

# MIKROVERUNREINIGUNGEN IN BERNISCHEN GEWÄSSERN

## BELASTUNGSSITUATION UND NEUE ÖKOTOXIKOLOGISCHE BEURTEILUNG DER RISIKEN

Die Wasserqualität von fünf bernischen Fließgewässern und 13 Seen wurde auf über 80 Mikroverunreinigungen untersucht. In Fließgewässern des Mittellandes wurde während der Applikationsperiode der Pestizide im Frühjahr ein erhebliches Schadstoffrisiko für Gewässerorganismen festgestellt. In Kleinseen waren zudem Pestizid-Transformationsprodukte während des ganzen Jahres in vergleichsweise hohen Konzentrationen vorhanden. Bei den Medikamentenrückständen war Diclofenac von ökotoxikologischer Relevanz. Es sind dringend weitere Massnahmen zur Reduktion der Belastungen erforderlich.

Ueli Ochsenbein\*; Jean-Daniel Berset\*; Elmar Scheiwiller

AWA Amt für Wasser und Abfall des Kantons Bern, Gewässer- und Bodenschutzlabor

Marion Junghans, Schweizerisches Zentrum für angewandte Ökotoxikologie Eawag-EPFL

### RÉSUMÉ

#### MICROPOLLUANTS DANS LES EAUX BERNOISES – ÉTAT DE LA POLLUTION ET NOUVELLE ÉVALUATION ÉCOTOXICOLOGIQUE DES RISQUES

La présente étude a analysé plus de 80 micropolluants de cinq cours d'eau et treize lacs de bassins versants, aussi bien préalpins que du Plateau, dans le canton de Berne. Des échantillons hebdomadaires ont été prélevés dans les cours d'eau du printemps à l'automne et, dans chaque lac, quatre à six profils de profondeur ont été analysés.

Dans les cours d'eau préalpins, la charge totale de micropolluants dans les échantillons hebdomadaires était faible. Par contre, ceux du Plateau présentaient des concentrations nettement plus élevées (total: jusqu'à env. 6,5 µg/l). De plus, une nette augmentation des concentrations en pesticides a été enregistrée durant la période d'application (total: 4 µg/l). Cela démontre que l'activité de pulvérisation dans l'agriculture a une influence directe sur la teneur en pesticides de ces eaux.

Une nouvelle méthode d'évaluation des mesures à partir des effets a été utilisée, laquelle permet d'estimer les risques associés aux substances nocives pour les groupes d'organismes des algues, des invertébrés et des poissons. Les résultats d'analyse montrent la présence de risques considérables associés aux substances

### AUSGANGSLAGE

In der Schweiz werden täglich mehrere zehntausend Chemikalien in verschiedensten Produkten und Anwendungen eingesetzt. Darunter befinden sich ca. 500 zugelassene Pestizidwirkstoffe, die durch diffuse Abschwemmungen von landwirtschaftlichen Kulturen und durch die Entwässerung von Siedlungsgebieten [1] sowie teilweise auch über Kläranlagen [2] in die Gewässer gelangen können. Während diese Einträge grösstenteils regengetrieben erfolgen und zu kurzzeitig stark erhöhten Gehalten in Gewässern führen, gelangen Rückstände von über 2000 Medikamenten und weiteren in Haushalten und der Industrie verwendeten Chemikalien meist kontinuierlich über Kläranlagen in Oberflächengewässer [3]. Dabei stellt sich die Frage nach einer allfälligen schädlichen Wirkung dieser Kontaminationen auf Gewässerorganismen sowie der Gefährdung von Grundwasser- und Trinkwasservorkommen.

Im 2010 wurden verschiedene Fließgewässer des Aaretals zwischen Thun und Bern auf ausgewählte Pestizide, Medikamente und andere Mikroverunreinigungen untersucht [4, 5]. Ins Analysenprogramm wurden zudem wichtige Pestizid-

\* Kontakt: ueli.ochsenbein@gmx.ch; jean-daniel.berset@bve.be.ch

Transformationsprodukte<sup>1</sup> (TP) miteinander. Die Messungen im Aaretal erfolgten wegen des starken Rückgangs der Fischfangerträge sowie der grossen Bedeutung der Wasserqualität für die Gewinnung von Trinkwasser über die Uferfiltration. Um die diffusen Pestizideinträge erfassen zu können, wurden in vier ausgewählten Fließgewässern dieses Einzugsgebietes mehrere abflusswirksame Niederschlagsereignisse während der Applikationsperiode im Frühjahr beprobt. Zusätzlich wurden zur Erfassung der Grundbelastung Stichproben erhoben. Die ermittelten Konzentrationen lagen teilweise über chronischen und akuten Qualitätskriterien. Die Ergebnisse der Studie belegten insgesamt einen deutlichen Handlungsbedarf zur Verminderung der Schadstoffeinträge in die Gewässer des Aaretals.

In der vorliegenden Studie wurde der Untersuchungsperimeter erweitert. Neben Fließgewässern wurden erstmals auch Seen beprobt. Zudem wurde ein neues Verfahren für die ökotoxikologische Beurteilung von Stoffgemischen angewendet [7].

## VORGEHEN

Wie die Erfahrungen aus der Aaretalstudie [5] zeigten, war der Aufwand für die Untersuchung von Niederschlagsereignissen hoch und technisch aufwendig. Ausserdem waren die Ergebnisse aus der Stichprobenerhebung nur beschränkt aussagekräftig. Deshalb wurden in der vorliegenden Studie 2011–2013 aus Fließgewässern Wochensammelproben entnommen, wobei die Beprobung jeweils vom Frühjahr bis zum Herbst erfolgte. Die für die Studie ausgewählten Fließgewässer befinden sich in Einzugsgebieten, die sich hinsichtlich ihrer geografischen Lage (Mittelland und voralpines Gebiet), landwirtschaftlicher Nutzung und Belastung durch die Siedlungsentwässerung stark unterscheiden. Dementsprechend war eine deutliche räumliche und jahreszeitliche Differenzierung der Schadstoffbelastung zu erwarten. Erstmals wurden die grossen Berner Seen sowie Kleinseen auf die gleiche Stoffpalette untersucht. Die

ermittelten Schadstoffkonzentrationen wurden schliesslich wirkungsbasiert beurteilt, indem für die untersuchten Mikroverunreinigungen gemäss Vorschlag

von Junghans *et al.* in [7] entsprechende Risikoquotienten für die Organismengruppen der Algen, Wirbellosen und Fische berechnet wurden.

		Kategorie	Organismen- Gruppen für CoK	Organismen- Gruppen für AoK	Zuordnung Pestizide/TP	CoK (AA-EOS) [µg/l]	AoK (MAC-EOS) [µg/l]
Pestizide	2,4-D	H	P	P		0,2	1,3
	2,4-Dichlorprop	H	P	P		1,3	7,6
	Alachlor	H	P	P	1	0,3	0,7
	Atrazin	H	PIV	P	2	0,6	2
	Azoxystrobin	F	PI	PIV		0,2	0,55
	Bentazon	H	PIV	P		28	260
	Carbendazim	F / B	IV	PIV		0,34	0,57
	Chloridazon	H	P	P	3	10	190
	Chlortoluron	H	P	P		0,6	0,85
	Cyanazin	H	P	P		0,57	4,7
	Diazinon	I / B	I	I		0,015	0,015
	Diethyltoluamid	IR / B	PIV	PIV		41	410
	Diflufenican	H	P	P		0,01	0,045
	Dimethachlor	H	P	P	4	0,046	6,6
	Dimethenamid	H	P	P	5	0,13	1,6
	Dimethoat	I	I	I		0,07	0,977
	Diuron	H / B	P	P		0,02	0,06
	Ethofumesat	H	PI	PIV		22	26
	Fluroxypyr	H	PV	PV		0,41	
	Foramsulfuron	H	P			0,007	
	Ioxynil	H	PIV	PIV		0,1	3
	Irgarol	B	P	P		0,0023	0,013
	Isoproturon	H / B	P	P		0,32	1,2
	Linuron	H	PV	P		0,26	1,37
	MCPA	H	P	P		1,34	15,2
	Mecoprop	H / B	P	P		3,6	187
	Metalaxyl	F	PIV	PI		98	98
	Metamitron	H / B	P	P	6	4	39
	Metazachlor	H	P	P	7	0,02	0,28
	Metobromuron	H	PV	P		2	
	Metolachlor	H	PV	P	8	0,69	2,3
	Metribuzin	H	P	P	9	0,058	1,78
	Orbencarb	H				9 (*)	
Pirimicarb	I	I	I		0,09	1,6	
Propachlor	H	P	P	10	0,09	1,4	
Propazin	H			11	4 (*)		
Propiconazol	F / B	P	P		1,8	2,1	
Simazin	H	P	P		1	4	
Tebuconazol	F	PIV	PI		1,2	1,4	
Terbuthylazin	H / B	PI	P	12	0,22	1,28	
Terbutryn	H / B	P	PI		0,065	0,34	
Triclopyr	H				4,6	4,6	

Tab. 1

<sup>1</sup> Die Entstehung von TP in Fließgewässern und Grundwasser und die damit verbundenen Folgen wie Persistenz, Mobilität, ökotoxikologische Relevanz etc. wurden kürzlich in Science beschrieben [6].

