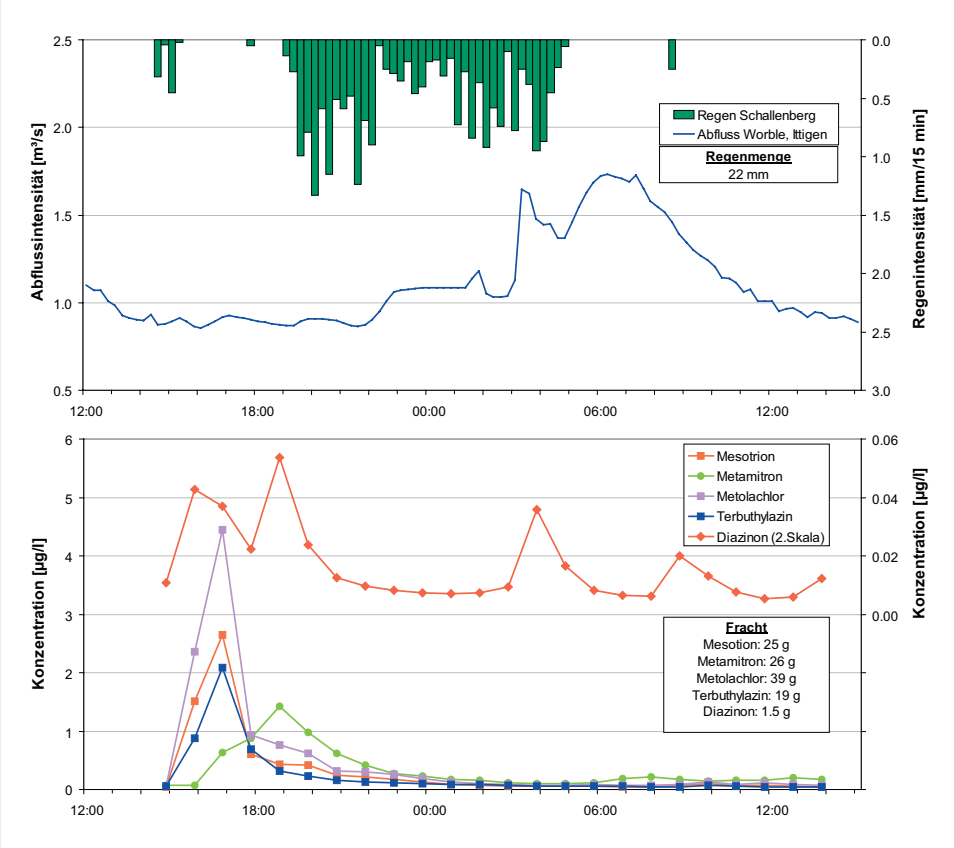

Fig. 7 Niederschlag, Abfluss und Konzentrationsverläufe von vier Herbiziden sowie dem Insektizid Diazinon für das Regenereignis vom 30./31. Mai 2010 in der Worble bei Ittigen. Die einzelnen Messpunkte setzen sich aus vier Einzelproben zusammen, die zu Mischproben über jeweils eine Stunde vereinigt wurden

Précipitation, ruissellement et diffusion de quatre herbicides ainsi que l'insecticide Diazinon lors des événements pluvieux du 30/31 mai 2010 dans le Worble. Les points de mesure sont constitués de quatre échantillons individuels prélevés à une heure d'intervalle et mélangés dans un échantillon composite

Gewässer	Anzahl Überschreitungen von 0,1 µg/l pro Probe	
	in monatlichen Stichproben	in Ereignisproben
Aare Thun	0	
Aare Bern Marzili	0	
Aare Felsenau	0	
Aare Eymatt/Wohlensee	0	
Zulg	0,08	
Rotache	0	
Chise Kiesen	0,17	
Giesse Münsingen	0,3	
Amletebach	0,31	
Gürbe Burgistein	0	
Gürbe Belp	0,33	0,67
Müsche	0,36	0,46
Worble Ittigen	0,67	2,1
Chräbsbach	0,09	
Urtenen Mattstetten	0	2,5
Urtenen unterhalb ARA	1,2 [a)]	

Tab. 3 Überschreitungshäufigkeiten des Pestizid-Anforderungswertes von 0,1 µg/l (GSchV) für jedes untersuchte Gewässer. Erklärungsbeispiel a): In der Urtenen wurden unterhalb der ARA in den 12 monatlichen Stichproben 14 Überschreitungen von 0,1 µg/l festgestellt (verschiedene Pestizide). Im Durchschnitt lagen demnach 1,2 Messungen pro Probe (14/12=1,2) über 0,1 µg/l

Fréquences de dépassement de la valeur max. de pesticides de 0,1 µg/l (ordonnance sur la pollution de l'eau) pour chaque rivière étudiée. Exemple a): On constate pour l'Urtenen, en aval de la STEP, 14 dépassements de 0,1 µg/l (de différents pesticides) dans les 15 échantillons aléatoires mensuels. Par conséquent, en moyenne 2,1 mesures par échantillon dépassaient la valeur limite (14/12 = 1,2) de 0,1 µg/l

