

# AKUTEN BELASTUNGEN AUF DER SPUR

## MV-EINTRÄGE AUS ENTLASTUNGSBAUWERKEN UND DER LANDWIRTSCHAFT IN EIN MITTELLANDGEWÄSSER

Die Belastungssituation des Chräbsbachs, eines typischen Schweizer Mittellandgewässers, wird über einen Zeitraum von zwei Monaten mit einer zeitlich hochaufgelösten Probenahme abgebildet. Dabei konnten situative Einleitungen aus den Entlastungsbauwerken der Siedlungsentwässerung verfolgt sowie punktuelle Einträge aus der Landwirtschaft aufgedeckt werden. Die Gewässerqualität des Bachs wird abschliessend ökotoxikologisch bewertet.

*Matthias Ruff, Amt für Wasser und Abfall des Kantons Bern*

*Elvira Rudin, AWA Bern, heute ETH Zürich*

*Rico Ryser, Amt für Wasser und Abfall des Kantons Bern*

### RÉSUMÉ

#### SUR LA TRACE DES POLLUTIONS AIGUËS

La situation de pollution d'un cours d'eau typique du Plateau, près de Berne, est analysée sur deux mois dans le cadre d'un concept d'échantillonnage à haute définition temporelle. L'impact des ouvrages d'évacuation des eaux pluviales (ici: bassins de rétention) a pu être défini et les pollutions ponctuelles aux PPH liées à l'agriculture détectées. Deux fongicides, la fenpropidine et le difénoconazole, ont été mesurés à des concentrations allant jusqu'à 2,7 µg/l et constituent la pollution la plus dangereuse pour l'écosystème aquatique. En revanche, des micropolluants polaires et semi-polaires liés à l'évacuation des eaux urbaines ont certes été détectés après chaque épisode pluvieux, mais au vu de la forte dilution, ils ne représentaient aucun risque pour les organismes du cours d'eau. Une sélection des substances est souvent opérée pour l'évaluation écotoxicologique des cours d'eau. Dans cette étude, des évaluations statistiques ont également été menées grâce aux mesures réalisées à l'aide de la spectrométrie de masse à haute résolution. Ce n'est que grâce à cette méthode que les deux substances issues des rejets ponctuels de l'agriculture ont pu être détectées. Bien que la sélection des substances soit opérée aujourd'hui grâce à des compétences et à un savoir-faire très vastes, elle ne suffit toutefois pas à permettre une évaluation complète de la situation de pollution d'un cours d'eau.

### AUSGANGSLAGE UND ZIELSETZUNG

In den vergangenen Jahren erschienen zahlreiche Berichte zum Zustand kleiner Gewässer des Schweizer Mittellands. Diese sind oft mit Mikroverunreinigungen (MV) belastet [1-3]. Die Eintragspfade dieser Stoffe sind divers. Häufig beschrieben sind diffuse Einträge aus der Landwirtschaft. Die konkreten Quellen sind dabei weit verstreut, zudem ist die Dynamik hoch, weshalb deren exakte Beschreibung schwierig oder nur mit erheblichem Aufwand verbunden ist [4]. Eine Vielzahl kleiner Bäche wird zusätzlich mit Punkteinträgen aus den Siedlungsgebieten konfrontiert. Neben ARA-Ausläufen selbst handelt es sich dabei hauptsächlich um Abwasserentlastungen aus der Siedlungsentwässerung. Entlastungsbauwerke sind weit verbreitet. Ihr Beitrag zu Belastungen mit MV ist aber schwer zu beschreiben, da die Entlastungen nur zu kurzfristigen und lokal schwer vorhersehbaren Einträgen führen. Zudem springen die Entlastungen gemäss ihrer Funktion vor allem dann an, wenn viel Abfluss herrscht und in der Folge die Verdünnung am grössten ist. In der hier vorgestellten Studie soll die Belastungssituation eines typischen Mittellandgewässers bezüglich polarer organischer MV untersucht werden. Im Gegensatz zu etlichen, auch in A&G vorgestellten Studien [5-8] über chronische Risiken stan-

Kontakt: [matthias.ruff@be.ch](mailto:matthias.ruff@be.ch)

(© Ginkgo2g, CC BY-SA 4.0)

den hier die akuten Risiken im Fokus. Stichproben zeigten in der Vergangenheit regelmässig Belastungen durch Pestizide und Siedlungskemikalien. Deshalb führte das kantonale Gewässerschutzlabor im Sommer 2019 über zwei Monate hinweg eine umfangreiche Probenahmekampagne mit erhöhter Frequenz am Gewässer durch. Die Proben wurden mithilfe eines hochauflösenden Massenspektrometers (HRMS) analysiert, um einen maximalen Handlungsspielraum bei der Substanzauswahl zu erreichen.

Folgende Fragestellungen standen im Fokus:

- Lassen sich lang- und kurzfristige Belastungen aus der Landwirtschaft und/oder der Siedlungsentwässerung aufspüren?
- Wie sieht die Dynamik dieser Belastungen aus?
- Stellen die Belastungen ein Risiko für das aquatische Ökosystem dar?
- Reicht für die Beurteilung eine zielgerichtete Analyse auf ausgewählte MV aus? Oder braucht es einen breiteren analytischen Ansatz?

