



Pestiziduntersuchungen

inkl. Untersuchung von Glyphosat und AMPA

bei der Hauptmessstelle «Glatt vor Rhein» im
Jahr 2012

mit einem Vergleich zu den Resultaten der Untersuchungen im Jahr 2007

**AWEL Amt für
Abfall, Wasser, Energie und Luft
Abteilung Gewässerschutz**

Oberflächengewässerschutz

Dr. Jürg Sinniger
juerg.sinniger@bd.zh.ch

Dr. Pius Niederhauser
pius.niederhauser@bd.zh.ch

Zürich, März 2013, gedruckt am 4. Oktober 2013

Foto Titelseite: Hauptmessstelle «Glatt vor Rhein»

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen	2
Verzeichnis der Abkürzungen	3
Zusammenfassung.....	5
1 Einleitung	7
2 Methode	10
2.1 Probenahme	10
2.2 Analytik	11
2.2.1 Untersuchte Verbindungen	11
2.2.2 Analysemethoden.....	13
2.3 Auswertung der Daten.....	13
2.3.1 Glyphosat und AMPA.....	13
2.3.2 Einteilung der übrigen Pestizide und Abbauprodukte in vier Gruppen	13
2.3.3 Beurteilung der Wasserqualität nach Belastungsindex.....	14
3 Resultate.....	15
3.1 Die Konzentrationen der Pestizide und Abbauprodukte in den Wochenmischproben (ohne Glyphosat und AMPA)	15
3.1.1 Belastung der Wochenmischproben	15
3.1.2 Verteilung der Nachweise auf die einzelnen Verbindungen	17
3.2 Vergleich der Wochenmisch- mit den Monatsstichproben (ohne Glyphosat und AMPA)	20
3.3 Glyphosat und AMPA	22
3.4 Jahreszeitlicher Verlauf der Belastung.....	23
3.4.1 Konzentrationen	23
3.4.2 Frachten	25
4 Diskussion.....	28
4.1 Auswertung der Wochenmisch- und Monatsstichproben (ohne Glyphosat und AMPA).....	28
4.1.1 Belastung der Wochenmischproben	28
4.1.2 Nachgewiesene Verbindungen	29
4.1.3 Vergleich der Wochenmisch- mit den Monatsstichproben.....	32
4.1.4 Jahreszeitlicher Verlauf der Belastung.....	35
4.1.5 Frachten	35
4.2 Glyphosat und AMPA	35
5 Literatur.....	37

Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen

Abbildungen

- Abb. 1.1:** Die Hauptmessstelle «Glatt vor Rhein»
- Abb. 1.2:** Lage der Hauptmessstelle «Glatt vor Rhein»
- Abb. 2.1:** Schöpfautomat bei der Hauptmessstelle «Furtbach bei Würenlos»
- Abb. 2.2:** Einteilung der Verbindungen in vier Gruppen gemäss Häufigkeit ihres Nachweises und Höhe der gemessenen Konzentrationen
- Abb. 2.3:** Beurteilung der Wasserqualität der Untersuchungsstelle mittels des Belastungsindex
- Abb. 3.1:** Streuung der Anzahl Nachweise oberhalb der Bestimmungsgrenze, der Anzahl Nachweise oberhalb des Anforderungswerts der Gewässerschutzverordnung und der Summe der Konzentrationen der untersuchten Verbindungen in den Wochenmischproben
- Abb. 3.2:** Anteil der Wochenmischproben (in Prozent), in denen eine bestimmte Verbindung in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze und oberhalb des Anforderungswerts der Gewässerschutzverordnung gefunden wurde
- Abb. 3.3:** Durchschnittliche Konzentrationen der Verbindungen in den Wochenmischproben, in denen sie in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden wurden
- Abb. 3.4:** Variation der Konzentrationen von Glyphosat und AMPA in den Wochenmischproben
- Abb. 3.5:** Summe der Konzentrationen der untersuchten Verbindungen (ohne Glyphosat und AMPA) in den Wochenmisch- und Monatsstichproben
- Abb. 3.6:** Konzentrationen von Glyphosat und AMPA in den Wochenmisch- und Monatsstichproben der Kampagne 2012
- Abb. 3.7:** Frachten (ohne Glyphosat und AMPA)
- Abb. 3.8:** Variation der Frachten (ohne Glyphosat und AMPA)
- Abb. 3.9:** Frachten an Glyphosat und AMPA
- Abb. 4.1:** Durchschnittliche Anzahl Nachweise oberhalb der Bestimmungsgrenze und des Anforderungswerts der Gewässerschutzverordnung in den Wochenmischproben
- Abb. 4.2:** Beurteilung der Wasserqualität der Glatt in den Jahren 2007 und 2012 mittels Belastungsindex
- Abb. 4.3:** Konzentrationen von Terbutylazin und Metolachlor in den Wochenmischproben 2012, in denen beide Verbindungen nachgewiesen werden konnten
- Abb. 4.4:** Durchschnittliche Anzahl Nachweise oberhalb Bestimmungsgrenze und Anforderungswert der Gewässerschutzverordnung sowie durchschnittliche Konzentration an Pestiziden und Abbauprodukten in den Wochenmisch- und Monatsstichproben der beiden Kampagnen 2007 und 2012 an der Hauptmessstelle «Glatt vor Rhein»
- Abb. 4.5:** Vergleich der Wochenmisch- mit den Monatsstichproben
- Abb. 4.6:** Vergleich der Anzahl Verbindungen in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze, der Anzahl Höchstwerte oberhalb des Anforderungswerts der Gewässerschutzverordnung und der Anzahl Verbindungen, die den höchsten Wert in einer Wochenmisch- resp. Monatsstichprobe zeigten

Tabellen

- Tab. 1.1:** Mittlere Abflüsse der Glatt sowie Charakteristika ihres Einzugsgebiets
- Tab. 2.1:** Untersuchungsperioden und Anzahl Proben von jedem Probenotyp sowie beteiligte Labors
- Tab. 2.2:** Übersicht über die 46 Verbindungen, auf die die Proben der Messkampagne 2012 vom Labor Veritas und vom Gewässerschutzlabor des AWEL untersucht wurden

- Tab. 3.1:** Durchschnittliche Anzahl Nachweise oberhalb der Bestimmungsgrenze und des Anforderungswerts der Gewässerschutzverordnung sowie durchschnittliche Summe der Konzentrationen an Pestiziden und Abbauprodukten in den Wochenmischproben
- Tab. 3.2:** Anzahl Verbindungen, die in den Wochenmischproben mindestens einmal oberhalb der Bestimmungsgrenze oder oberhalb des Anforderungswerts der Gewässerschutzverordnung nachgewiesen wurden
- Tab. 3.3:** Durchschnittliche Anzahl Nachweise oberhalb Bestimmungsgrenze und Anforderungswert der Gewässerschutzverordnung sowie durchschnittliche Konzentration an Pestiziden und Abbauprodukten in den Wochenmisch- und Monatsstichproben
- Tab. 3.4:** Höchste Konzentrationen, die für jede Verbindung in den Wochenmisch- und Monatsstichproben in der Glatt gemessen wurden (ohne Glyphosat und AMPA)
- Tab. 3.5:** Durchschnitts- und Maximalkonzentrationen von Glyphosat und AMPA in den Wochenmisch- und Monatsstichproben der Messkampagne 2012
- Tab. 4.1:** Einteilung der Pestizide und Abbauprodukte in Gruppen, je nach Häufigkeit ihrer Nachweise in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze und der durchschnittlichen Konzentration in den Wochenmischproben, in denen sie nachgewiesen wurden