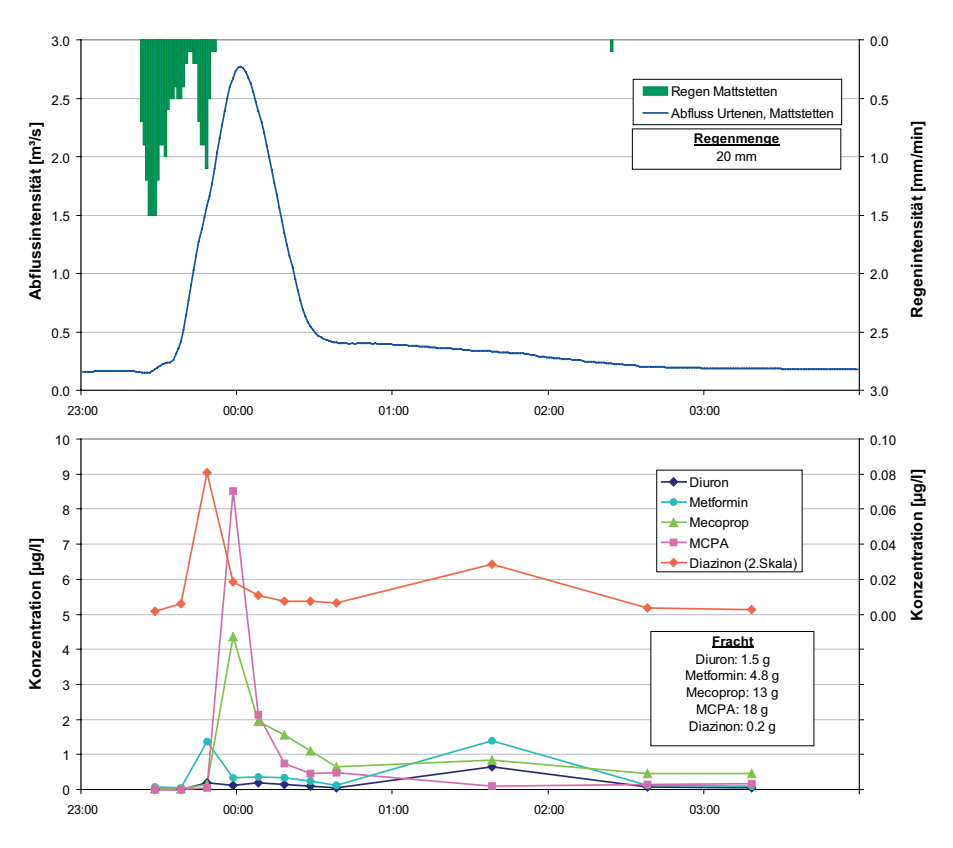

Fig. 8 Niederschlag, Abfluss und Konzentrationsverläufe von vier Pestiziden und dem Medikament Metformin für das Regenereignis vom 4./5. Juli 2010 in der Urtenen bei Mattstetten (oberhalb ARA). Bei den Messpunkten handelt es sich um Einzelproben

Précipitation, ruissellement et diffusion de quatre PPP et du médicament metformine lors des événements pluvieux du 4/5 juillet 2010 dans l'Urtenen, à Mattstetten (au-dessus de la STEP). Les points de mesure sont constitués d'échantillons individuels

Dächern eingesetzt. Mit dem Regenwasser wird Mecoprop aus diesen Dachflächen ausgewaschen und kann die Gewässer belasten. Der gemessene Nachlauf des Biozids könnte deshalb zum Teil auf diese Quelle zurückzuführen sein. Das Fassadenbiozid Diuron trat ebenfalls bereits zu Beginn der Abflusswelle in Konzentrationen von deutlich über 0,1 µg/l auf, während der Maximalwert von 0,65 µg/l erst nach ca. zwei Stunden erreicht wurde. Der rasche Eintrag von Diuron in die Urtenen verweist auf eine urbane Anwendung des Wirkstoffs. Das Antidiabetikum Metformin wies zwei Maxima von je 1,4 µg/l auf, das erste in der ansteigenden Abflusswelle und das zweite nach ca. zwei Stunden *(Fig. 8)*. Offensichtlich hat die hohe Regenintensität zu Mischwasserentlastungen und somit zum Eintrag dieses Medikamentes in die Urtenen geführt. Beim Insektizid Diazinon wurde die höchste Konzentration von 0,08 µg/l auch bereits in der ansteigenden Abflusswelle ermittelt, was auf einen Eintrag aus dem Siedlungsgebiet hinweist.

Die Annahme, dass obgenannte Substanzen aus urbanen Quellen stammen, wird gestützt durch die Tatsache, dass folgende Siedlungschemikalien ebenfalls während des Hochwasserereignisses in erhöhten Konzentrationen in der Urtenen gemessen wurden: Koffein 1,7 µg/l, Nikotin 3,6 µg/l und Benzotriazol 0,3 µg/l (Max.-Werte). Die Gesamtfracht der in *Figur 8* dargestellten Chemikalien betrug ca. 37 g.

Während des Regenereignisses wurden bei weiteren Pestiziden Gehalte über 0,1 µg/l gemessen: Bei Isoproturon, Metribuzin, Terbuthylazin, Fluroxypyr, Azoxystrobin, Chloridazon, Desphenylchloridazon, Ioxynil, Mesotrion und Diethyltoluamid (Insektenabwehrstoff). Bei MCPA, Metribuzin und Mesotrion wurden die chronischen, bei Triclosan,

Diuron und Diazinon auch die akuten Qualitätskriterien überschritten.

ANFORDERUNGSWERT DER GSCHV

Für organische Pestizide ist in der GSchV ein Anforderungswert von 0,1 µg/l je Einzelstoff festgelegt. In *Tabelle 3* sind die ermittelten Überschreitungshäufigkeiten je Pestizid für die monatlichen Stichproben und die Ereignisproben zusammengestellt. In der Aare wurden keine Pestizidgehalte über 0,1 µg/l gemessen, weil der Seeauslauf in Thun sehr gering belastet ist und die Seitengewässer in diesem Fluss immer stark verdünnt werden. Auch in den voralpinen Gewässern Zulg, Rotache und Gürbeoberlauf waren die Pestizidgehalte sehr gering und Überschreitungen von 0,1 µg/l traten kaum auf. Im Gegensatz dazu wiesen die restlichen Seitengewässer der Aare und die Urtenen, die alle ackerbaulich genutzte Gebiete entwässern, häufig Pestizidgehalte über 0,1 µg/l auf. Bei Regenereignissen nahm die Überschreitungshäufigkeit in diesen Gewässern noch zu *(Tab. 3)*. Somit wird die gesetzliche Anforderung an die Wasserqualität hier nicht erfüllt.