## UMSETZUNG

### GEWÄSSER UND REGENÜBERLAUFBECKEN

Der Chräbsbach ist ein typisches Schweizer Mittellandgewässer und mündet unterhalb von Bern direkt in die Aare (Fig. 1). Das etwa 50 km<sup>2</sup> grosse Einzugsgebiet ist stark landwirtschaftlich geprägt (> 50% landwirtschaftliche Fläche). Neben kleinen Dörfern und Streusiedlungen liegt die Stadt Zollikofen mit urbanem Charakter im Einzugsgebiet. Abflussdaten einer Messstation existieren nicht; gemäss Modellberechnungen des BAFU [9] werden in den Sommer/Herbst-Monaten mittlere Abflüsse von 0,3–0,4 m<sup>3</sup>/s erreicht.

Frühere Untersuchungen mit Stichproben ergaben eine mässige Gewässerqualität gemäss Modulstufenkonzept (Stufe 3 für Nitrat und Phosphat) [10].

Aus dem Einzugsgebiet wurden die Daten von zwei Mischwasser-Entlastungsbauwerken, im Folgenden Regenüberlaufbecken «RÜB Hubel» und «RÜB Zollikofen» genannt, gesammelt. Diese entwässern direkt in den Chräbsbach.

### AUTOMATISIERTE PROBEENTNAHME

Ein automatisierter Probenehmer (MaxX SP4) mit integrierter Kühlung wurde am unteren Ende des Einzugsgebiets

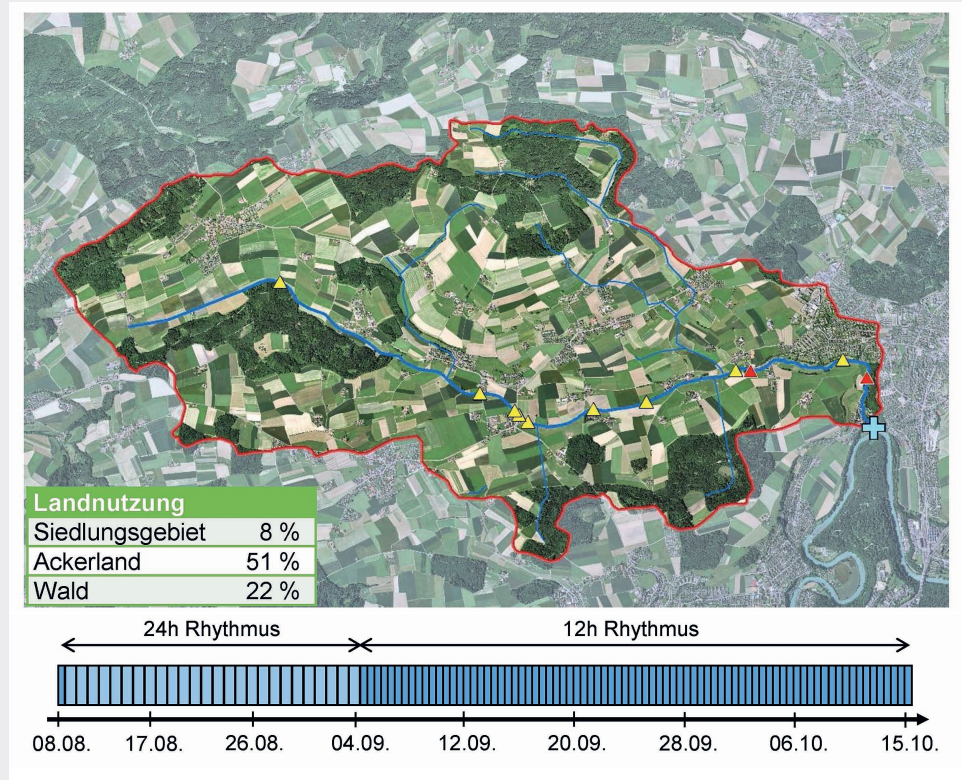


Fig. 1 Oben: Einzugsgebiet des Chräbsbachs, nachgezeichnet in Blau, mit einigen Nebengewässern sowie Angaben zur Landnutzung. Entlastungsbauwerke sind mit gelben Dreiecken markiert, RÜB Hubel und RÜB Zollikofen in Rot. Das blaue Kreuz bezeichnet die Probenahmestelle kurz vor der Mündung in die Aare. Unten: Probenahmefrequenz über den Zeitraum vom 8. August bis 15. Oktober jeweils mittags. Der Wechsel vom 24-h- zum 12-h-Takt erfolgte am 5. September.

platziert. Zu Beginn der Kampagne am 8. August wurden zeitproportionale 24-Stunden-Mischproben gesammelt (Probenahmefrequenz: 20 min). Nach knapp vier Wochen (27 Proben) wurde die Probenauflösung auf zwei Proben pro Tag erhöht (12-h-Mischproben mit 10-min-Aliquots). Über den gesamten Zeitraum von 68 Tagen wurden 108 Mischproben gesammelt, die Kampagne endete am Mittag vom 15. Oktober (Fig. 1). Die gekühlten Proben wurden wöchentlich ins Labor transportiert und bei –20 °C gelagert.

### MESSUNG AUF ORGANISCHE MIKRO-VERUNREINIGUNGEN

Zur Bestimmung der Konzentrationen (Konz.) wurde 1 ml jeder Probe mit einem Mix aus 81 isotoopenmarkierten internen Standardsubstanzen dotiert und vor der Analyse zentrifugiert. Die Messung erfolgte mittels HPLC-HRMS und Direktinjektion. Die Detektion erfolgte im Q-Exactiv plus Massenspektrometer (ThermoFisher).