		Kategorie	Organismen-Gruppen für CQK	Organismen-Gruppen für AQK	Zuordnung Pestizide/TP	CQK (AA-EQS) [ $\mu\text{g/l}$ ]	AQK (MAC-EQS) [ $\mu\text{g/l}$ ]
<b>Transformationsprodukte</b>	2,6-Dichlorbenzamid						
	2-OH-Atrazin				2		
	2-OH-Propazin				11		
	2-OH-Terbuthylazin				12		
	Alachlor-OXA				1		
	Desaminometamitron				6		
	Desaminometribuzin				9		
	Desethylatrazin				2		
	Desethylterbuthylazin				12		
	Desisopropylatrazin				2		
	Desphenylchloridazon		PIV	PIV	3	250	
	Dimethachlor-ESA				4		
	Dimethenamid-ESA				5		
	Dimethylsulfamid						
	Metazachlor-ESA				7		
	Metazachlor-OXA				7		
	Methyl-desphenylchloridazon		PIV	PIV	3	37	3700
	Metolachlor-ESA				8		
	Metolachlor-OXA				8		
	Propachlor-ESA				10		
<b>Marker</b>	Benzotriazol	K	PIV	PIV		30	120
	Cotinon	M					
	Koffein	ST					
	Methylbenzotriazole	K	PIV	PIV		75	200
	Triclosan	D	P	P		0,02	0,02
<b>Medikamente</b>	Atenolol	BB	IV	IV		150	330
	Bezafibrat	LS	I	PI		0,46	76
	Carbamazepin	AE	I	PIV		0,5	2550
	Diazepam	P				2,7	
	Diclofenac	S	V			0,05	
	Ibuprofen	S	V	PI		0,3	23
	Lorazepam	P					
	Metformin	AD	PIV	PIV		1000	9100
	Metoprolol	BB	IV	PI		64	76
	Naproxen	S	PIV	PI		1,7	370
	Oxazepam	P					
	Propranolol	BB	IV	IV		0,16	12
	Sotalol	BB				12	
	Sulfamethazin	A	PI	P		30	30
Sulfamethoxazol	A	P	P		0,6	2,7	
Sulfathiazol	A						

Tab. 1 Liste untersuchter Pestizide, Pestizid-Transformationsprodukte (TP), Markersubstanzen und Medikamente inkl. verfügbaren chronischen (CQK bzw. AA-EQS = zulässige durchschnittliche Jahreskonzentration) und akuten Qualitätskriterien (AQK bzw. MAC-EQS = max. zulässige Akutkonzentration) sowie Zuordnung zu den Organismengruppen (Quelle: Oekotoxzentrum Dübendorf, M. Junghans, [\*] N. Chèvre, Uni Lausanne)

Liste des pesticides analysés, des produits de transformation des pesticides (PT), traceurs et médicaments, y compris les critères de qualité chroniques (CQK ou NQE-MA = concentration moyenne annuelle admissible) et aigus (CQA ou NQE-CMA = concentration maximale admissible en exposition aiguë), ainsi que le classement dans les groupes d'organismes (Source: Centre Ecotox Dübendorf, M. Junghans, [\*] N. Chèvre, Uni Lausanne)

#### Kategorie

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

#### Organismen-Gruppen

P	Primärproduzenten (Algen)
I	Invertebraten (Wirbellose)
V	Vertebraten (Fische)

#### MONITORINGKONZEPT

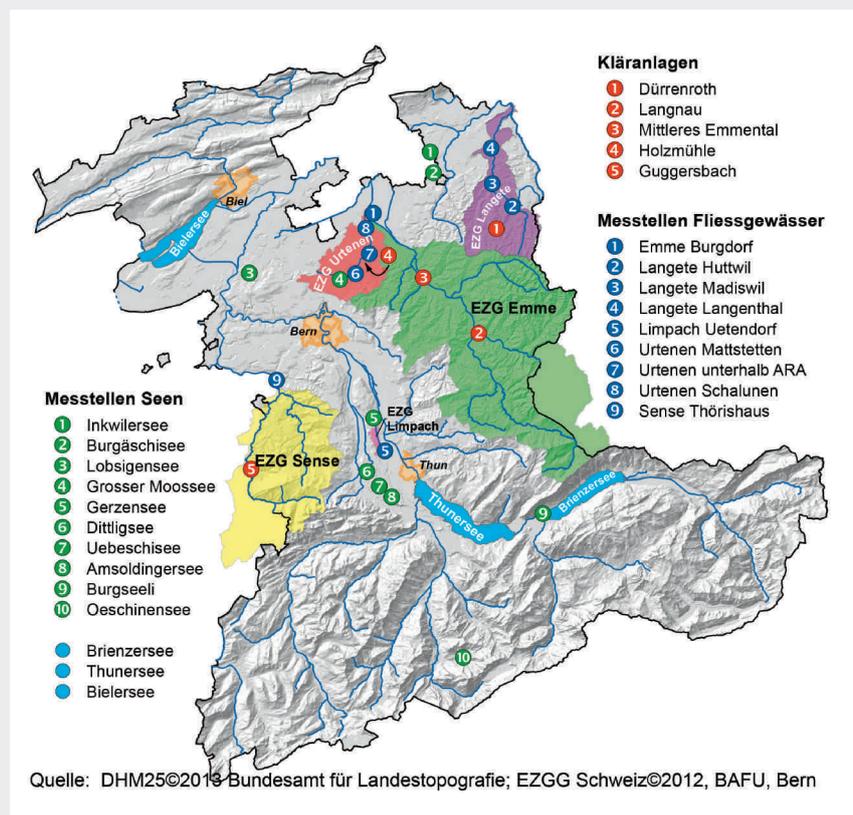
Die Stoffauswahl für die Untersuchung der Gewässerproben erfolgte in Anlehnung an das in *Ochsenbein et al.* [5] beschriebene Vorgehen: Analyse der Landnutzung in den Einzugsgebieten für die Eingrenzung der eingesetzten Pestizide, Einbezug der Vorschläge für schweizspezifische Mikroverunreinigungen aus dem kommunalen Abwasser [8] sowie Berücksichtigung der analytischen Machbarkeit. Aus diesen Abklärungen resultierte schliesslich eine Auswahl von ca. 80 Pestiziden, Pestizid-Transformationsprodukten, Medikamenten und Markersubstanzen, die in den Wasserproben gemessen wurden (Tab. 1). Die Probenahmestrategie wurde basierend auf der Diskussion in [9] gewählt. Aus den Fliessgewässern Sense, Emme, Langete und Limpach wurden mithilfe von ISCO-Samplern zeitproportionale Wochensammelproben entnommen. In der Urtenen Schalunen erfolgte die Entnahme von Wochensammelproben mithilfe eines Passivsammlers. Die Probenahmen erfolgten i.d.R. ohne Unterbruch von Frühjahr bis Herbst (Limpach nur bis Anfang Juli). In der Langete wurden zu Vergleichszwecken auch Proben während ausgewählter Regenereignisse entnommen. Weiter wurden in den drei grossen Berner Seen sowie in zehn Kleinseen je vier bis sechs Tiefenprofile erhoben und die Proben auf die gleichen Stoffe analysiert.

## EINZUGSGEBIETE DER UNTERSUCHTEN GEWÄSSER

Auf der Karte in *Figur 1* sind die untersuchten Gewässer und Probenahmestellen eingetragen. Sense und Emme entwässern überwiegend voralpine Einzugsgebiete mit einem eher tiefen Ackeranteil und einer geringen Bevölkerungsdichte. Es handelt sich um grosse Flüsse, während Urtenen und Langete als mittlere und der Limpach als kleines Fließgewässer einzustufen sind. Der Ackeranteil im Einzugsgebiet der drei letztgenannten Gewässer ist hoch (*Tab. 2*). In die Urtenen entwässert zudem eine vergleichsweise grosse Kläranlage mit 32 000 angeschlossenen Einwohnern, die bei Niederwasser unterhalb der Einleitung zu einem Abwasseranteil von bis zu 47 Prozent führt. Die beprobten Seen liegen in verschiedenen Regionen und weisen stark unterschiedliche Eigenschaften des Einzugsgebiets auf. Während Briener-, Thuner- und Bielersee grossräumige Einflüsse repräsentieren, ist die Wasserqualität der Kleinseen stark abhängig von den lokalen Gegebenheiten im jeweiligen Einzugsgebiet (z. B. Ackeranteil, Hangneigung, drainierte Flächen).