PESTIZID-TRANSFORMATIONSPRODUKTE

Pestizidwirkstoffe wandeln sich in der Umwelt häufig in Transformationsprodukte (TP) um. Diese sind in der Regel polarer und wasserlöslicher als die Ausgangssubstanzen und demzufolge in der Umwelt bzw. in Gewässersystemen meist sehr mobil. Gemäss [10] ist die Mehrheit der TP ähnlich oder weniger toxisch als die Ausgangsverbindungen und für Gewässer nicht a priori als Schadstoffe vernachlässigbar. In einzelnen Fällen können TP für Organismen sogar toxischer sein als der Wirkstoff [10]. In Monitoringprogrammen wird diesen Stoffen aber oft wenig Beachtung geschenkt. In der vorliegenden Studie wurde eine Auswahl von 18 TP untersucht *(Tab. 1)*. Bis auf 2,6-Dichlorbenzamid, Propachlor-ESA und Acetochlor-ESA wurden von allen anderen TP auch die zugehörigen Wirkstoffe analysiert. Die Messungen zeigten, dass verschiedene TP regelmässig in erhöhten Konzentrationen in den Gewässern vorkamen. So betrug der Anteil der TP an der Summe von TP und zugehörigen Wirkstoffen in den vorwiegend bei Trockenwetter erhobenen Stichproben von acht Gewässern mit landwirtschaftlichem Einzugsgebiet im Mittel zwischen rund 80 bis über 90 Prozent. In den Ereignisproben der vier zusätzlich bei Regen untersuchten Gewässer war der TP-Anteil geringer und lag bei rund 40 bis 55 Prozent *(Fig. 9)*. Das verbreitete Vorkommen von TP lässt sich durch ihre hohe Stabilität und gute Wasserlöslichkeit erklären, diese begünstigen die Auswaschung in die Oberflächengewässer über das vielerorts ausgedehnte Drainagesystem. Bei Trockenwetter gelangen auf diese Weise vor allem TP in die Gewässer. Bei Regenwetter werden zusätzlich frisch auf Felder applizierte Wirkstoffe abgeschwemmt oder gelangen von festen Flächen direkt bzw. über Entlastungen in die Gewässer. Deshalb ist der Anteil der TP bei Regen geringer.

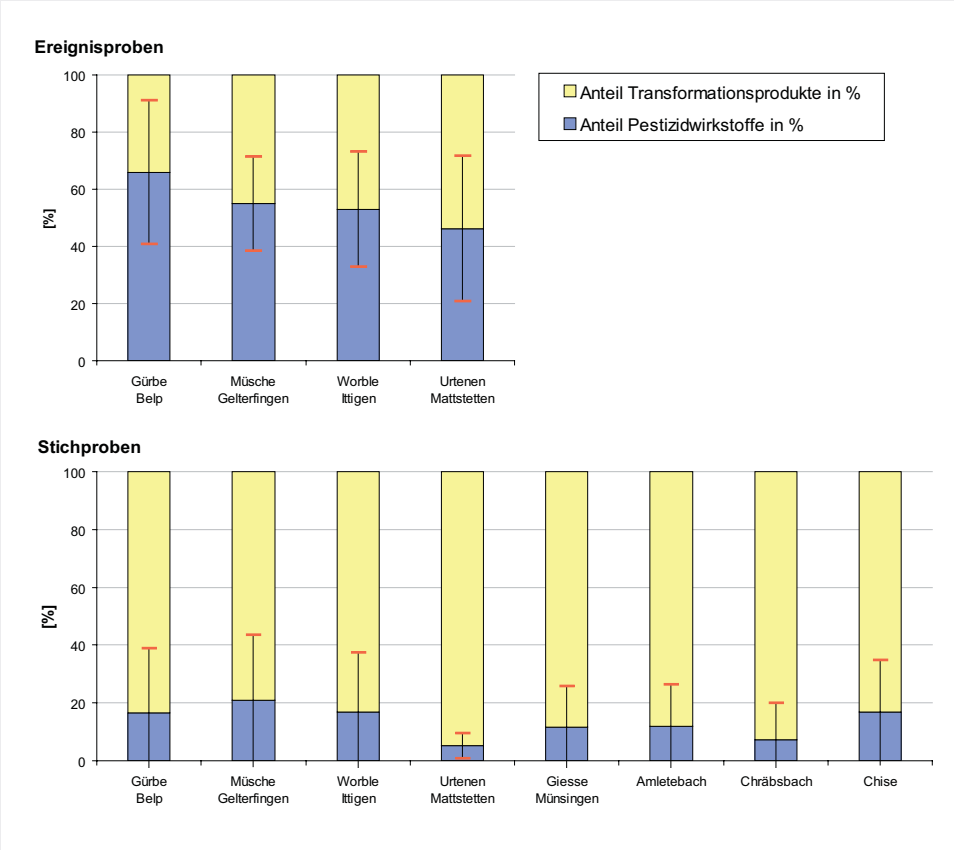

Fig. 9 Prozentualer Anteil an Pestizidwirkstoffen bzw. Transformationsprodukten (TP) in den monatlichen Stichproben (unten) und den bei Regenereignissen erhobenen Gewässerproben (oben) (15 TP und zugehörige Ausgangswirkstoffe, Tab. 1). In den Stichproben dominierten die TP (Anteile im Mittel 80 bis 95 Prozent), während in den Ereignisproben Wirkstoffe und TP etwa in gleichen Anteilen (40 bis 55 Prozent TP) gefunden wurden (100 Prozent entspricht der Summe von TP und Wirkstoffen). Die Fehlerbalken entsprechen den Standardabweichungen

Pourcentage d'ingrédients actifs de pesticides et de produits de transformation (PT) dans les échantillons mensuels (en bas) et les échantillons prélevés lors d'évènements pluvieux (en haut) (15 PT et produits dérivés correspondants, tab. 1). Les PT dominent dans les échantillons aléatoires (teneur moyenne de 80 à 95%) alors que les échantillons des évènements pluvieux présentaient une même proportion de substances actives et de PT (40 à 55%, 100% représentant la somme des PT et des substances actives). Les barres d'erreur représentent les écarts-types

In *Figur 10* sind überdies die mittleren Konzentrationen der verschiedenen TP dargestellt, die in den monatlichen Stich- und den Regenereignisproben ermittelt wurden. Wie daraus hervorgeht, sind die Konzentrationsniveaus der TP in den verschiedenen Gewässern recht unterschiedlich. Urtenen und Chräbsbach waren in der Stichprobenauswertung – vermutlich aus Gründen des hohen Ackeranteils im Einzugsgebiet – deutlich höher belastet als die restlichen Gewässer. Die mittleren Jahreskonzentrationen der TP bewegten sich in diesen beiden Bächen zwischen fast 0,6 und 0,8 µg/l. Im Vergleich dazu waren die Gesamtgehalte in den Regenereignisproben tiefer (Ausnahme: Worble), was auf eine Verdünnung durch abfliessendes Regenwasser hinweist. Wie Figur 10 weiter zeigt, wurden von einzelnen TP recht hohe Konzentrationen gemessen. So lag der Gehalt an Desphenylchloridazon, einem TP des Herbizids Chlorida-