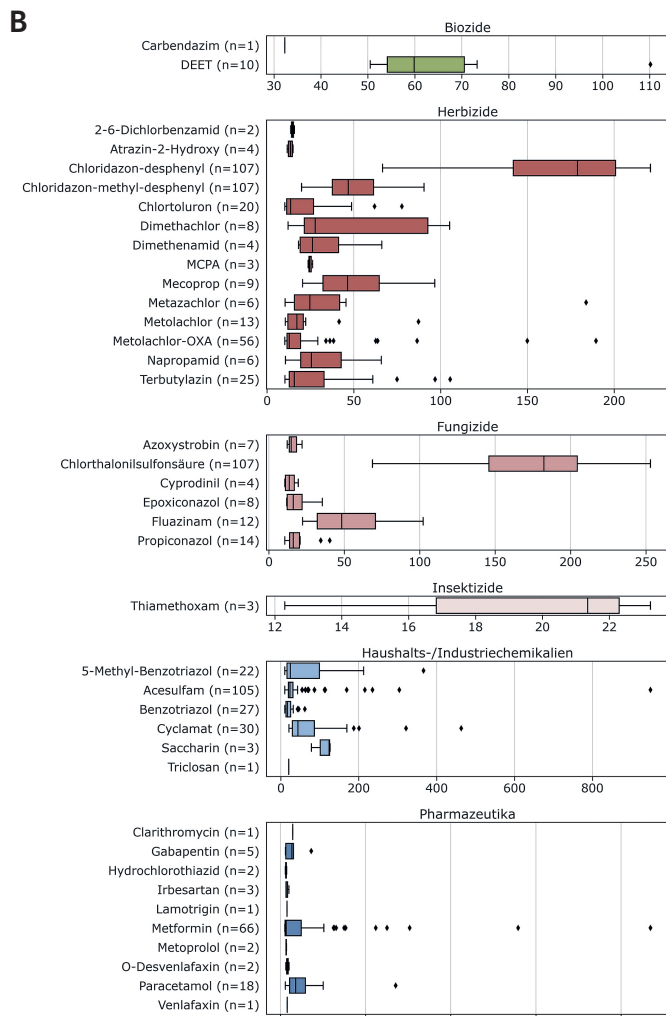
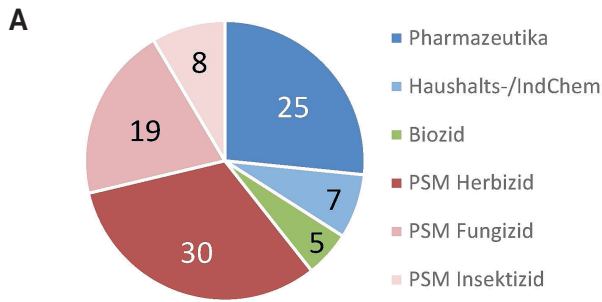
Zur Identifizierung und Quantifizierung wurde ein zertifizierter Substanzstandard-Mix aus eigenen Beständen (120 Substanzen) gemessen. Für die Erwei-

terung des Substanzspektrums wurde zusätzlich ein nicht zertifizierter, aber umfassender Referenz-Mix (etwa 600 Substanzen) der Eawag [8] verwendet. Beide Standard-Mixe beinhalten bekannte organische MV aus Haushaltschemikalien, Bioziden, Pestiziden und Pharmazeutika.

### AUSWERTUNG

Zur Auswertung der umfangreichen Datensätze wurden zwei Verfahren angewendet:

A) Klassische quantitative Targetanalyse  
Hierbei handelt es sich um eine zielgerichtete, substanzbasierte Analyse für eine quantitative Auswertung. Dabei wurden 94 Substanzen, hauptsächlich aus dem NAWA-Programm des BAFU [11], plus weitere Substanzen und Metaboliten ausgewertet. Die für die Quantifizierung ausgewählten Substanzen sind in Figur 2A nach Substanzklassen gruppiert dargestellt. Mithilfe dieses Datensatzes konnte bei vorhandenen ökotoxikologischen Qualitätskriterien eine risikobasierte Beurteilung der Gewässerqualität durchgeführt werden.



B) Statistische Zeitreihenanalyse

Dabei handelt es sich um eine ungezielte, nicht substanzbasierte Analyse für eine qualitative oder semiquantitative Auswertung. Es wird auf die Breite des Substanzspektrums abgezielt, um zu ermitteln, ob die unter A) ausgewählten Substanzen für eine Beurteilung der Gewässerbelastung ausreichen oder ob weitere Substanzen in signifikanter Konzentration vorhanden sind. Für diese Unbekannten-Auswertung wurde ein statistischer Workflow (*enviMass' v4.1* [12]) verwendet. Dabei werden die Datensätze der 108 Proben zu Zeitreihen aneinandergereiht und für eine Unbekannten-Priorisierung auf statistische Auffälligkeiten analysiert. Mit diesem Verfahren lassen sich Muster aus dem Datensatz herausfiltern, hinter denen sich potenziell interessante Substanzen befinden. Im Idealfall kann dann im letzten Schritt aus den Messdaten auf eine Substanz geschlossen werden (Unbekannten-Identifizierung). Für die Identifizierung wurde auch der bereits erwähnte umfangreiche Substanz-Mix der Eawag verwendet. Dieser erlaubt bei einem Treffer eine quantitative Aussage.