## ANALYTIK

Die verschiedenen Stoffgruppen der Pestizide, Marker, Medikamente und Pestizid-Transformationsprodukte wurden mittels HPLC-MS/MS (Hochdruckflüssigchromatographie gekoppelt mit Tandemmassenspektrometrie) aufgetrennt, detektiert und quantifiziert, wobei für die optimalen Bedingungen mehrere Methoden zur Anwendung gelangten: je zwei für die Pestizide und Transformationsprodukte, eine für die Markersubstanzen und eine für die Medikamentenrückstände. Die verschiedenen Analyten wurden mit Elektrosprayionisation (ESI) im positiven oder negativen Ionenmodus gemessen. Als Eluenten für die HPLC dienten Methanol/Wasser- bzw. Acetonitril/Wasser-Gemische unter Zugabe verschiedener Additive (Ammoniumformiat, Ameisensäure) je nach Ionisationsmodus. Die Flussraten betragen 200–300 µl/min. Für die Quantifizierung wurde im sogenannten *Multiple-Reaction-Monitoring* (MRM)-Modus gearbeitet. Bei diesem Detektionsverfahren werden für jede Substanz zwei jeweils charakteristische Fragmente (Übergänge) erfasst, wobei der erste Übergang (Quantifier) der Quantifizierung dient, der zweite



*Fig. 1 Untersuchungsgebiet 2011 bis 2013 mit den Messstellen für die Entnahme von Wochensammelproben in Fließgewässern vom Frühjahr bis Herbst (Langete Madiswil: Entnahme von Wasserproben bei Regenereignissen). In den Seen wurden Proben aus verschiedenen Wassertiefen entnommen (4–6 Tiefenprofile je See)*

*Zone étudiée entre 2011 et 2013 avec les stations de mesure pour le prélèvement d'échantillons hebdomadaires dans les cours d'eau du printemps à l'automne (Langete Madiswil: prélèvement d'échantillons aquatiques durant les pluies). Dans les lacs, des échantillons ont été prélevés à différentes profondeurs (4 à 6 profils de profondeur par lac)*

Fluss	Ackerland (%-Anteil)	Kläranlagen (EW)	Mittlerer Abfluss (m³/s)	Q <sub>347</sub> (m³/s)
Sense Thörishaus	21	11000	8,55	2,05
Emme Burgdorf	18	36900	19,2	5,27
Urtenen Schalunen	44	31700	1,5	0,78
Langete Langenthal	39	1360	2,05	0,83
Limpach Uetendorf	hoch	keine ARA	keine Messung	

*Tab. 2 Charakterisierung der untersuchten Fließgewässer und deren Einzugsgebiete  
Caractérisation des cours d'eau analysés et de leurs bassins versants*

Übergang (Qualifier) zur Verifizierung herangezogen wird. Mit dieser Methodologie können Substanzen sehr selektiv und äusserst empfindlich gemessen werden. Die Proben wurden jeweils abhängig von der Stoffgruppe über verschiedene 0,45-µm-Filter filtriert und direkt in ein HPLC-Vial übertragen. Das Injektionsvolumen betrug 100 µl. In den Probensequenzen wurden regelmässig Kontrollstandards und Kontrollproben (gespikete Realproben) sowie Blindproben als Qualitätssicherungsmassnahme miteinbezogen.

## ERGEBNISSE

### GESAMTBELASTUNG VON MIKROVERUNREINIGUNGEN IN FLIESSGEWÄSSERN

Um die Gesamtbelastung in den Wochensammelproben übersichtsmässig darstellen zu können, wurden die Messergebnisse der einzelnen Stoffgruppen aufsummiert. *Figur 2* zeigt die Gesamtbelastung für die Urtenen bei Schalunen, die Langete bei Huttwil und den Limpach bei Uetendorf. Die höchste Belastung wurde mit einer Summenkonzentration von 6,6 µg/l in der Urtenen registriert.

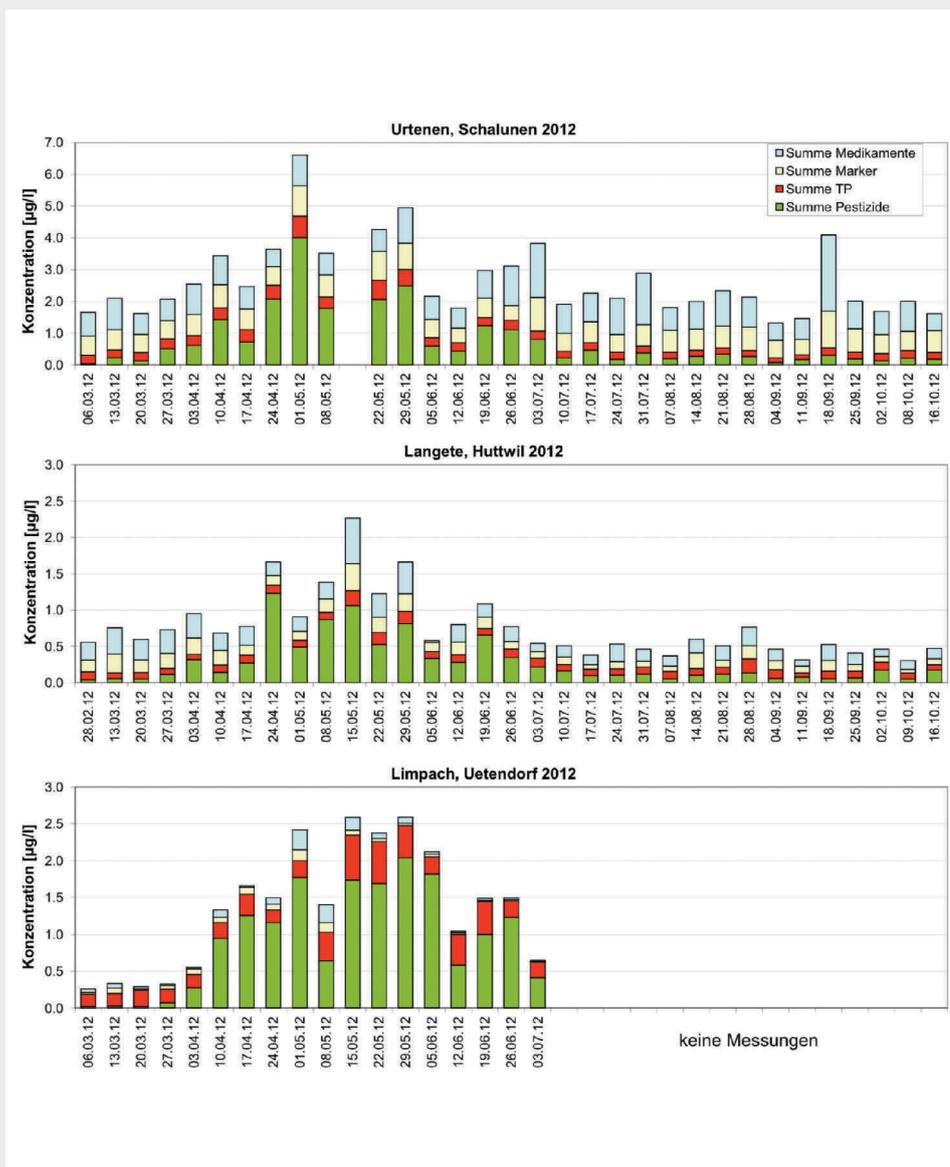


Fig. 2 Gesamtbelastung der Mikroverunreinigungen in Wochensammelproben der Fließgewässer Urtenen, Langete und Limpach. Dargestellt sind in den Teilsäulen die aufsummierten Konzentrationen der gemessenen Medikamente, Markersubstanzen sowie der Pestizide und deren Transformationsprodukte (TP)

Charge totale des micropolluants dans les échantillons hebdomadaires des cours d'eau d'Urtenen, Langete et Limpach. Les colonnes représentent les concentrations additionnées des médicaments, des traceurs ainsi que des pesticides et de leurs produits de transformations (PT) mesurés

Dies ist damit zu erklären, dass das Gewässer den höchsten Ackeranteil im Einzugsgebiet aufweist und zudem das gereinigte Abwasser von fast 32 000 Einwohnern über die ARA Moossee-Urtenenbach aufnimmt. In der Langete und dem Limpach, die ebenfalls grosse Ackerbaugelände entwässern, sind die Gesamtbelastungen etwa halb so gross wie in der Urtenen. Die geringsten Konzentrationen wurden erwartungsgemäss in Sense und Emme, die voralpine Gebiete entwässern, gemessen. Die Maximalwerte bewegen sich in diesen beiden Flüssen bei knapp 1 µg/l.