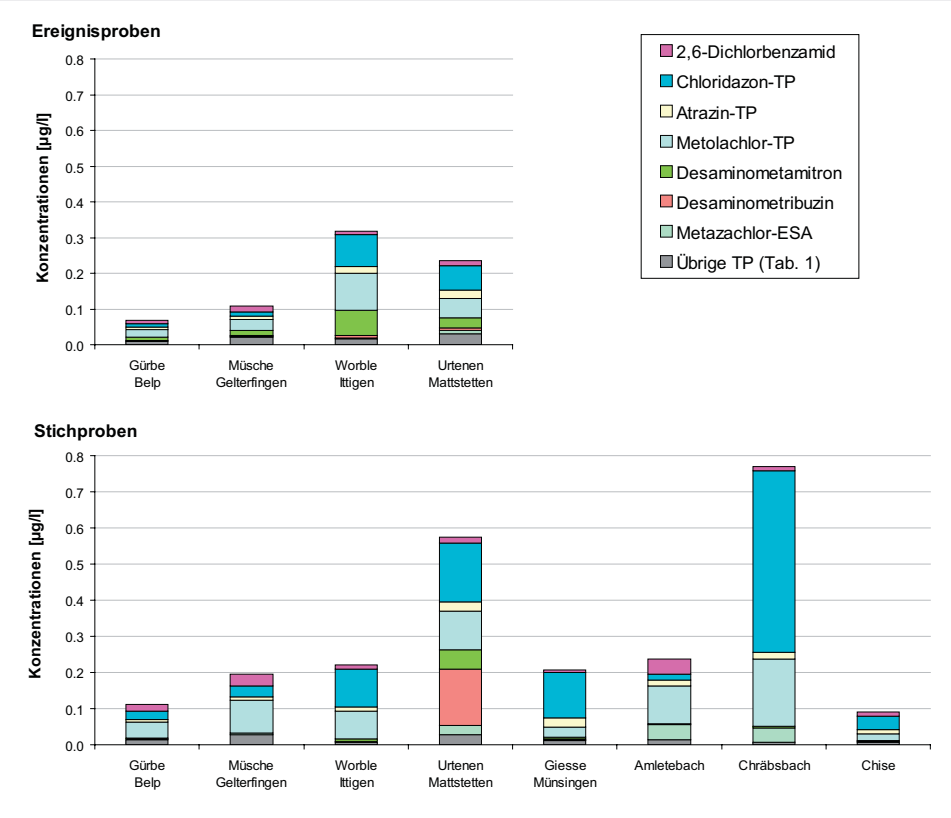

Fig. 10 Durchschnittskonzentrationen der analysierten 18 Pestizid-Transformationsprodukte (TP) in Regenereignisproben (oben) und monatlichen Stichproben (unten) in µg/l (TP in Tab. 1). Übrige TP: s. Tab. 1

Concentrations moyennes de 18 produits de transformation (PT) de pesticides analysés dans des échantillons d'évènements pluvieux (en haut) et dans des échantillons aléatoires mensuels (ci-dessous), en µg/l (PT dans le Tab. 1). Autres PT: voir Tab. 1

zon, im Chräbsbach bei durchschnittlich 0,4 µg/l. Die dabei ermittelten Extremwerte von 0,56 µg/l (März 2010) und 0,20 µg/l (Dezember 2010) zeigen eine recht kleine Schwankungsbreite. Dies bedeutet, dass der Eintrag dieses TP in den Chräbsbach im Jahresverlauf kontinuierlich stattfand. Ein analoger Verlauf der Desphenylchloridazon- wie auch der Methyldesphenylchloridazon-Konzentrationen wurde auch in der Urtenen, Worble, Giesse und Chise beobachtet. Auch andere TP, wie beispielsweise Metolachlor-ESA und -OXA, zeigten ein ähnliches Konzentrationsmuster mit recht gleichmässigem Jahresverlauf. Eine Ausnahme bildete Desaminometribuzin, das nur in der Urtenen ab ca. Juli/August bis Dezember 2010 in erhöhten Gehalten (bis 0,59 µg/l) in Stichproben gemessen wurde. Die Gründe für das Auftreten dieses TP in der Urtenen sind nicht bekannt, dürften aber mit einer spezifischen Applikation des Herbizids Metribuzin im Einzugsgebiet zusammenhängen (z.B. Kartoffeln). Die Ergebnisse zeigten, dass TP in Gewässern mit ackerbaulich genutztem Einzugsgebiet während des ganzen Jahres, d.h. auch ausserhalb von Applikationsperioden, in Konzentrationen von teilweise deutlich über 0,1 µg/l auftraten. Weil entsprechende wirkungsbasierte Qualitätskriterien fehlen, können die Gehalte in den Gewässern jedoch nicht ökotoxikologisch beurteilt werden.

ÖKOTOXIKOLOGISCHE BEWERTUNG

Aus ökotoxikologischer Sicht ist der für alle Pestizide einheitliche Anforderungswert von 0,1 µg/l unbefriedigend. Aus diesem Grund wurde 2006 ein Konzept entwickelt, um Qualitätskriterien für Pestizide wirkungsbasiert herzuleiten und um Mischungen mit gleichem physiologischem Wirkmechanismus beurteilen zu können [11]. Pestiziden wurde je ein chronisches Qualitätskriterium (CQK bzw. AA-EQS = zulässige durchschnittliche Jahreskonzentration) und akutes Qualitätskriterium (AQK bzw. MAC-EQS = maximal zulässige Akutkonzentration) zugeordnet. Um Pestizide in Wasserproben beurteilen zu können, werden die gemessenen Stoffkonzentrationen ins Verhältnis zu den Qualitätskriterien gesetzt und die entsprechenden Risikokoeffizienten (RQ) berechnet. Pestizidmischungen werden beurteilt, indem man RQ von Einzelsubstanzen mit gleichem Wirkmechanismus zu chronischen (CRQ_M) oder akuten (ARQ_M) Risikokoeffizienten der Mischung aufsummiert. Die CRQ_M dürfen nicht länger als drei Tage über 1 liegen bzw. sollen nicht in kürzeren Abständen als zwei Wochen auftreten. Die ARQ_M dürfen zu keinem Zeitpunkt überschritten werden, da diese Belastungen schon bei rund fünf Prozent der Arten akute Schäden hervorrufen. Das Analoge gilt für die CQK und AQK. In *Tabelle 1* sind die verwendeten Qualitätskriterien aufgelistet; diese stammen aus den drei Quellen [3, 11, 12].