ERGEBNISSE

BEFUNDE MITHILFE DER KLASSISCHEN TARGETANALYSE

Bei der substanzspezifischen Targetauswertung wurden 94 Substanzen quantitativ ausgewertet. 61 der ausgewählten Substanzen wurden mindestens einmal im Bach detektiert, 39 konnten oberhalb der Bestimmungsgrenzen BG (meist 0,01 µg/l, bei einigen Substanzen höher) quantifiziert werden. Die Ergebnisse sind in *Figur 2B* gelistet, *Figur 3* und *4* enthalten Substanzverläufe über die Zeit. In allen Proben wurden PSM-Metabolite nachgewiesen, angeführt vom Fungizid-Metaboliten Chlorothalonilsulfonsäure R471888 mit Konz. zwischen 0,11 und 0,25 µg/l sowie dem Hauptmetaboliten des Herbizids Chloridazon zwischen 0,07 und 0,22 µg/l. Insgesamt wurden 32 der 57 ausgewählten PSM-Wirkstoffe detektiert, z. B. das Fungizid Epoxiconazol mit Konz. bis 0,53 µg/l sowie Metazachlor bis 0,18 µg/l. Aus der Gruppe der Pharmazeutika (19 von 25 Stoffen detektiert) dominierte das Antidiabetikum Metformin mit Konz. bis 0,87 µg/l, gefolgt vom Schmerzmittel Paracetamol bis 0,27 µg/l. Aus der Gruppe der Haushalts- und Industriechemikalien wurde der Süßstoff Acesulfam in 106 der 108 Proben mit Konz. bis 0,95 µg/l gefunden, neben den Korrosionsschutzmitteln 4-/5-Methylbenzotriazol in 23 Proben mit Konz. bis zu 0,38 µg/l.

BEFUNDE MITHILFE DER STATISTISCHEN ZEITREIHENANALYSE

Die statistische Auswertung der Zeitreihen führte schnell zu zwei Konz.-Profilen mit ähnlichem zeitlichem Verlauf. Mithilfe des zusätzlich gemessenen Eawag-Substanz-Mixes konnten die Signale den beiden Fungiziden Fenpropidin und Difenconazol zugeordnet werden. Deren Konz.-Verläufe sind in *Figur 3A* dargestellt. Die zwei scharfen Konz.-Peaks verlaufen parallel und liegen im Untersuchungszeitraum der 12-h-Sammelproben. Der Anstieg der Konzentrationen ist steil, schon beim ersten Auftre-

Ergebnisse	Substanzen
keine Befunde	Amisulprid, Azythromycin, Bezafibrat, Candesartan, Erythromycin, Nicotin, Propranolol
	2,4-D, Bentazon, Boscalid, Bromoxynil, Dimethoat, Fluoxypry, Foramsulfuron, Imidacloprid, Ioxynil, Iprovalicarb, Isoproturon, Lenacil, Linuron, Metalaxyl, Methiocarb, Methomyl, Methoxyfenozid, Metribuzin, Nicosulfuron, Penzycuron, Prosulfocarb, Propyzamid, Pyrimethanil, Spiroxam, Thiacloprid
	Irgarol
Befunde < G mind. 1x	Atenolol, Azoxystrobinsäure, Carbamazepin, Citalopram, Diclofenac, Sotalol, Sulfamethoxazol, Trimethoprim, Tramadol
	Atrazin, Chloridazon, Clothianidin, Cyproconazol, Diflufenican, Ethofumesat, Flufenacet, Metamitron, Primicarb, Propamocarb, Tebuconazol
	Diuron, Terbutryn

Fig. 2 A) Übersicht über 94 Substanzen des erweiterten NAWA-Messprogramms, die für die Quantifizierung ausgewählt wurden, aufgeschlüsselt nach Stoffgruppen. B) Auflistung der nicht detektierten und der mind. ein Mal detektierten Substanzen sowie Boxplot-Darstellung aller Befunde > Bestimmungsgrenze (BG).

ten werden Maximal-Konz. erreicht. Eine Quantifizierung ergab folgende maximalen Konzentrationen: Fenpropidin  $2,7 \mu\text{g}/\text{l}$  und Difenoconazol  $0,95 \mu\text{g}/\text{l}$ . Die Substanzen liessen sich nach dem ersten Tag des Auftretens noch weitere vier Tage in tieferen Konzentrationen nachweisen. Dieses Eintragsereignis wäre ohne eine statistische Analyse des Datensatzes unentdeckt geblieben, stellt aber das höchste Ereignis im gesamten Messzeitraum dar.

## DISKUSSION DER ERGEBNISSE

### EINTRAGSPFADE

Für eine Betrachtung der Eintragspfade wurden Regendaten der nahe gelegenen *MeteoSchweiz*-Station in Zollikofen (Meteo Zkf) herangezogen sowie Abflussinformationen aus Regenüberlaufbauwerken entlang des Gewässers.