Wie aus Figur 2 zudem hervorgeht, durchlaufen die Pestizid-Summenkonzentrationen (grüne Teilsäulen) während der Frühjahrs-Applikationsperiode in der Landwirtschaft, d.h. von ca. Anfang April bis Anfang Juli, deutlich erhöhte Werte. Dies weist darauf hin, dass sich die Spritztätigkeit im Einzugsgebiet unmittelbar auf die Pestizidbelastung der Gewässer auswirkt. Folgende Maximalwerte wurden dabei in den Wochensammelproben ermittelt: Urtenen 4,0; Langete 1,2; Limpach 2,0 µg/l. In den voralpinen Flüssen wurden dagegen viel tiefere Maximalwerte festgestellt: Sense

0,1 und Emme 0,2 µg/l. Im Gegensatz zu diesem typisch jahreszeitlichen Verlauf der Pestizidkonzentrationen zeigten die Summenwerte der Pestizid-Transformationsprodukte, der Medikamente und der Markersubstanzen einen viel geringeren oder gar keinen jahreszeitlichen Trend. Dies ist damit zu erklären, dass die beiden letztgenannten Stoffgruppen dauernd über Kläranlagen in die Gewässer gelangen und Transformationsprodukte von Pestiziden kontinuierlich aus landwirtschaftlichen Feldern, z.B. über Drainageleitungen, ausgeschwemmt werden können [5].

#### VERGLEICH DER KONZENTRATIONEN MIT DER ANFORDERUNG DER GSchV (0,1 µg/l)

Folgende Pestizide wurden in Wochensammelproben der Gewässer Urtenen, Langete und Limpach häufig und teilweise über mehrere Wochen hintereinander in Konzentrationen über 0,1 µg/l gemessen (in Klammern die Höchstwerte in µg/l): Metamitron (2,3), Metribuzin (1,0), Terbutylazin (1,0), MCPA (0,9), Metolachlor (0,5) und Mecoprop (0,3). Diese Werte sind als sehr hoch einzustufen und es ist davon auszugehen, dass die Spitzenkonzentrationen in den Gewässern, z.B. während Regenereignissen, noch um ein Mehrfaches höher liegen. In Tabelle 3 ist die Anzahl Überschreitungen des Anforderungswertes der Gewässerschutzverordnung (GSchV) von 0,1 µg/l je Einzelstoff in den Wochensammelproben in Abhängigkeit der Jahreszeit zusammengestellt. Es zeigte sich klar, dass während der Applikationsperiode am meisten Überschreitungen auftraten. In dieser Periode wurde die Anforderung der GSchV nicht eingehalten. Von Mitte Juli bis Mitte Oktober wurden dagegen deutlich weniger Werte über 0,1 µg/l gemessen. Die voralpinen Flüsse Sense und Emme zeigten während der ganzen Messperiode eine geringe Pestizidbelastung mit entsprechend wenigen Überschreitungen.

#### ÖKOTOXIKOLOGISCHE BEWERTUNG

In den vergangenen Jahren wurden verschiedene Konzepte für die ökotoxikologische Beurteilung von Chemikalienmischungen in Gewässern entwickelt. Eine einheitliche und in der Praxis gut umsetzbare behördliche Wegleitung liegt aber bislang nicht vor. Verschiedene in der Schweiz durchgeführte Pestiziduntersuchungen wurden nach Chèvre et al. [10]

	März–Anfang Juli (Applikationsperiode)	Mitte Juli–Mitte Oktober
Langete Huttwil 2011	7	3
Langete Huttwil 2012	17	1
Langete Langenthal 2011	5	2
Langete Langenthal 2012	16	2
Urtenen Schalunen 2012	37	3
Limpach Uetendorf 2012	27	keine Messungen
Emme Burgdorf 2012	1	1
Sense Thörishaus 2011	0	0

Tab. 3 Anzahl der Überschreitungen der Anforderung für Pestizide von  $0,1 \mu\text{g/l}$  je Einzelstoff (GSchV) in den Wochensammelproben in Abhängigkeit der Jahreszeit

*Nombre des dépassements par rapport à l'exigence pour les pesticides de  $0,1 \mu\text{g/l}$  par substance individuelle (OEaux) dans les échantillons hebdomadaires, en fonction de la saison*

ausgewertet. Bei dieser Methode werden Risikoquotienten (RQ) für Pestizide mit demselben Wirkmechanismus addiert. Dementsprechend zeigen die Ergebnisse solcher Untersuchungen, welche chemischen Pestizidfamilien (z.B. Chloracetanilide, Organophosphate) ein Risiko für Gewässerorganismen darstellen könnten. Die Schwierigkeit bei dieser Methode besteht darin, das Risiko für einzelne Organismengruppen bzw. für das betrachtete Ökosystem abzuschätzen.

In der vorliegenden Untersuchung wurde eine neue Methode nach Junghans *et al.* [7] angewendet, bei der den einzelnen Mikroverunreinigungen entsprechend ihrer Wirkung je eine oder mehrere Organismengruppen zugewiesen wurden (Tab. 1). Als relevante Organismengruppen wurden dabei Algen (Primärproduzenten), Wirbellose (Invertebraten) und Fische (Vertebraten) definiert. Die Mischungstoxizität  $RQ_{\text{mix\_Organismengruppe}}$  ergibt sich dabei durch Addition der entsprechenden RQ. Organismengruppen, die basierend auf ihrem tiefsten Effektwert für einen Stoff weniger als zehnfach empfindlicher sind als die Organismengruppe, auf der das Qualitätskriterium (QK) beruht, werden für die Ökotoxizität dieses Stoffes als vernachlässigbar angesehen. Daher wird der Risikoquotient des Stoffes nicht bei der Berechnung des  $RQ_{\text{mix}}$  für diese Organismengruppen berücksichtigt. Umgekehrt werden Stoffe, die ähnlich empfindlich auf alle Organismengruppen wirken, in die Addition der  $RQ_{\text{mix}}$  für alle Organismengruppen einbezogen. Alle in der vorliegenden Studie untersuchten Substanzen, denen ein QK und eine Organismengruppe zugewiesen sind, wurden bei der Auswertung berücksichtigt (Tab. 1).

### BEWERTUNG DER WOCHENSAMMELPROBEN

In Tabelle 4 sind die aus der Untersuchung der Wochensammelproben berechneten  $RQ_{\text{mix\_Organismengruppe}}$  für die Gewässer Sense, Emme, Langete, Limpach und Urtenen dargestellt und farblich gemäss [8] klassiert. Es zeigten sich dabei grosse Unterschiede in der Gewässerbelastung bzw. den ermittelten RQ. Während die voralpinen Flüsse Sense (2011) und Emme (2012) über die ganze Untersuchungsperiode meist eine gute bis sehr gute Wasserqualität und für alle drei Organismengruppen tiefe RQ aufwiesen, waren die Mittellandgewässer deutlich höher belastet.

#### Langete

In der Langete war die Wasserqualität vor allem von April bis Juni (2011 und 2012) mässig, unbefriedigend oder schlecht und es bestand hauptsächlich ein Schadstoffrisiko für Algen. Beispielsweise ermittelte man im 2012 in den Sammelproben dieses Flusses bei Huttwil während elf Wochen in Folge  $RQ_{\text{mix\_Algen}} > 1$  (max. 12,5). Einen wichtigen Beitrag zu den erhöhten RQ im Frühjahr lieferte an beiden Probenahmestellen der Langete das Herbizid Metribuzin. Im Gegensatz dazu waren die Belastungen für Wirbellose geringer und für Fische sehr klein.

#### Limpach

Im Limpach (2012) lagen die  $RQ_{\text{mix\_Algen}}$  während 13 Wochen und die  $RQ_{\text{mix\_Wirbellose}}$  während fünf Wochen teilweise deutlich  $> 1$ . In diesem kleinen Gewässer bestand somit vor allem für Algen und Wirbellose ein Schadstoffrisiko. Dieses wurde u. a. durch die Herbizide Terbutylazin, Metribuzin, Metolachlor und MCPA verursacht. Für Fische bestand dagegen kein Risiko.

#### Urtenen

Eine noch höhere Belastung als die Langete und der Limpach wies die Urtenen auf (Tab. 4). Im Frühjahr 2012 bewegten sich die  $RQ_{\text{mix\_Algen}}$  in diesem Gewässer während 15 Wochen in Folge zwischen 1,1 und 20,8. Auch hier lieferte Metribuzin einen wichtigen Beitrag. Während fast gleich langer Zeit lagen auch die Werte für die  $RQ_{\text{mix\_Wirbellose}} > 1$ . Einen substantiellen Anteil an diese Belastung trug das Insektizid Diazinon bei. Im Gegensatz zu diesen vor allem saisonalen Belastungen waren die Werte der  $RQ_{\text{mix\_Fische}}$  während der ganzen Messperiode von Frühjahr bis Herbst deutlich erhöht (Mittelwert 3,5, max. 20,1). Den überwiegenden Anteil an der Belastung steuerte das Schmerzmittel Diclofenac (CQK:  $0,05 \mu\text{g/l}$ ) bei, das über die ARA Moossee-Urtenenbach in das Gewässer eingeleitet wurde. In der Urtenen waren somit alle drei Organismengruppen übermässigen Stoffbelastungen ausgesetzt.