In *Figur 11* sind die während der Monate April, Mai und Juni 2010 in den Gewässern Gürbe, Müsche, Worble und Urtenen ermittelten RQ von Pestizidmischungen und Einzelsubstanzen dargestellt. In der Gürbe lagen die Risikoeffizienten für die Triazine und Phenylharnstoffe, die Chloracetanilide, die Phenoxysäuren und Mesotrion während verschiedenen Hochwasserereignissen teilweise deutlich über 1 und die Abstände zwischen den Überschreitungen betrugen weniger als zwei Wochen. Die chronischen Qualitätskriterien sind somit nicht erfüllt. Beim Insektizid Diazinon lag der akute RQ bei drei Regenereignissen nur sehr wenig unter 1. Ähnlich zu beurteilen ist die Müsche, ein Seitengewässer der Gürbe. In der Worble wurden chronische RQ teilweise sehr deutlich und in Abständen von weniger als zwei Wochen überschritten. Zudem wurden Diazinonkonzentrationen gleich mehrmals und zu verschiedenen Zeitpunkten über dem akuten Qualitätskriterium gemessen. Ebenso erreichte Metolachlor das AQK. In der Urtenen wurden bei allen untersuchten Pestizidgruppen bzw. Einzelsubstanzen chronische RQ ermittelt, die deutlich höher als 1 sind. Diazinon und Diuron überschritten die AQK deutlich.

Aus den vorliegenden Untersuchungen geht klar hervor, dass zur Erfassung der diffusen Pestizidbelastung abflusswirksame Niederschlagsereignisse während der Applikationsperioden untersucht werden müssen, da unter diesen Bedingungen häufig Überschreitungen von chronischen und akuten Qualitätskriterien auftreten. Die Häufigkeit der Überschreitungen ist dabei in erster Linie abhängig von der Frequenz und der Intensität der Niederschlagereignisse während der Ap-

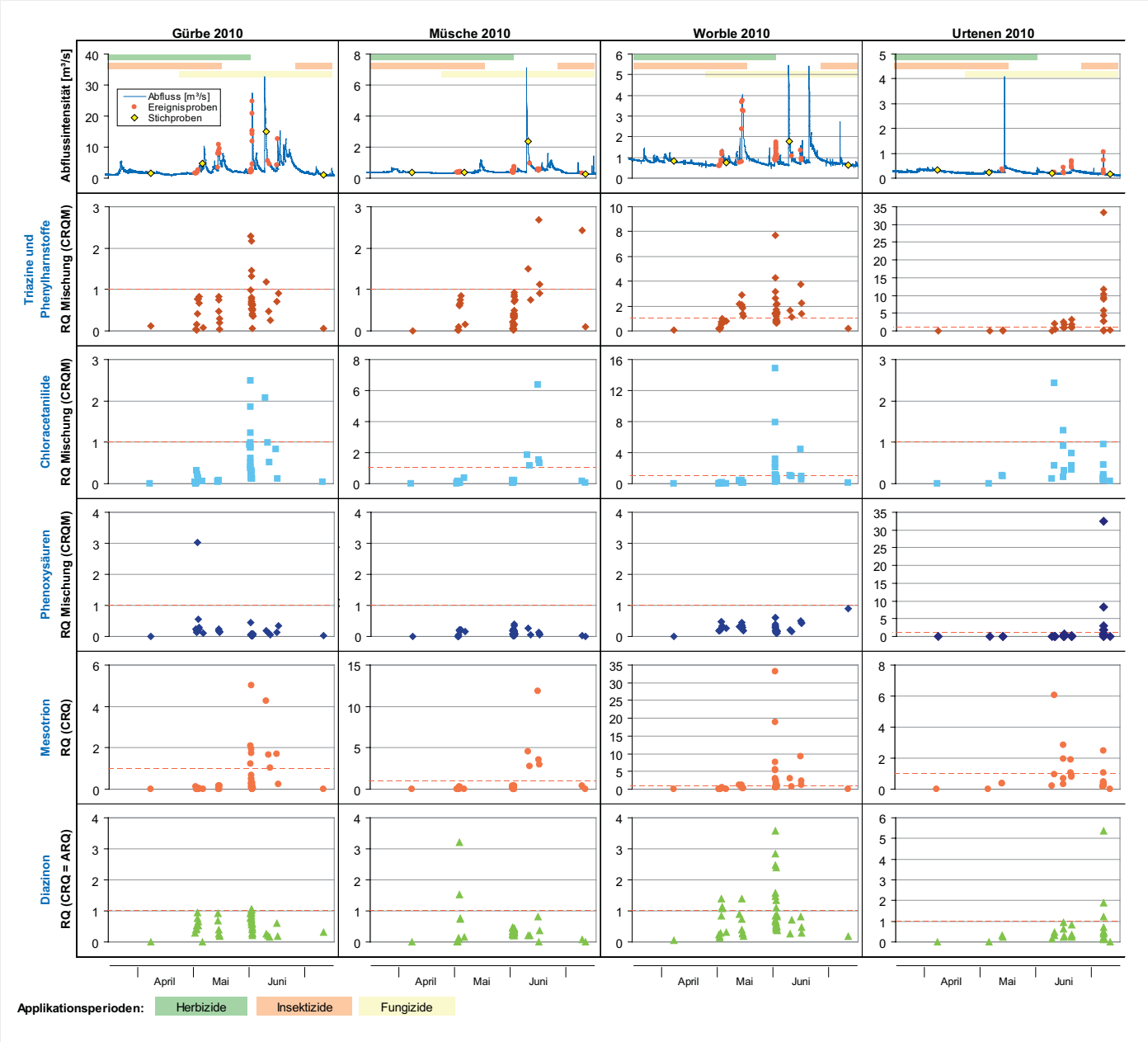

Fig. 11 Risikoeffizienten (RQ) von Pestizidmischungen und Einzelsubstanzen, die in den vier untersuchten Gewässern in den Monaten April, Mai und Juni im 2010 ermittelt wurden (s. Text). Erklärungsbeispiel: Jeder Messpunkt bei den Chloracetaniliden entspricht der Summe der RQ der drei Herbizide Dimethenamid, Metazachlor und Metolachlor (Tab. 1). RQ, die über 1 liegen (gestrichelte Linie), erfüllen chronische oder akute Qualitätskriterien nicht