Verzeichnis der Abkürzungen

2,6-Dichlorbenz. 2,6-Dichlorbenzamid

A	Abbauprodukt
Abb.	Abbildung
ACW	Forschungsanstalt Agroscope Changins-Wädenswil
AMPA	Aminomethylphosphonsäure (Hauptmetabolit von Glyphosat im Boden)
AQK	Akutes Qualitätskriterium
AWEL	Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft
AF GSchV	Anforderungswert der Gewässerschutzverordnung (0.1 µg/l)
BG	Bestimmungsgrenze
CQK	Chronisches Qualitätskriterium
Dez.	Dezember
F	Fungizid
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
GSchV	Gewässerschutzverordnung vom 28. Oktober 1998
H	Herbizid
I	Insektizid
Jan.	Januar
Kap.	Kapitel
LAWA	Deutsche Länderarbeitsgemeinschaft Wasser
LC-MS	Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie
LC-MS/MS	Flüssigchromatographie-Tandem-Massenspektrometrie
mittl.	mittlerer
Mrz.	März
MSP	Monatsstichprobe
MüM	Meter über Meer
Nov.	November

Okt.	Oktober
Phenoxykarbons.	Phenoxykarbonsäure
R	Repellent
resp.	respektive
s.	siehe
Sept.	September
Tab.	Tabelle
WMP	Wochenmischprobe
Wo.	Woche
z.B.	zum Beispiel
z.H.	zu Handen
z.T.	zum Teil
ZV LAWA	Zielvorgabe Deutsche Länderarbeitsgemeinschaft Wasser für das Schutzgut «Aquatische Lebensgemeinschaften»

Zusammenfassung

Für die Pestiziduntersuchungen 2012 wurden bei der Hauptmessstelle «Glatt vor Rhein» zwischen März und Oktober Wochenmisch- und Monatsstichproben erhoben und im Labor auf 44 Pestizide und vier Abbauprodukte untersucht, darunter auch Glyphosat und sein Abbauprodukt AMPA. Nach 2007 war dies die zweite Messkampagne an dieser Stelle. Glyphosat und AMPA werden im Folgenden gesondert betrachtet, weil sie erstens nur im Jahr 2012 untersucht und zweitens viel häufiger und in viel höheren Konzentrationen als alle anderen Verbindungen gefunden wurden.

Von den 46 Verbindungen, die ohne Glyphosat und AMPA verbleiben, konnten in der durchschnittlichen Wochenmischprobe der Kampagne 2012 rund 13 Verbindungen in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden. Im Schnitt lag in jeder zweiten Wochenmischprobe eine Verbindung in einer Konzentration oberhalb des Anforderungswerts der Gewässerschutzverordnung von 0.1 µg/l vor. Maximal wurden in einer einzelnen Wochenmischprobe 20 resp. drei Verbindungen in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze resp. oberhalb des Anforderungswerts gefunden. Die durchschnittliche Summe der Konzentrationen an Pestiziden und Abbauprodukten in den Wochenmischproben betrug 0.43 µg/l, wobei mit 1.03 µg/l die höchste Summe in einer einzelnen Wochenmischprobe erreicht wurde. Die mittlere wöchentliche Fracht betrug 1.9 kg. Insgesamt 59 Prozent der Verbindungen konnten in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze und elf Prozent in einer Konzentration oberhalb des Anforderungswerts nachgewiesen werden.

Ein Vergleich dieser Werte mit den Resultaten der Kampagne 2007 lässt darauf schliessen, dass die Glatt im Jahr 2012 weniger belastet war. Zwar waren im Jahr 2012 in der durchschnittlichen Wochenmischprobe mehr Verbindungen in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze nachweisbar als im Jahr 2007. Auch die maximale Zahl an nachgewiesenen Verbindungen in einer einzelnen Wochenmischprobe war im Jahr 2012 höher. Weiter fällt auf, dass im Jahr 2012 mehr Verbindungen in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden wurden als 2007. Diese Zunahmen deuten aber nicht auf eine höhere Belastung der Glatt im Jahr 2012, da sich die beiden Kampagnen in ihrem Analyseprogramm unterschieden. Erstens gab es Unterschiede in der Liste der untersuchten Verbindungen, und zweitens waren die Bestimmungsgrenzen von zwölf Verbindungen im Jahr 2012 tiefer als 2007.