Im Juni 2011 wurden im Längsverlauf der Urtenen an drei Stellen je drei Wochensammelproben untersucht (Tab. 5). Die Ergebnisse zeigten, dass das Gewässer 4 km oberhalb der ARA noch gering belastet war. Nach Einleitung der Abwässer aus der ARA Moossee-Urtenenbach stieg die Belastung massiv an und alle RQ zeigten eine unbefriedigende bis schlechte Wasserqualität an (max. RQ 20,9). Daraus geht hervor, dass Kläranlagen bei geringem Verdünnungsverhältnis (Abwasseranteil bei Niederwasser ca. 47%) einen hohen Beitrag zur Schadstoffbelastung der Gewässer leisten. Bis zur Messstelle Schalunen, die 7 km unterhalb der ARA liegt, sank die Belastung wieder um rund einen Faktor 2 bis 3. Zu dieser Verbesserung der Wasserqualität tragen die Exfiltration von sauberem Grundwasser sowie die Verdünnung durch Zuflüsse bei.

Die vorliegende Datenauswertung (Tab. 4) ergab, dass 14-Tages-Sammelproben zu einer vergleichbaren ökotoxikologischen Bewertung bzw. Einstufung wie die Wochensammelproben führten.

### BEWERTUNG VON REGENEREIGNISPROBEN DER LANGETE

In der Langete wurden zusätzlich zu den Wochensammelproben von April bis Oktober 2012 ausgewählte Regenereignisse beprobt (Messstelle Madiswil, Fig. 1). Viertelstündlich gezogene Proben aus

		Sense Thörishaus			Emme Burgdorf			Langete Huttwil						Langete Langenthal						Limpach Uetendorf			Urtenen Schalunen		
		2011			2012			2011			2012			2011			2012			2012			2012		
	Wochen	Algen	Wirbellose	Fische	Algen	Wirbellose	Fische	Algen	Wirbellose	Fische	Algen	Wirbellose	Fische	Algen	Wirbellose	Fische	Algen	Wirbellose	Fische	Algen	Wirbellose	Fische	Algen	Wirbellose	Fische
März	11	0,5	0,0	0,0	0,0	0,4	0,7										0,0	0,2	0,1	0,0	0,0	0,1	0,7	0,5	2,8
	12	0,5	0,0	0,4	0,0	0,0	0,3				0,2	0,1	0,4				0,2	0,1	0,2	0,0	0,3	0,2	0,7	1,1	3,3
	13	0,5	0,0	0,2	0,0	0,0	0,2				0,1	0,1	0,2				0,1	0,0	0,1	0,1	0,4	0,0	0,3	1,0	2,3
April	14	0,6	0,0	0,3	0,0	0,4	0,2				0,3	0,9	0,3				0,7	1,0	0,1	0,2	0,3	0,1	0,9	1,8	2,8
	15	0,5	0,0	5,7	0,3	0,3	0,0				1,3	1,2	0,0				0,9	1,1	0,0	1,2	4,5	0,1	2,0	2,4	3,7
	16	0,5	0,0	1,0	0,0	0,2	0,3				0,8	0,6	0,0	2,0	1,2	0,6	1,2	0,7	0,0	3,2	0,9	0,2	5,1	2,0	2,2
	17	0,4	0,0	0,0	0,2	0,1	0,0	1,0	0,4	0,3	0,5	0,2	0,3	0,5	0,2	0,1	0,7	0,2	0,2	1,8	0,6	0,2	1,7	1,0	2,0
Mai	18	0,5	0,0	0,0	0,8	0,0	0,0	3,4	0,7	0,4	12,5	0,5	0,1	1,8	0,5	0,4	2,6	0,5	0,2	0,4	0,5	0,1	11,8	0,7	2,1
	19	0,5	0,0	0,0	0,7	0,0	0,0	1,3	0,6	0,3	4,7	0,2	0,1	1,0	0,5	0,1	3,2	0,2	0,1	1,6	0,8	0,1	20,8	1,5	2,5
	20	0,3	0,0	0,0	0,3	0,1	0,0	1,2	0,4	0,7	10,4	0,2	0,1	1,8	0,8	0,7	5,1	0,2	0,1	1,1	0,3	0,1	16,5	1,4	1,8
	21	0,5	0,0	0,6				0,9	0,4	0,3	11,5	0,3	0,1	1,6	0,7	0,2	5,6	0,2	0,1	12,1	0,3	0,1			
	22	0,6	0,1	0,0	1,1	0,2	0,0	2,0	0,5	0,6	5,2	0,3	0,1	1,5	0,7	0,3	4,5	0,3	0,1	2,2	0,3	0,1	4,9	2,5	2,0
Juni	23	0,6	0,0	0,0	0,5	0,4	0,1	3,5	1,0	1,9	5,0	1,3	0,3	1,2	0,5	0,3	5,5	1,3	0,5	5,6	4,1	0,8	11,0	3,8	4,4
	24	0,5	0,0	0,0	0,3	0,2	0,1	1,1	0,7	0,4	2,3	0,2	0,1	0,8	0,3	0,1	0,6	0,4	0,1	3,1	1,7	0,6	4,4	3,7	1,3
	25	0,5	0,0	0,0	0,5	0,1	1,3	2,2	1,2	0,4	2,0	1,2	0,0	2,6	0,8	0,1	1,0	0,4	0,1	1,3	0,7	0,1	2,1	1,2	2,6
	26	0,5	0,0	0,0	0,5	0,2	0,1	0,7	0,3	0,9	3,1	1,2	0,4	0,7	0,2	0,1	3,7	1,1	0,2	7,0	2,1	0,7	3,5	1,6	3,1
	27	0,5	0,0	0,3	0,9	0,1	0,0	0,9	0,5	0,2	2,5	1,0	0,2	0,5	0,4	0,0	1,7	0,7	0,2	7,2	4,6	0,2	6,4	0,9	1,7
Juli	28	0,5	0,0	0,0	0,2	0,2	0,2	1,0	1,1	0,3	1,5	0,7	0,1	1,2	0,6	0,1	1,2	0,4	0,1	3,0	0,7	0,3	5,3	1,5	2,4
	29	0,5	0,0	0,0	0,2	0,1	0,1	0,6	0,3	0,2	0,9	1,1	0,2	0,6	0,4	0,1	1,0	1,1	0,2	keine Messungen			1,1	0,9	1,0
	30	0,6	0,0	0,0	0,0	0,3	0,8	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	1,1	0,6	0,0	0,2	0,2	0,1				1,9	0,7	4,2
	31	0,6	0,0	0,0	0,2	0,1	0,4	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,4	0,3	0,0	0,1	0,1	0,1				0,8	0,7	12,6
August	32	0,6	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	1,0	0,1	0,2	0,6	0,2	0,0	0,5	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	keine Messungen			1,0	5,8	20,1
	33	0,7	0,0	0,0	0,1	0,1	0,4				0,1	0,2	0,0	0,5	0,2	0,0	0,2	0,1	0,1	0,8	0,7	3,2			
	34	0,6	0,0	0,0	0,1	0,1	3,5	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,4	0,2	0,0	0,2	0,1	0,0	0,6	0,9	3,5			
	35	0,7	0,0	0,0	0,2	0,0	0,4	0,3	0,2	0,2	0,4	0,3	0,0	0,6	0,2	0,0	0,3	0,1	0,0	0,9	0,9	3,6			
	36	0,5	0,0	0,0	0,1	0,3	0,5	2,6	0,1	0,2	0,9	1,0	0,0	2,7	0,3	0,0	0,8	0,3	0,0	1,9	0,9	2,6			
September	37	0,4	0,1	0,0	0,3	0,0	0,3	5,0	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	1,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	keine Messungen			0,3	0,4	2,1
	38	0,3	0,0	0,0	0,1	0,0	0,3	0,5	0,2	0,0	0,1	0,0	0,0	0,5	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,8	1,0	3,1			
	39	0,3	0,0	0,0	0,0	0,1	0,4	0,6	0,2	0,0	0,1	0,1	0,2	0,3	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0	0,7	0,7	3,5			
	40	0,6	0,0	0,0	0,4	0,0	0,0	0,7	0,6	0,0	0,2	0,1	0,0	0,4	0,3	0,0	0,1	0,1	0,0	1,4	0,3	2,4			
Oktober	41	0,5	0,0	0,0	0,3	0,1	0,4	0,8	0,1	0,0	0,3	0,1	0,0	0,9	0,1	0,0	0,7	0,1	0,3	keine Messungen			1,0	0,8	2,6
	42	0,6	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	1,3	0,6	0,4	0,1	0,3	0,0	0,9	0,3	0,2	0,3	0,2	0,0	1,8	0,7	1,3			
	43	0,2	0,1	0,0	0,3	0,0	0,0	1,8	0,4	0,6	0,6	0,1	0,1	0,6	0,2	0,1	0,4	0,0	0,0	0,9	0,4	0,9			
	44	0,0	0,0	0,0				0,6	0,0	0,0				1,1	0,0	0,0									