Coefficients de risque (CR) des mélanges de pesticides et de substances simples ayant été déterminés dans les quatre rivières étudiées pendant les mois d'avril, de mai et juin 2010. Exemple: chaque point de données dans le groupe des chloroacétanilides correspond à la somme des CR des trois herbicides diméthénamide, métazachlore et métolachlore (Tab. 1). Les CR au-dessus de 1 (ligne pointillée) ne remplissent pas les critères de qualité chroniques ou aigus

plikationsperioden [2, 8]. Stichproben unterschätzen die Belastung massiv, sofern die Beprobung nicht mit einen Hochwasserereignis zusammenfällt. Von den weiteren in *Tabelle 1* aufgeführten und in den Gewässern untersuchten Pestiziden wurden nur die Ergebnisse von Mesotrion ausgewertet und in Figur 11 integriert. Die restlichen 18 Wirkstoffe *(Tab. 1)* wurden in die ökotoxikologische Bewertung nicht einbezogen, weil die Konzentrationen in der Regel tief waren und meist unterhalb der Qualitätskriterien lagen.

BEEINTRÄCHTIGEN PESTIZIDE DAS MAKROZOOBENTHOS?

Wegen der häufigen Überschreitungen von Qualitätskriterien *(Fig. 11)* sind nachteilige Wirkungen auf Gewässerorganismen nicht auszuschliessen. Vor allem Makrozoobenthostaxa, deren Larven mehrjährig sind, wie z. B. diverse Steinfliegenlarven, also bis zur Schlupfreife mehr als eine Applikationszeit im Gewässer verbringen, können empfindlich auf erhöhte Pestizidbelastungen (z. B. Insektizide) reagieren. Mit dem $SPEAR_{pesticides}$-Index, der als spezifischer Bioindikator für Pestizidschübe entwickelt wurde [13, 14], können solche Einflüsse erfasst werden. Die Kriterien, die SPEAR-Arten erfüllen müssen, sind physiologische Empfindlichkeit, eine Generationszeit von einem halben Jahr und mehr, Vorkommen als Ei, Larve oder Puppe im Gewässer während der Hauptapplikationszeit von März bis Mitte Juni sowie geringe Migrationsfähigkeit (beispielsweise fliegen die ausgewachsenen Insekten der Steinfliegen nur kurze Strecken).

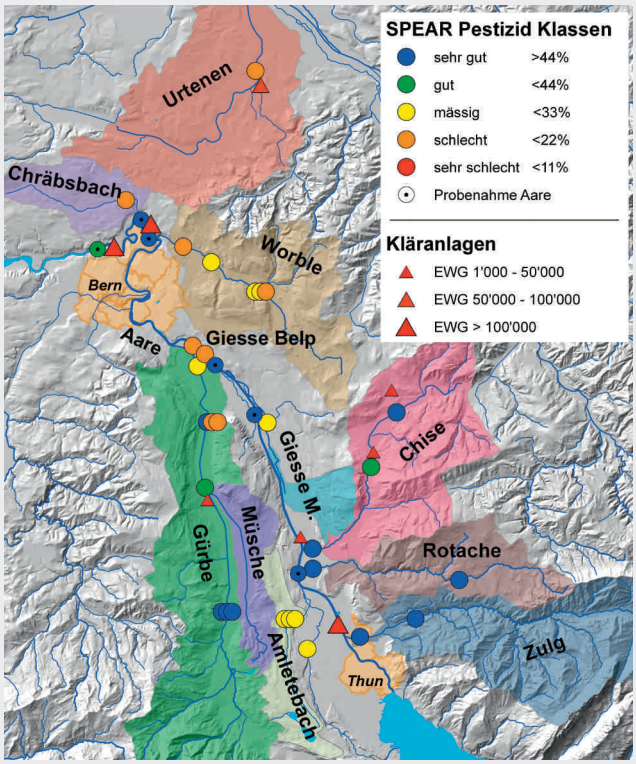

Fig. 12 Ergebnisse der SPEAR$_{pesticides}$-Index-Untersuchung. Der SPEAR-Index ist ein Bioindikator zur Abschätzung der Pestizidbelastung von Fliessgewässern. Er wird aufgrund der Zusammensetzung des Makrozoobenthos ermittelt (s. Text). In Gewässern der SPEAR-Klassen mässig bis sehr schlecht zeigt dieser Index eine Beeinträchtigung des Makrozoobenthos durch Pestizide an

Résultats de l'étude des indices SPEAR$_{pesticides}$. L'indice SPEAR est un indicateur biologique pour l'évaluation de la contamination en pesticides des eaux de surface. Il est déterminé à partir de la composition du macrozoobenthos (voir texte). Dans les eaux des classes SPEAR de qualité modérée à très pauvre, cet indice montre un affaiblissement des invertébrés benthiques par les pesticides

Der Index berechnet sich aus den Abundanzen der empfindlichen SPEAR-Arten im Verhältnis zu allen vorkommenden Arten. Je geringer der Anteil der SPEAR-Arten in einer Feldprobe, desto kleiner der SPEAR-Index und desto grösser ist die Beeinträchtigung des Gewässers mit Pestiziden. In *Figur 12* sind die Ergebnisse der Erhebungen 2007 in den GZA-Gewässern dargestellt. Hohe SPEAR-Werte (Klassen sehr gut und gut) wurden in Gewässern ermittelt, in denen die Pestizidbelastung tief war. Diese Bäche und Flüsse entwässern Gebiete mit geringem Ackeranteil. Darunter fallen Zulg, Rotache, Chise, Gürbeoberlauf und Aare. Im Gegensatz dazu traten tiefe SPEAR-Werte in Gewässern auf, die erhöhte Pestizidgehalte aufwiesen und in denen die Qualitätskriterien häufig überschritten wurden (*Tab. 3, Fig. 11*), so im Unterlauf der Gürbe, in der Worble, im Chräbsbach, in der Urtenen und in den Giessen. Diese Gewässer liegen alle in Gebieten mit hohem Ackeranteil. Wie in *Figur 12* zudem ersichtlich, wurden die Makrozoobenthosbeprobungen in Amletebach, Gürbe und Worble im Jahresverlauf drei Mal durchgeführt (März, Oktober und Dezember). Mit Ausnahme der Frühjahrserhebung in der Gürbe wichen die Ergebnisse im Jahresverlauf höchstens um eine Klasse voneinander ab. Möglicherweise verhinderten fehlende abflusswirksame Niederschlagsereignisse im März 2007 eine Pestizidbelastung der Gürbe. Zu erwähnen ist ferner, dass die Beprobungen nicht im Hinblick auf die SPEAR-Berechnungen erfolgten. Diese wurden nachträglich durchgeführt. Um den SPEAR-Index korrekt berechnen zu können, muss die Beprobung in der Hauptapplikationszeit der Pestizide erfolgen (Ende April bis Ende Mai). Frühere bzw. spätere Probenahmen geben meist etwas bessere Ergebnisse, da diverse Taxa mehr oder weniger rasch – je nach Nähe und Vorhandensein eines weniger belasteten Gewässers – ausgeräumte Strecken wiederbesiedeln können. Die Einhaltung der korrekten Beprobungszeit hätte somit möglicherweise zu etwas schlechteren SPEAR-Indices geführt.