In *Figur 3* sind ausgewählte Konzentrationsverläufe gezeigt von Stoffen aus landwirtschaftlichen Quellen. Zusätzlich sind die Regendaten aufgetragen. Dabei lässt sich aus der bereits vorgängig erwähnten *Figur 3A* leicht erkennen, dass das Eintragsereignis der beiden Substanzen Fenpropidin und Difenoconazol vom Niederschlag entkoppelt stattfindet. Somit handelt es sich wahrscheinlich um einen direkten Gewässereintrag. Der steile Konz.-Anstieg sowie die Kürze des Ereignisses stützen diese Schlussfolgerung. Fenpropidin und Difenoconazol sind als PSM zugelassene Fungizide, die als Kombipräparat im Zucker- und Futterrübenanbau eingesetzt werden. Nur Difenoconazol ist als Wirkstoff auch in kommerziell erhältlichen Produkten enthalten. 2019 gab es lediglich das Kombinationsprodukt *Spyrale* (Syngenta Agro AG) mit beiden Wirkstoffen im Verhältnis 3:1. Dieses Verhältnis wurde im Bach bestimmt. Difenoconazol war auch während anderer Regenereignisse nachweisbar, in diesen Fällen kommt als Eintragspfad auch eine Abschwemmung von Siedlungs- oder Landwirtschaftsflächen infrage.

In *Figur 3B* sind typische Einträge von PSM aus der landwirtschaftlichen Nutzung aufgetragen. Es lässt sich erkennen, dass die kurzen Eintrags-Peaks jeweils von Regenereignissen begleitet sind. Somit handelt es sich um regen- und/oder abwasserinitiierte Einträge. Dies trifft auch auf das Fungizid Epoxiconazol zu. Mit  $0,53 \mu\text{g}/\text{l}$  in einer 12-h-Sammelprobe ist die Konzentration sehr hoch und bleibt über vier Tage nachweisbar. Am 17. Sep-



*Fig. 3* Gegenüberstellung der Konzentrationen der ermittelten und ausgewählten Punkteinträge aus landwirtschaftlichen Quellen, aufgetragen über die Messperiode und den Niederschlag (obere x-Achse).

A) Konzentration der Einträge des Fungizid-Kombipräparats Fenpropidin und Difenoconazol (3:1) vom 4. September, der Eintrag fand unabhängig vom Regen statt;

B) Konzentrationsverläufe weiterer ausgewählter PSM, die meist, aber nicht immer (17.9.), mit dem Niederschlag korrelieren. Die Regendaten sind als 12-h-Pattern aufgetragen, entsprechend wurden die Konzentrationen der 24-h-Proben angepasst.

tember liessen sich Dimethachlor und Metolachlor in einer 12-h-Sammelprobe mit Konz. bis  $0,025 \mu\text{g}/\text{l}$  nachweisen, ohne dass Regen registriert wurde.

In *Figur 4* sind MV aufgeführt, die aus häuslichem Abwasser stammen. Da keine ARA an das Gewässer angeschlossen ist, sollten die Stoffe auf Entlastungseinträge zurückzuführen sein. *Figur 4A* zeigt die Regendaten in Kombination mit Informationen aus den beiden RÜB. Während vom RÜB Zollikofen Abflussdaten zur Verfügung stehen, gibt es aus dem RÜB Hubel nur Angaben zu den Zeiten, während denen die Schwelle für eine Entlastung überschritten war. Für eine Harmonisierung sind in *Figur 4A* die Datensätze über den Zeitraum normiert als 12-h-Werte dargestellt. Konkret bedeutet dies:

- Höchster Abflusswert aus RÜB Zollikofen wurde am 20. September zwischen 12 und 24 Uhr erreicht. Dieser 100%-Wert repräsentiert einen Abfluss von  $509 \text{ m}^3$  in zwölf Stunden. Während diesem Zeitraum wurden an der Meteo Zkf 30 mm Niederschlag registriert.
- Längste Zeitdauer für das Überschreiten der Entlastungsschwelle am RÜB Hubel lag am 9. Oktober zwischen

0 und 12 Uhr vor. Dieser 100%-Wert repräsentiert eine Entlastung über einen Zeitraum von sechs Stunden (37 mm Niederschlag an Meteo Zkf).

- Beide 100%-Werte repräsentieren Starkregenereignisse.

Die Konz.-Verläufe ausgewählter bekannter MV und Metaboliten sind in *Figur 4B* und *4C* dargestellt. Während Diclofenac, ein bekanntes Schmerzmittel, innerhalb der Messperiode einmal knapp unterhalb der BG von  $0,02 \mu\text{g}/\text{l}$  nachgewiesen werden konnte, wurde Benzotriazol praktisch während und nach jedem Regen detektiert. Die Konzentrationen dieses Korrosionsschutzmittels erreichten bis  $0,05 \mu\text{g}/\text{l}$  und folgten allen Regenereignissen. Beim ergiebigen Regenereignis vom 22./23. September konnte eine Konz. (max.) von  $0,062 \mu\text{g}/\text{l}$  trotz wahrscheinlich hoher Verdünnung gemessen werden. Der Metabolit 4-Aminoantipyrin, der häufig in kommunalen Abwässern detektiert wird [13], tritt nur bei den grossen Regen- und Entlastungsereignissen bis  $0,094 \mu\text{g}/\text{l}$  auf. *Figur 4C* enthält eine Auswahl jener Substanzen mit Konz.  $> 0,1 \mu\text{g}/\text{l}$ . Acesulfam, ein weit