**Wirkungsbasierte Beurteilung der Wasserqualität für Mikroverunreinigungen**

- RQ < 0,1x      sehr gut
- 0,1x < RQ < 1x      gut
- 1x < RQ < 2x      mässig
- 2x < RQ < 10x      unbefriedigend
- RQ ≥ 10x      schlecht

Tab. 4 Wirkungsbasierte Beurteilung der Wasserqualität für Mikroverunreinigungen in Wochensammelproben aus Fliessgewässern des Kantons Bern. Dargestellt sind die berechneten Risikoquotienten für die Organismengruppen der Algen, Wasserwirbellosen und Fische [7]

Évaluation à partir des effets de la qualité de l'eau relative aux micropolluants dans les échantillons hebdomadaires des cours d'eau du canton de Berne. Les quotients de risque calculés pour les groupes d'organismes des algues, des invertébrés et des poissons sont représentés [7]

		4 km oberhalb ARA (Mattstetten)			200 m unterhalb ARA			7 km unterhalb ARA (Schalunen)		
		2011			2011			2011		
Wochen		Algen	Wirbellose	Fische	Algen	Wirbellose	Fische	Algen	Wirbellose	Fische
Juni	25	1,8	0,3	0,1	20,9	7,3	9,3	9,9	4,7	3,4
	26	1,0	0,2	0,0	5,1	2,5	7,3	3,0	1,2	2,8
	27	0,9	0,2	0,0	5,8	4,3	8,9	2,7	2,0	3,0

Tab. 5 Wirkungsbasierte Beurteilung der Wasserqualität für Mikroverunreinigungen in Wochensammelpunkten in der Urtenen oberhalb und unterhalb der Kläranlage Moossee-Urtenenbach 2011

Evaluation à partir des effets de la qualité de l'eau relative aux micropolluants dans les échantillons hebdomadaires de l'Urtenen, en amont et en aval de la station d'épuration de Moossee-Urtenenbach en 2011

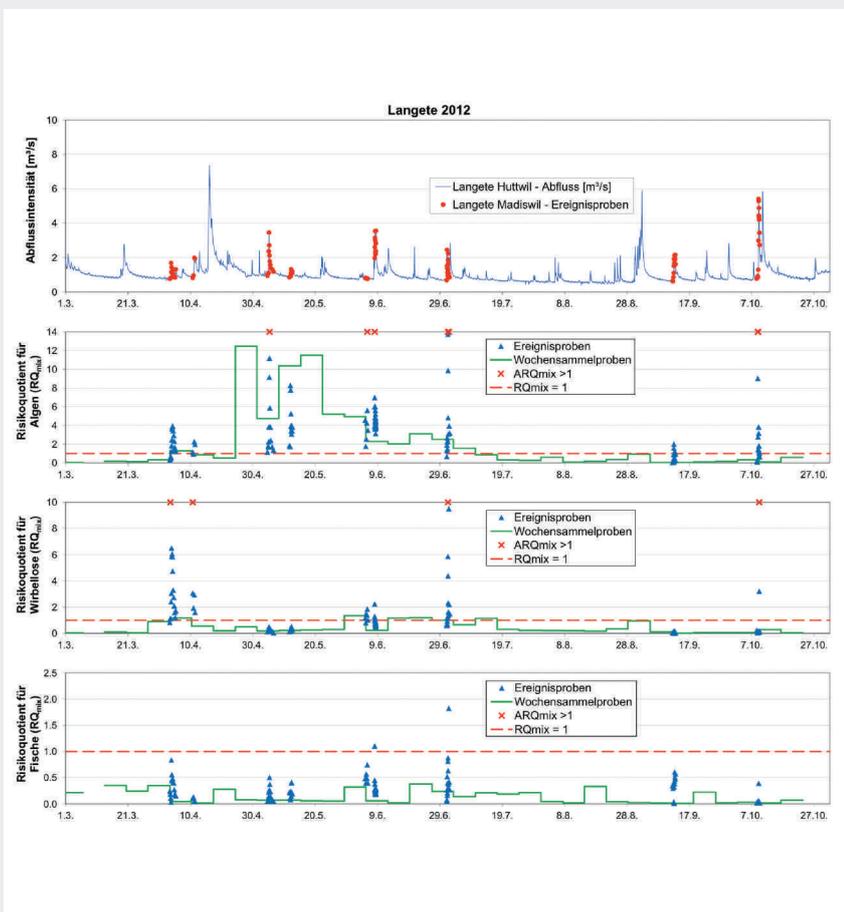


Fig. 3 Wirkungsbasierte Beurteilung der Wasserqualität für Mikroverunreinigungen in der Langete 2012. Verglichen werden Risikoquotienten von Regenereignisproben mit den Risikoquotienten der gleichzeitig erhobenen Wochensammelpunkten

Evaluation à partir des effets de la qualité de l'eau relative aux micropolluants dans la Langete en 2012. Les quotients de risque d'échantillons prélevés lors de pluies sont comparés à ceux des échantillons hebdomadaires prélevés parallèlement

dem Gewässer wurden dabei zu Stundenmischproben vereinigt und analysiert. In Fig. 3 sind die gemessenen RQ der Regenereignisproben sowie die RQ, die aus den Wochensammelpunkten ermittelt

wurden, dargestellt. Erwartungsgemäss waren die RQ der Regenereignisproben meist deutlich grösser als die der Wochensammelpunkte. Beim Niederschlagsereignis vom 8./9. Oktober 2012 wurden z.B.

ein  $RQ_{mix\_Algen}$  von 9 und ein  $RQ_{mix\_Wirbellose}$  von 3,2 gemessen, während in der entsprechenden Wochensammelpunkte RQ von 0,2 bzw. 0,1 resultierten. Zudem überstieg die Chlortoluronkonzentration in dieser Regenereignisprobe das akute Qualitätskriterium (AQK) von 0,85 µg/l um den Faktor 6. Überschreitungen von AQK traten in den Regenereignisproben wiederholt auf. So wurden zwischen dem 3. und 11. April 2012 insgesamt 19 die Wirbellosen betreffende Überschreitungen gemessen (Hauptbeitrag: Diazinon). Beim AQK handelt es sich um die maximal zulässige Konzentration, bei deren Überschreitung eine Schädigung von Organismen nicht ausgeschlossen werden kann.

### PESTIZID-TRANSFORMATIONS-PRODUKTE IN SEEN

Viele Pestizide wandeln sich in der Umwelt in Transformationsprodukte um. Diese sind meist wasserlöslicher als die Ausgangssubstanzen und in Gewässersystemen mobil. TP sind zudem oft stabil und können noch nach Jahren in Gewässern nachgewiesen werden. Wie bereits in [5] festgestellt, lag der Anteil der Summen der TP in Fließgewässern des Aaretals teilweise deutlich über dem der Ausgangswirkstoffe. In der vorliegenden Studie wurden 18 TP sowie die zugehörigen 12 Pestizidwirkstoffe analysiert, sodass die Anteile der beiden Stoffgruppen direkt miteinander verglichen werden können. In Fig. 4 sind die Ergebnisse der drei Grossen Berner Seen und von zehn Kleinseen als Mittelwerte von je vier Tiefenprofilen (Burgäsi- und Inkwilersee je sechs Profile) dargestellt. Seen, die alpines und voralpines Gebiet entwässern, sind kaum mit Pestiziden und TP belastet. Dazu gehören Briener-, Thuner- und Oeschinensee sowie das Burgseeli (Fig. 1). Die restlichen Seen entwässern Gebiete des Mittellands mit unterschiedlichem Ackeranteil. Die Stoffbelastungen weisen dementsprechend grosse Unterschiede auf. Die vier Kleinseen mit den höchsten Gehalten entwässern durchwegs Flächen mit hohem Ackeranteil. Die Ergebnisse in Fig. 4 zeigen eindrücklich, dass die TP gegenüber den Wirkstoffen stark überwiegen. Je nach Mittellandsee schwankt der Anteil der TP zwischen ca. 75 und 98 Prozent. Zu den dominierenden TP in den Kleinseen gehören folgende Substanzen: Desphenylchloridazon, Methyl-