FAZIT UND AUSBLICK

Die beiden Tatsachen, dass die Gewässer im Aaretal zwischen Thun und Bern über Uferfiltration Trinkwasser für 400 000 Menschen liefern, und seit 1990 ein Rückgang der Fischfangerträge beobachtet wurde, waren Auslöser des Projektes «Gewässerzustand im Aaretal» (GZA). Im Rahmen des Teilprojektes «Wasserqualität» wurden die Aaretal-Gewässer an 16 Probenahmestellen auf 80 Chemikalien (Medikamente, Pestizide, Transformationsprodukte und Markersubstanzen) untersucht.

Medikamente gelangen wegen der zum Teil schlechten Abbaubarkeit in Kläranlagen kontinuierlich in die Gewässer. Die ermittelten Konzentrationen unterschieden sich stark, sie entsprachen dem Verdünnungsverhältnis in den Gewässern. So variierten die 90-Perzentilwerte der Summe der 17 analysierten Medikamente zwischen 0,26 µg/l in der Aare unterhalb von Bern und 1,8 µg/l in der Urtenen nach der ARA Moossee *(Tab. 2, Fig. 3)*. Ausser in der Aare wurde in allen mit Abwasser belasteten Gewässern das chronische Qualitätskriterium für Diclofenac überschritten, in der Urtenen sogar um einen Faktor 10. Das Korrosionsschutzmittel Benzotriazol trat in diesen Gewässern in vergleichbarer Konzentration auf wie die Summe der untersuchten 17 Medikamente *(Tab. 2)*.

Die Pestizidbelastungen waren in voralpinen Gewässern und in der Aare generell sehr tief, während Gewässer in ackerbaulich genutzten Gebieten deutlich mehr Pestizide aufwiesen. Bei Letzteren wurde die Anforderung der GSchV von 0,1 µg/l oft nicht eingehalten *(Tab. 3)*. Die bei Regen kurzzeitig stark erhöhten Konzentrationen führten zudem zu häufigen Überschreitungen von chronischen und teilweise auch von akuten Qualitätskriterien (*Fig. 6* bis *8* und *11*). Damit diese diffusen Belastungen überhaupt erfasst werden können, müssen abflusswirksame Niederschlagsereignisse während der Applikationsperioden beprobt werden. Um die Wirkung der Pestizidbelastungen auf das Makrozoobenthos abzuschätzen, wurde der SPEAR$_{pesticides}$-Index herangezogen, der als spezifischer Bioindikator für Pestizideinträge dient *(Fig. 12)*. Hohe SPEAR-Werte wurden in Aaretalgewässern ermittelt, in denen die Pestizidbelastung tief und der Ackeranteil gering war (z. B. Oberlauf Gürbe, Aare). Tiefe SPEAR$_{pesticides}$-Index-Werte wurden dagegen in stärker mit Pestiziden belasteten Flüssen beobachtet (z. B. Worble), was eine Beeinträchtigung von Abundanz und Diversität des Makrozoobenthos anzeigt. Die Ergebnisse der Pestiziduntersuchungen und der SPEAR-Erhebungen führten somit zu übereinstimmenden Ergebnissen.

Nebst den Pestizidwirkstoffen wurden in den Gewässerproben auch 18 Transformationsprodukte (TP) untersucht. Wie *Figur 9* zeigt, überwogen die TP anteilsmässig in den meist bei Trocken-

wetter erhobenen monatlichen Stichproben stark (ca. 80–95%), während in den Ereignisproben im Frühjahr die TP und die zugehörigen Wirkstoffe fast in gleichen prozentualen Anteilen vorkamen. Welche Wirkungen die meist ganzjährig und in Konzentrationen von teilweise deutlich über 0,1 µg/l auftretenden TP auf Gewässerorganismen ausüben, lässt sich mangels wirkungsbasierter Qualitätskriterien nicht beurteilen.

Die Ergebnisse der vorliegenden Studie belegen einen deutlichen Handlungsbedarf zur Verminderung von Pestizid- und Medikamenteneinträgen in Gewässer. Welche Massnahmen sind dazu in Zukunft zu ergreifen? Für kontinuierlich über Kläranlagen in die Gewässer eingetragene Spurenstoffe schlägt der Bund den gezielten Ausbau von ARA vor. Schweizweit sollen mit dieser Massnahme etwa 50 Prozent der Schadstoffe eliminiert werden. Davon nicht erfasst werden Stoffe, die über Mischwasserentlastungen und nicht ausgebaute Kläranlagen in Gewässer gelangen. Deshalb sollten im Sinne des Vorsorgeprinzips für Medikamente ergänzende Massnahmen an der Quelle geprüft werden:

- Separate Behandlung von stofflich stark belasteten Abwässern (z. B. Spitalabwässer), Urinseparierung
- Reduktion des Eintrags von besonders ökotoxischen Medikamenten
- Bewussteren Umgang mit Medikamenten fördern (optimale Verschreibungspraxis, sachgerechte Entsorgung)
- Festlegen von Qualitätskriterien für alle gewässerrelevanten Medikamente [3] – werden Überschreitungen festgestellt, können entsprechende Reduktionsmassnahmen eingeleitet werden
- Berücksichtigen von Umweltaspekten wie der Abbaubarkeit bereits bei der Entwicklung von Medikamenten [15]