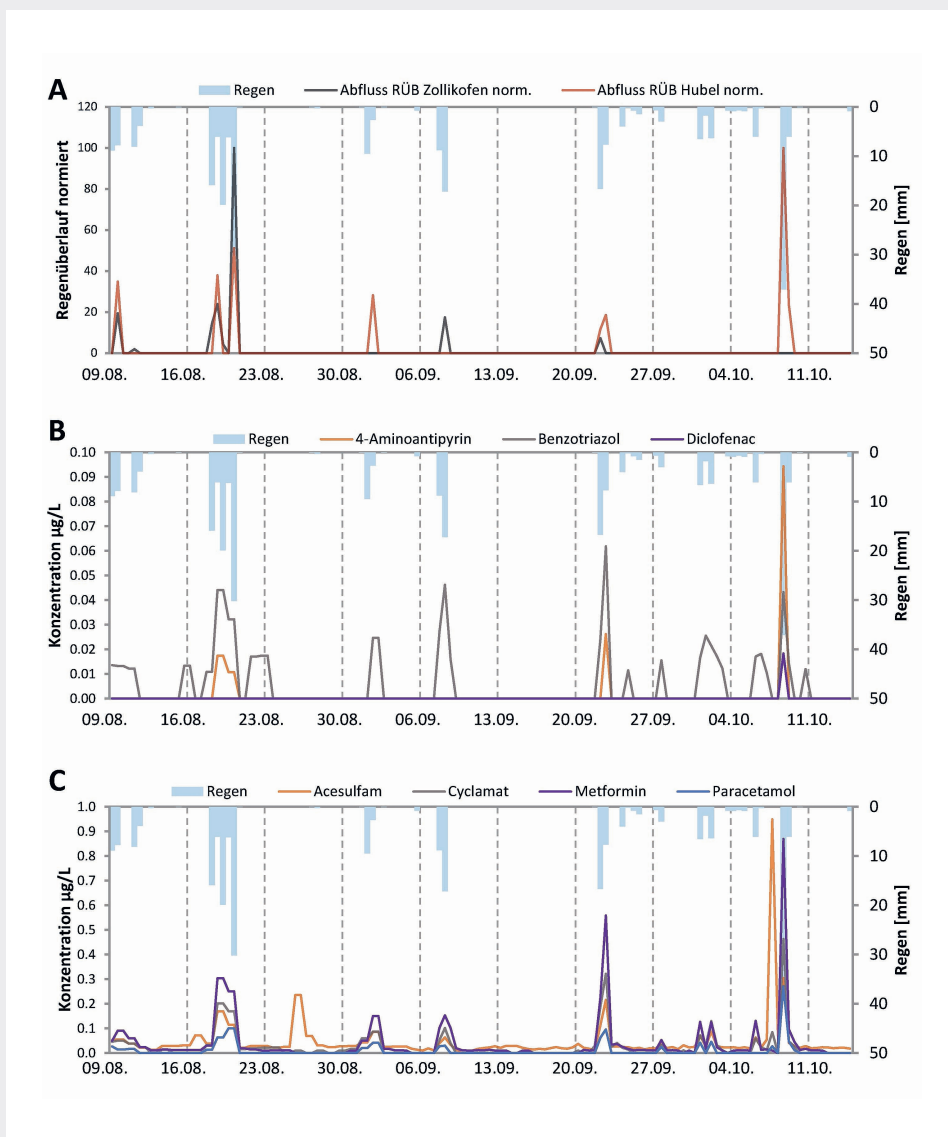


Fig. 4 A) Regendaten zweier Entlastungsbauwerke im Einzugsgebiet des Chräbsbachs; Regendaten als 12-h-Werte auf der oberen x-Achse, die normalisierten Daten zu den Entlastungen auf der primären x-Achse; B) Konzentrationsverläufe ausgewählter Substanzen, die im Chräbsbach über die Messperiode mit Konzentrationen  $< 0,1 \mu\text{g/l}$  nachgewiesen wurden; C) Konzentrationsverläufe  $> 0,1 \mu\text{g/l}$ .

verbreiteter und biologisch nur schlecht abbaubarer Süsstoff, wurde über den ganzen Untersuchungszeitraum detektiert, am 8. Oktober sogar mit einer Konz. von  $0,95 \mu\text{g/l}$ . Dabei fällt auf, dass diese Konzentration noch vor dem Hauptentlastungs-Peak vom 9. Oktober auftrat. Genauso wie Acesulfam auch am 26. August unabhängig von Regen und einer Entlastung mit einer Konz. von  $0,24 \mu\text{g/l}$  gemessen wurde. Beides deutet auf eine weitere Quelle für Acesulfam hin, möglicherweise weitere Entlastungsbauwerke, Kleinstkläranalgen, Leckagen in Abwasserleitungen oder Fehlschlüsse. Cyclamat, ein weiterer Süsstoff, deckte sich mit dem Eintragsmuster von Acesulfam (Konz. bis  $0,57 \mu\text{g/l}$ ). Das Antidiabetikum

Metformin hingegen folgte exakt dem erwarteten Muster und war bei jedem Regenereignis und jeder Aktivität der beiden RÜB präsent. Mit Konz. bis  $0,89 \mu\text{g/l}$  war es das am höchsten gemessene Pharmazeutikum im Chräbsbach und repräsentiert die Abwasserbelastung am besten. Dies belegen auch andere Studien (z. B. Rhein [14,15]). Das Schmerzmittel Paracetamol wurde während Regenphasen mit Konz. bis  $0,3 \mu\text{g/l}$  quantifiziert und folgt dem Verlauf des Metformins. Generell verhalten sich die Siedlungschemikalien wie erwartet: Kurze Einträge aus den RÜB führen zu kurzzeitigen Konz.-Spitzen, die schnell wieder abklingen. Die Verdünnung durch das Regenwasser wirkt den Spitzen entgegen.