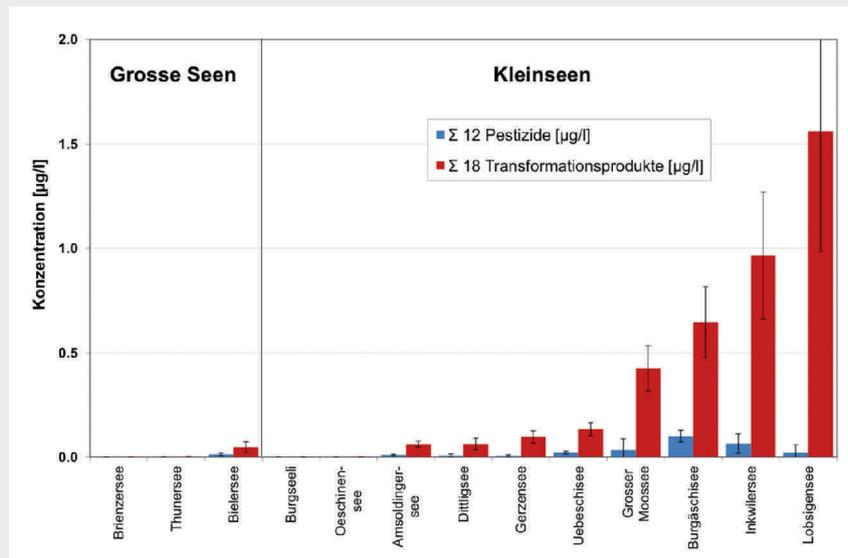


Fig. 4 Vorkommen von Pestiziden und Pestizid-Transformationsprodukten (TP) in Berner Seen. Untersucht wurden je See 4–6 Tiefenprofile im Zeitraum von 2011–2013. Die gemessenen Pestizid- und TP-Konzentrationen jeder Tiefenstufe wurden aufsummiert und anschliessend der Mittelwert über alle Profile gebildet (Fehlerbalken: +/- Standardabweichung)

Présence de pesticides et de produits de transformation des pesticides (PT) dans les lacs bernois. 4–6 profils de profondeur par lac ont été analysés durant la période 2011–2013. Les concentrations de pesticides et de PT, mesurées à chaque niveau de profondeur, ont été additionnées et une moyenne de tous les profils a ensuite été calculée (barres d'erreurs: +/- écart type)

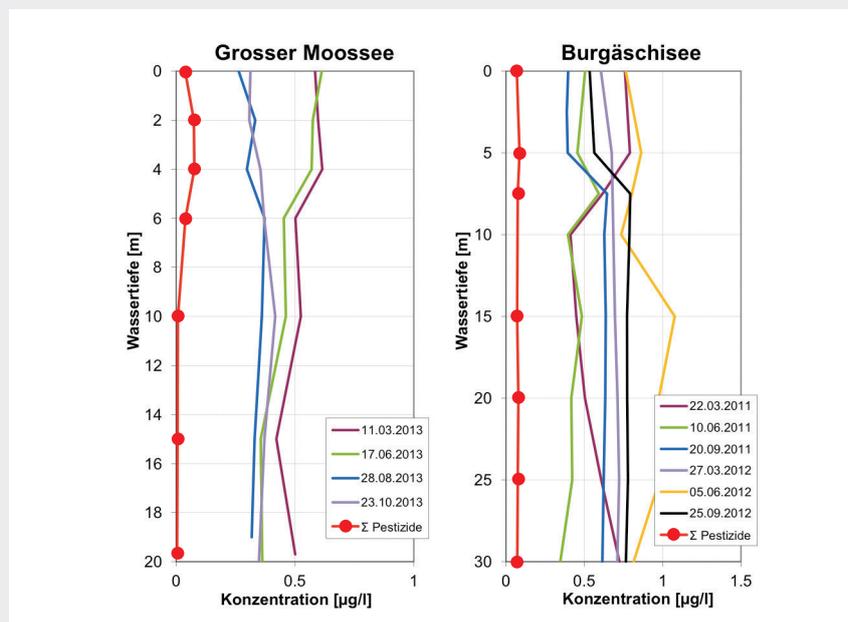


Fig. 5 Vorkommen von 12 Pestizidwirkstoffen und 18 zugehörigen Pestizid-Transformationsprodukten (TP) im Grossen Moossee und Burgäschisee in verschiedenen Tiefenprofilen 2011–2013. Bei den Pestiziden (rote gepunktete Linien) sind die Summenkonzentrationen der jeweiligen Tiefenstufen über alle gemessenen Tiefenprofile gemittelt. Die Summenkonzentrationen der TP (farbige Linien ohne Punkte) sind als einzelne Tiefenprofile dargestellt

Présence de 12 pesticides et de 18 produits de transformation des pesticides (PT) associés dans le grand Moossee et le Burgäschisee, dans différents profils de profondeur 2011–2013. Pour les pesticides (lignes pointillées rouges), une moyenne des concentrations collectives de chaque niveau de profondeur a été obtenue à partir de tous les profils de profondeur mesurés. Les concentrations cumulées des PT (lignes colorées non pointillées) doivent être représentées comme des profils de profondeur individuels

desphenylchloridazon, Metolachlor-ESA, Metolachlor-OXA, Desaminometamitron und Metazachlor-ESA. Im Burgätschi- und im Inkwilensee wurde zudem 2-Hydroxyatrazin in Konzentrationen von 0,1 bis 0,2 µg/l gemessen.

In *Figur 5* sind die gemessenen TP-Tiefenprofile für die beiden kleinen Mittelalandseen Grosser Moossee und Burgäschisee dargestellt. Es zeigt sich, dass die TP in diesen beiden Gewässern – wie auch in anderen untersuchten Kleinseen – ganzjährig und in relativ gering schwankenden Konzentrationen auftreten. Dies deutet auf einen recht gleichmässigen und von der Jahreszeit wenig abhängigen Eintrag dieser Stoffe hin. Begünstigt wird dieser Tatbestand u.a. durch die gute Wasserlöslichkeit und die Stabilität der TP sowie durch die Drainage vieler Landwirtschaftsflächen im Einzugsgebiet. Wie die Tiefenprofile weiter zeigen, nehmen die Konzentrationen der TP auch während der Stagnationsphase im Tiefenwasser der Seen nicht ab. Dies ist ein Hinweis auf die hohe Stabilität der Substanzen auch unter anaeroben Bedingungen. Wegen fehlender ökotoxikologischer Qualitätskriterien können nur wenige der ermittelten Stoffkonzentrationen der TP bewertet werden (Desphenylchloridazon und Methyl-desphenylchloridazon, *Tab. 1*). Erwähnenswert ist, dass die untersuchten dreizehn Seen im Hinblick auf die ökotoxikologische Bewertung fast durchwegs eine gute Wasserqualität aufwiesen (RQ < 1). Eine Ausnahme bildete der Inkwilensee, in dessen Wasserproben von Juni und September 2011 ein Risiko bezüglich Algen ermittelt wurde.

## FAZIT UND AUSBLICK

In der vorliegenden Studie wurden fünf Fließgewässer und dreizehn Seen sowohl in voralpinen als auch in Einzugsgebieten des Mittellandes (*Fig. 1*) auf über 80 Mikroverunreinigungen untersucht. Aus den Fließgewässern wurden Wochensammelproben von Frühjahr bis Herbst entnommen, während in jedem See vier bis sechs Tiefenprofile untersucht wurden. Weil die Eigenschaften der Gewässereinzugsgebiete sehr verschieden sind, waren entsprechend grosse Unterschiede in der Gewässerbelastung mit Pestiziden, Pestizid-Transformationsprodukten, Medikamenten und Markersubstanzen ermittelt worden.

### GESAMTBELASTUNG

Die Gesamtbelastung an Mikroverunreinigungen war in den Wochensammelproben der voralpinen Flüsse Sense und Emme tief (bis 1 µg/l). In den Mittellandgewässern Langete, Urtenen und Limpach lagen die aufsummierten Konzentrationen dagegen deutlich höher (bis ca. 6,5 µg/l). Wie *Figur 2* zeigt, wurden in diesen drei Fliessgewässern von ca. Anfang April bis Anfang Juli, d.h. während der Applikationsperiode, deutlich erhöhte Pestizidkonzentrationen gemessen (Summe 1–4 µg/l). Dies weist darauf hin, dass die Spritztätigkeit in der Landwirtschaft einen direkten Einfluss auf den Pestizidgehalt dieser Gewässer ausübt. Ausserhalb der Applikationsperiode waren die Belastungen deutlich geringer.

### WIRKUNGSBASIERTE BEURTEILUNG DER WASSERQUALITÄT

Dieser Sachverhalt zeigte sich auch in der wirkungsbasierten Beurteilung der Wasserqualität (*Tab. 4*). Während die voralpinen Flüsse Sense und Emme über die ganze Untersuchungsperiode meist eine gute bis sehr gute Wasserqualität aufwiesen, bestand in den Mittellandgewässern insbesondere im Frühjahr während mehrerer Wochen ein Schadstoffrisiko für Gewässerorganismen. Dieses dauerte in der Langete ca. 11 Wochen (Algen), im Limpach ca. 13 Wochen (Algen) und in der Urtenen ca. 15 Wochen (Algen) und ca. 13 Wochen (Wirbellose). Dafür waren vor allem Pestizide verantwortlich. In der Urtenen wurde überdies ein permanentes Risiko für Fische ermittelt, das auf den Eintrag des Schmerzmittels Diclofenac aus der ARA Moossee-Urtenenbach zurückzuführen war.