Die Strategie zur Verminderung der Pestizidbelastungen muss dem Umstand Rechnung tragen, dass Einträge dieser Stoffe meistens aus diffusen Quellen stammen. Ziel muss es sein, mittelfristig die Pestizideinträge in die Gewässer mindestens ebenso stark zu reduzieren wie die beim Ausbau der Kläranlagen anvisierte Schadstoffelimination von 50 Prozent. An dieser Stelle können dazu nur allgemeine Stossrichtungen formuliert werden wie z. B. die Erarbeitung von weitergehenden Massnahmen zur Förderung des umweltschonenden Einsatzes und Reduktion des Verbrauchs von Pestiziden in Landwirtschaft und Siedlungen [16, 17], die Förderung des Biolandbaus und die Durchführung von Informationskampagnen [18]. Des Weitern existieren längst nicht für alle in den Gewässern vorkommenden Pestizide und (vor allem) TP Qualitätskriterien. Diese sind aber notwendig, um die Belastungssituation bewerten zu können. Aufgrund des anhaltenden Bevölkerungswachstums, der steigenden Lebenserwartung sowie der zunehmenden Verwendung von Chemikalien dürfte die Belastung der Gewässer durch Mikroverunreinigungen (z. B. Pestizide, Medikamente) – ohne Gegenmassnahmen wie die Nachrüstung der ARA – weiter zunehmen. Das Amt für Wasser und Abfall des Kantons Bern (AWA) hat sich deshalb zum Ziel gesetzt, kritische Chemikalien in Gewässern in Zukunft möglichst früh zu erkennen, bevor sie Umweltprobleme verursachen. Da viele Gewässer als Trinkwasserressource dienen, drängt sich das Vorsorgeprinzip auch zum Schutz der menschlichen Gesundheit auf [19, 20].

VERDANKUNG

Die Autoren danken den Mitarbeitenden des AWA/Gewässer- und Bodenschutzlabors *Daniel Muff, Daniel Schlüssel, Nadine Schiesser* und *Nicole Ochsenbein* für die Probenahmen und die HPLC-MSMS-Messungen der Wasserproben sowie *Rico Ryser* für die Erstellung der Übersichtskarten. Weiter danken sie Marion Junghans vom Oekotoxzentrum in Dübendorf für die Unterstützung bei der Auswahl von Qualitätskriterien.

BIBLIOGRAPHIE

[1] *www.vol.be.ch/vol/de/index/natur/fischerei.html*
[2] *Stamm, C. et al. (2012): Ereignisbezogenes Pestizidmonitoring am Beispiel der Gürbe (Kanton Bern), Aqua & Gas, 4/12, p. 24–32*
[3] *Götz, C.W. et al. (2010) : Mikroverunreinigungen – Beurteilungskonzept für organische Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser. Eawag, Dübendorf*
[4] *Sägesser, J. (2011): Früherkennung von problematischen Mikroverunreinigungen in den Gewässern des Kantons Bern, Praktikumsbericht, AWA, Gewässer- und Bodenschutzlabor*
[5] *Götz, Ch. et al. (2009): Pestiziduntersuchungen im Aaretal, Empfehlungen für Feldstudie 2010, Eawag*
[6] *Donau-, Mass- und Rheinmemorandum 2008, IAWR, IAWD und RIWA-Maas*
[7] *Ort, C. et al. (2007): Mikroverunreinigungen – Nationales Stoffflussmodell, gwa, 11/07, p. 853–859*
[8] *Ochsenbein, U. (2007): Kritische Belastungen bei Regenwetter – Untersuchung der Pestizidgehalte eines kleinen Fliessgewässers am Beispiel des Seebachs, GSA Info.-Bulletin 2/07*
[9] *Ochsenbein U. et al. (2008): Starke Belastung der Urtenen bei Regenwetter, GSA Info.-Bulletin 2/08*
[10] *Fenner, K. (2011): Transformationsprodukte von organischen Mikroverunreinigungen; Auftreten und Wirkung im Gewässer, gwa, 5/11, 335–345*
[11] *Chèvre, N. et al. (2006): Pestizide in Schweizer Oberflächengewässern – Wirkunsbasierte Qualitätskriterien, gwa, 4/06, p.297–307*
[12] *Ökotoxzentrum (2012): Vorschläge für akute und chronische Qualitätskriterien für ausgewählte schweizrelevante Substanzen*
[13] *Liess, M. et al. (2005): Analyzing effects of pesticides on invertebrate communities in streams. Environ. Toxicol. and Chem. 24, (4): 954–965*
[14] *Liess, M. et al. (2008): The footprint of pesticide stress in communities – species traits reveal community effects of toxicants, Sci. Total Environ., Vol 406, Issue 3: 384–490*
[15] *www.start-project.de/ (2008): Humanarzneimittelwirkstoffe – Handlungsmöglichkeiten zur Verringerung von Gewässerbelastungen. Eine Handreichung für die Praxis*
[16] *CIPEL Commission Internationale pour la Protection des Eaux du Léman (2010): Plan d'action 2011–2020*
[17] *http://agriculture.gouv.fr/ecophyto*
[18] *PUSCH-Kampagne «Stopp den Giftzwerg» (2012):*
[19] *AWA Amt für Wasser und Abfall des Kantons Bern (2011): Früherkennung von problematischen Mikroverunreinigungen in den Gewässern, awa fakten*
[20] *AWA Amt für Wasser und Abfall des Kantons Bern (2011): Wasserstrategie, Regierungsrat Kt. Bern*

> SUITE DU RÉSUMÉ

gamme des substances sélectionnées: Pour l'enregistrement des pics de concentration, des échantillons étalés dans le temps ont été prélevés par des échantillonneurs lors d'évènements pluvieux et dans des conditions aléatoires pour mesurer la concentration ambiante. Par la suite, pour évaluer l'effet de la pollution en pesticides sur le macrozoobenthos, les chercheurs ont utilisé l'indice SPEARpesticides qui sert de bio-indicateur spécifique pour les pesticides. Les cours d'eau dans la zone d'influence de stations d'épuration avec une faible dilution et dans des zones d'agriculture intensive ont présenté des pollutions supérieures aux critères de qualité chroniques et parfois aigus. Dans les cours d'eau fortement pollués en pesticides, il a en outre été possible de constater un déclin du macrozoobenthos. Les résultats démontrent un besoin évident de mesures pour réduire les diffusions de pesticides et de médicaments.