Allerdings können die tatsächlichen Konz.-Spitzen mit 12-h-Sammelproben nicht adäquat abgebildet werden und werden unterschätzt.

### ÖKOTOXIKOLOGISCHE BEURTEILUNG DER GEMESSENEN KONZENTRATIONEN

Basierend auf den quantitativen Daten, wurde eine Abschätzung vorgenommen, ob die gemessenen Konzentrationen der ausgewählten Substanzen in einem ökotoxikologisch akut relevanten Bereich liegen. Für die beiden Wirkstoffe des Punkteintrags, Fenpropidin und Difenconazol, bedeutet dies: Aufgrund der hohen Konzentrationen und der zugehörigen ökotoxikologischen Qualitätskriterien von akut  $0,98 \mu\text{g/l}$  (Fenpropidin, *Ad-hoc*-Wert) und  $7,8 \mu\text{g/l}$  (Difenconazol) liegen die im Gewässer gemessenen Konzentrationen im Falle von Fenpropidin knapp dreifach über dem *Ad-hoc*-Wert des Ökotoxizentrums [14]. Im Falle von Difenconazol wird der AQK<sup>1</sup>-Wert zu einem Drittel erreicht. Beide Befunde, zudem als Kombination, dürften für das aquatische Ökosystem über zwölf Stunden zu einer grossen Stressbelastung geführt haben.

Bei den Pestiziden sind drei weitere Befunde kritisch: Das Fungizid Epoxiconazol, dessen AQK-Wert von  $0,24 \mu\text{g/l}$  zu Beginn der Messperiode um mehr als das Doppelte überschritten wurde, sowie das Herbizid Metazachlor, das mit Befunden bis  $0,18 \mu\text{g/l}$  den akuten AQK-Wert des Ökotoxizentrums von  $0,28 \mu\text{g/l}$  zu zwei Dritteln erreicht. Ein weiterer auffälliger Befund, das Herbizid Diflufenican, eine mehrfach fluoridierte Substanz mit persistenten Eigenschaften, konnte in einer Probe mit einer Konz. von  $0,033 \mu\text{g/l}$  nachgewiesen werden – die Hälfte des AQK-Werts von  $0,058 \mu\text{g/l}$ .

Bei den Siedlungschemikalien sind meist das Schmerzmittel Diclofenac sowie das Antibiotikum Azithromycin aufgrund der niedrigen AQK-Schwellenwerte ökotoxikologisch relevante Parameter. Da beide Substanzen kaum (Diclofenac, ein Befund knapp  $< \text{BG } 0,02 \mu\text{g/l}$ ) bzw. nicht (Azithromycin, BG  $0,01 \mu\text{g/l}$ ) detektiert wurden, spielen diese hier bei der Beurteilung der ökotoxikologischen Risiken keine Rolle. Zudem wurden keine weiteren Pharmazeutika und Haushalts-/Industriechemikalien gefunden, die innerhalb der

<sup>1</sup> Akutes Qualitätskriterium AQK

gefundenen Konzentration eine Gefährdung für das aquatische Ökosystem darstellen. Die regelmässig in Oberflächen-gewässern anzutreffenden Süsstoffe, Korrosionsschutzmittel sowie Spuren von Pharmazeutika sind unschöne kurzzeitige Verschmutzungen aus der Siedlungsentwässerung, jedoch im vorliegenden Fall ökotoxikologisch unproblematisch. Es ist aber nicht auszuschliessen, dass auch niedrige Konzentrationen diverser Substanzen, besonders als Gemisch, ökotoxikologische Auswirkungen haben können [15].

## FAZIT

Im Wasser des Chräbsbachs liessen sich über einen Zeitraum von mehr als zwei Monaten zahlreiche Spuren von MV nachweisen. In dieser Studie konnten Einflüsse durch Punkteinträge aus Siedlungsgebieten und landwirtschaftlichen Tätigkeiten nachgewiesen werden. Mit einer reinen Targetanalytik wäre trotz sorgfältiger Auswahl der Substanzliste das Haupteintragsereignis verborgen geblieben. Dieses konnte nur dank Messungen mit der HRMS, kombiniert mit einer statistischen Analyse des Datensatzes, aufgedeckt werden.

Bei der Risikobewertung der Ergebnisse fallen aufgrund der hohen ökotoxikologischen Relevanz vor allem Pestizide ins Gewicht. Die Ergebnisse zeigen, dass es bei den PSM aus der landwirtschaftlichen Nutzung immer wieder zu signifikanten Einträgen kommt. Diese sind für das aquatische Ökosystem eine grosse Belastung, da schnell hohe Konzentrationen erreicht werden. Im vorliegenden Fall wurden in einer 12-h-Sammelprobe hohe Pestizidkonzentrationen von 2,7 und 0,9 µg/l gemessen. Die Konzentrationen sanken relativ schnell wieder, blieben aber über zwei Tage sichtbar. Dies und die Tatsache, dass der Eintrag unabhängig vom Niederschlag erfolgte, spricht für einen Kurzschluss vom Hof zum Gewässer.