### ANFORDERUNG DER GSchV

Der Vergleich dieser Ergebnisse mit der Anforderung der Gewässerschutzverordnung zeigt keinen Widerspruch: Während des Frühjahrs wurde der Pestizid-Anforderungswert von 0,1 µg/l in den Mittellandflüssen sehr häufig überschritten. Ausserhalb dieser Periode sowie in Sense und Emme traten dagegen nur wenige Überschreitungen auf (*Tab. 3*). Somit besteht sowohl aus Sicht der wirkungsbasierten Beurteilung der Wasserqualität als auch auf Basis der Gewässerschutzverordnung ein Handlungsbedarf zur Reduktion der Pestizidbelastungen.

### PESTIZID-TRANSFORMATIONSPRODUKTE

Pestizid-Transformationsprodukte (*Tab. 1*) waren sowohl in den beprobten Fliessgewässern als auch in den Seen ubiquitär vorhanden (ausser in alpinen Gewässern). Dies ist u.a. auf ihre Stabilität und Mobilität zurückzuführen. Wie *Figur 4* zeigt, überwiegt in den untersuchten Seen die Summe von 18 gemessenen TP gegenüber den zugehörigen 12 Ausgangswirkstoffen stark. Je nach Mittellandsee bewegt sich der Anteil der TP zwischen ca. 75 und 98 Prozent. Wie einzelne Tiefenprofile zudem zeigen, kommen die TP in Kleinseen während des ganzen Jahres in relativ gering schwankenden Konzentrationen vor (*Fig. 5*). Trotz des verbreiteten Vorkommens in teilweise hohen Konzentrationen ist eine wirkungsbasierte Beurteilung wegen fehlender Qualitätskriterien zurzeit nur eingeschränkt möglich (*Tab. 1*). Gemäss GSchV sollen in Gewässern keine künstlichen, langlebigen Stoffe vorhanden sein. TP fallen in diese Kategorie.

### PSEUDOPERSISTENZ

In der Urtenen und anderen stark abwasserbelasteten Gewässern traten nebst dem ökotoxikologisch kritischen Diclofenac weitere Medikamente (z.B. Metformin [11]) und Markersubstanzen (z.B. Benzotriazol) in vergleichsweise hohen Konzentrationen auf. Diese sind ökotoxikologisch zwar meist unbedenklich, aufgrund ihrer Pseudopersistenz sind sie dennoch im Wasserkreislauf als unerwünscht einzustufen.

### BESCHRÄNKTE ANZAHL STOFFE

Abschliessend ist zu erwähnen, dass aus Gründen der Machbarkeit in der vorliegenden Studie nur eine sehr beschränkte Anzahl von Stoffen untersucht werden konnte. Dies bedeutet, dass die Ergebnisse eine eher optimistische Beurteilung der Gewässerbelastung widerspiegeln. Um z.B. die Gruppe der Pestizide vollständig zu erfassen, müssten ca. 300 Stoffe gemessen werden [12]. In der vorliegenden Studie wurden aber nur 42 Pestizide analysiert.

Trotz dieser beschränkten Stoffauswahl zeigen die Ergebnisse der vorliegenden Studie deutlich, dass insbesondere in Mittellandgewässern ein erhebliches Schadstoffrisiko für Gewässerorganismen und möglicherweise auch für die langfristige Nutzung der Wasserressourcen durch den Menschen besteht. Die vorgefundenen Belastungen sind überdies so hoch,

dass auch Ziele und Anforderungen der Gewässerschutzverordnung nicht erfüllt werden. Weitere Anstrengungen zur Reduktion der Stoffbelastungen sind daher unbedingt erforderlich, wie z.B.:

- Ausarbeitung und konsequente Umsetzung eines effizienten Pestizidreduktionsplans (in Vorbereitung)
- Verminderung der Gewässerbelastung durch Biozide aus Siedlungsgebieten
- Ausbau von Abwasserreinigungsanlagen zur weitergehenden Elimination von Mikroverunreinigungen (bereits eingeleitet)
- Anwendungsbeschränkungen bzw. -verbote für ökotoxikologisch kritische Stoffe
- Substitution und Entwicklung von umweltverträglicheren Chemikalien [13, 14]
- Förderung des Biolandbaus
- separate Behandlung von stofflich stark belasteten Abwässern
- optimale Verschreibungspraxis und sachgerechte Entsorgung von Medikamenten

Aufgrund von gesellschaftlichen Entwicklungen ist für die Zukunft von einer zunehmenden Verwendung von anthropogenen Substanzen auszugehen. Der verantwortungsvolle und nachhaltige Umgang mit diesen Stoffen sowie die frühzeitige Erkennung und Behebung von deren Gefahren in der Umwelt gewinnen deshalb stark an Bedeutung [15].

### VERDANKUNG

Die Autoren danken den Mitarbeitenden des AWA/Gewässer- und Bodenschutzlabors (GBL) *Daniel Muff, Daniel Schlüsself, Nadine Schiesser, Daniel Scheidegger* und *Nicole Ochsenbein, Adrian Wey* und *Dan Erb* für die Probenahmen und HPLC-MS/MS-Messungen der Wasserproben sowie *Rico Ryser* für die Erstellung der Übersichtskarte.

### BIBLIOGRAPHIE

- [1] Moschet, C. et al. (2014): How a complete pesticide screening changes the assessment of surface water quality. *ES&T* 48, 10, p. 5423–5432
- [2] Berset, J.-D. et al., (2002–2013): Pestizidemissionen aus Abwasserreinigungsanlagen, unveröffentlichte Daten
- [3] Hughes, S.R. et al. (2013): Global Synthesis and Critical Evaluation of Pharmaceutical Data Sets Collected from River Systems, *ES&T*, 47, p. 661–677

- [4] Stamm, Ch. et al. (2012): Ereignisbezogenes Pestizidmonitoring am Beispiel der Gürbe (Kanton Bern), *Aqua & Gas*, 4/12, p. 24–32
- [5] Ochsenbein, U. et al. (2012): Mikroverunreinigungen in Aaretalgewässern - ein Risiko?, *Aqua & Gas*, 11/12, p. 68–79
- [6] Fenner, K. et al. (2013): Evaluating Pesticide degradation in the Environment: Blind spots and emerging opportunities, *Science* 341, p. 752–758
- [7] Junghans, M. et al. (2013): Toxizität von Mischungen – aktuelle praxisorientierte Ansätze für die Beurteilung von Gewässerproben, *Aqua & Gas*, 5/13, p. 54–61
- [8] Götz, C.W. et al. (2010): Mikroverunreinigungen - Beurteilungskonzept für organische Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser. *Eawag und Oekotoxzentrum, Dübendorf*, p. 1–108
- [9] Wittmer, I. et al. (2013): Beurteilungskonzept für organische Mikroverunreinigungen aus diffusen Einträgen (Entwurf). *Eawag, Dübendorf*
- [10] Chèvre, N. et al. (2006): Pestizide in Schweizer Oberflächengewässern – Wirkungsbasierte Qualitätskriterien, *gwa*, 4/06, p. 297–307
- [11] Kümmerer, K. et al. (2014): Occurrence of the antidiabetic drug Metformin and its ultimate transformation product Guanylurea in several compartments of the aquatic cycle, *Environment International*, 70, p. 203–212
- [12] Wittmer, I. et al. (2014): Über 100 Pestizide in Fließgewässern – Programm NAWA Spez zeigt die hohe Pestizidbelastung der Schweizer Fließgewässer auf, *Aqua & Gas*, 3/14, p. 32–43
- [13] Kümmerer, K. (2001): *Pharmaceutical in the environment – sources, fate, effects and risks*, Springer Verlag, p. 1–245
- [14] [www.start-project.de/](http://www.start-project.de/) (2008): *Humanarzneimittelwirkstoffe – Handlungsmöglichkeiten zur Verringerung von Gewässerbelastungen. Eine Handreichung für die Praxis*, p. 1–51
- [15] Ebert, I. et al., UBA Berlin (2014): *Arzneimittel in der Umwelt – vermeiden, reduzieren, überwachen*, p. 1–23

## > SUITE DU RÉSUMÉ

nocives pour les organismes aquatiques dans les cours d'eau du Plateau. Cela est dû à la pollution par les pesticides. Dans les cours d'eau, où les eaux usées ne sont pas suffisamment diluées, la pollution engendrée par l'analgésique diclofénac représente également un risque permanent pour les poissons.

Les mesures ont également montré que les produits de transformation des pesticides étaient surtout ubiquitaires dans les cours d'eau du Plateau. Dans les lacs analysés, la somme des 18 produits de transformation mesurés domine largement par rapport aux 12 substances actives associées. En fonction des lacs du Plateau, la part des produits de transformation oscillait entre 75 et 98 pour cent. Selon l'OEaux, les cours d'eau ne doivent pas contenir de substances artificielles persistantes. Les produits de transformation font partie de cette catégorie.

Afin de protéger les organismes aquatiques des effets nocifs, des efforts supplémentaires pour réduire les charges polluantes sont absolument nécessaires – particulièrement dans le Plateau.

CONVEGNO

Palazzo  
dei Congressi  
Lugano  
13 marzo 2015  
[acqua360.ch](http://acqua360.ch)



ORGANIZZATO DA



SPONSOR PRINCIPALI