Zwar lassen sich im Bachwasser bei Regen auch Substanzen infolge von Entlas-

tungen aus der Siedlungsentwässerung nachweisen, die Konzentrationen liegen jedoch nur im knapp messbaren Bereich oder stellen für die Gewässerorganismen aufgrund einer geringeren ökotoxikologischen Relevanz kein akutes Risiko dar. Damit kann geschlossen werden, dass die in dieser Studie untersuchten semi- und polaren MV aus den Entlastungen der kommunalen Siedlungsentwässerung für den Chräbsbach kein akutes ökotoxikologisches Risiko darstellen. Punkteinträge aus Landwirtschaftsbetrieben, die vermeidbar sind, sind jedoch immer noch verbreitet und müssen durch gezielte Aufklärung und eine umfassende Analyse der Hofentwässerung von Betrieben künftig verhindert werden, da sie unnötige Risiken für die Gewässerlebewesen darstellen. Bei sachgemässer Anwendung können die Einträge von Pestiziden in die Gewässer und somit die Risiken für das Gewässerökosystem signifikant reduziert werden.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Munz, N. et al. (2012): Pestizidmessungen in Fliessgewässern – Schweizweite Auswertung. *Aqua & Gas*, 92(11), 10
- [2] Wittmer, I. et al. (2014): Über 100 Pestizide in Fliessgewässern – Programm NAWA Spez zeigt die hohe Pestizidbelastung der Schweizer Fliessgewässer auf. *Aqua & Gas*, 94(3), 32
- [3] Braun, Ch. et al. (2015): Mikroverunreinigungen in Fliessgewässern aus diffusen Einträgen. Situationsanalyse. Bundesamt für Umwelt, Bern. *Umwelt-Zustand Nr. 1514*: 78 S.
- [4] Schönenberger, U. et al. (2020): Hydraulische Kurzschlüsse. Hohe Bedeutung für die Belastung der Gewässer mit Pflanzenschutzmitteln. *Aqua & Gas*, 100(11), 65–71
- [5] Wittmer, I. et al. (2014). Über 100 Pestizide in Fliessgewässern. Programm NAWA Spez zeigt die hohe Pestizidbelastung der Schweizer Fliessgewässer auf. *Aqua & Gas*, 94(3), 32–43
- [6] Langer, M. et al. (2017): Hohe ökotoxikologische Risiken in Bächen. NAWA Spez untersucht Bäche in Gebieten mit intensiver landwirtschaftlicher Nutzung. *Aqua & Gas*, 97(4), 58–68
- [7] Moschet, C. et al. (2015): Insektizide und Fungizide in Fliessgewässern. Wichtig zur Beurteilung der Ge-

## DANK

Wir bedanken uns beim ehemaligen Pächter des Restaurants *Reichenbach* für die unkomplizierte Bereitstellung des Probennehmer-Standplatzes und des nötigen Stroms sowie bei der Gemeinde Zollikofen für die sofortige Zusage zum Projekt. *Reto Manser* und *Dorothee Wörner* vom AWA Kt. Bern ein Dank für die Bereitstellung der Daten zu den Entlastungsbauwerken. *Daniel Schlüssel*, *Christine Gauch* und dem GBL-Labor-Team sei für die hilfreiche Mitarbeit bei den Messungen sowie *Claudia Minkowski* und *Kristina Rehberger* für die wertvollen Vorschläge zum Text gedankt. *Heinz Singer*, *Philipp Longrée* und der Eawag Abt. Umweltchemie danken wir für die Zusammenarbeit im Bereich Analytik und Standardlösungen.

wässerqualität. *Aqua & Gas*, 95(4), 54–65

- [8] Doppler, T. et al. (2017): Hohe PSM-Belastung in Schweizer Bächen. NAWA-Spez-Kampagne untersucht Bäche in Gebieten intensiver landwirtschaftlicher Nutzung. *Aqua & Gas*, 97(4), 46–56
- [9] Bundesamt für Umwelt BAFU: [www.map.geo.admin.ch](http://www.map.geo.admin.ch), Mittlere Abflüsse (m³/s) und Abflussregimetyp für das Gewässernetz der Schweiz
- [10] Geoportale Kanton Bern: [www.map.apps.be.ch/pub/synserver?project=a42pub\\_qualige&client=c&ore&language=de](http://www.map.apps.be.ch/pub/synserver?project=a42pub_qualige&client=c&ore&language=de)
- [11] Doppler, T. et al. (2020): Mikroverunreinigungen im Gewässermonitoring. Ausbau von NAWA Trend und erste Resultate 2018. *Aqua & Gas*, 100(7/8), 44–53
- [12] Loos, M.: [www.envibee.ch](http://www.envibee.ch)
- [13] Storck, F. R., Riva, A. et al. (2022). 50 Jahre NADUF. Nationale Daueruntersuchung der Fliessgewässer. *Aqua & Gas*, 102(12), 34–41
- [14] Ruff, M. et al. (2013): 20 Jahre Rheinüberwachung. Erfolge und analytische Neuausrichtung in Weil am Rhein. *Aqua & Gas*, 93(5), 16–25
- [15] Mazacek, J. et al. (2016): Vom Unfall zur präventiven Überwachung. Rheinüberwachungsstation (RÜS). *Aqua & Gas*, 96(11), 66–75
- [16] Junghans, M. et al.: <https://www.oekotoxzentrum.ch/expertenservice/qualitaetskriterien/qualitaetskriterienvorschlaege-oekotoxzentrum>
- [17] Schneeweiss, A. et al. (2019) Ökotoxikologische Risiken von PSM für Fische. *A & G* 101(11), 74–80