Alle anderen Werte weisen darauf hin, dass die Glatt im Jahr 2007 stärker belastet war als 2012. So ergibt z.B. die Anzahl Verbindungen, die in der durchschnittlichen Wochenmischprobe in einer Konzentration oberhalb des Anforderungswerts vorlagen, für das Jahr 2012 eine «gute» und für das Jahr 2007 eine «unbefriedigende» Wasserqualität der Glatt. Was die maximale Anzahl Verbindungen betrifft, die in einer einzelnen Wochenmischprobe in einer Konzentration oberhalb des Anforderungswerts nachgewiesen werden konnten, so war auch diese Zahl im Jahr 2007 höher. Die Werte für die durchschnittliche Summe der Konzentrationen, maximalen Konzentrationen und Frachten waren im Jahr 2007 ebenfalls höher als 2012.

Das bisher Gesagte lässt den Schluss zu, dass in den einzelnen Proben der Kampagne 2012 zwar mehr Verbindungen nachgewiesen werden konnten, diese aber in tieferen Konzentrationen vorlagen. Vor allem DEET und Mecoprop wurden im Jahr 2012 in wesentlich tieferen Konzentrationen gemessen als 2007.

Die Konzentrationen von Glyphosat und AMPA lagen im Untersuchungszeitraum von März bis Oktober 2012 in sämtlichen Wochenmisch- und Monatsstichproben oberhalb des Anforderungswerts der Gewässerschutzverordnung, wobei die Konzentration von Glyphosat in den Wochenmischproben bis zu 4.7 µg/l stieg. In den 34 Wochen der Untersuchungsperiode beförderte die Glatt insgesamt 197 kg Glyphosat und 355 kg AMPA in den Rhein.

Die Wochenmischproben ergaben insgesamt ein umfassenderes Bild der Belastung der Glatt als die Monatsstichproben. Der Hauptgrund liegt darin, dass kurzzeitig auftretende Pestizide oder Konzentrationsspitzen mit den Monatsstichproben nur zufällig erfasst werden, während sie in den Wochenmischproben immer zum Gesamtbild beitragen. Zudem steht der kleinen Anzahl Monatsstichproben eine viel grössere Anzahl Wochenmischproben gegenüber.

Der Verlauf der Pestizidbelastung zeigte auch im Jahr 2012 die typische Hügelform mit tieferen Konzentrationen zu Beginn des Frühlings und im Herbst sowie höheren Konzentrationen zwischen Mitte Frühling und Ende Sommer. Dieses Bild wieder spiegelt die Applikationsperioden der Pflanzenschutzmittel in der Landwirtschaft, öffentlichen Anlagen und privaten Gärten.

1 Einleitung

Ziel der Pestiziduntersuchungen 2012 an der Hauptmessstelle¹ «Glatt vor Rhein» (Abb. 1.1) war es, mit Hilfe von Wochenmischproben herauszufinden, in welchem Ausmass die Glatt mit Pestiziden² und Abbauprodukten belastet ist, welche Stoffe hauptsächlich verantwortlich sind für die Belastung und wie sich ihre Konzentrationen im Verlauf eines Jahres verändern. Zudem wurden an dieser Stelle Monatsstichproben erhoben, um zu überprüfen, ob die beiden Probentypen ein vergleichbares Bild der Belastung eines Fließgewässers vermitteln.³ Diese Untersuchungen setzten damit die Messkampagnen 2007 bis 2011 fort, die an den Hauptmessstellen «Furtbach bei Würenlos», «Aabach bei Mönchaltorf», «Jonen nach ARA Zwillikon», «Reppisch bei Dietikon» und «Töss bei Freienstein» [2-6] durchgeführt wurden. Es handelte sich nach 2007 um die zweite Kampagne, die an der Glatt stattfand [2].



Abb. 1.1: Die Hauptmessstelle «Glatt vor Rhein»

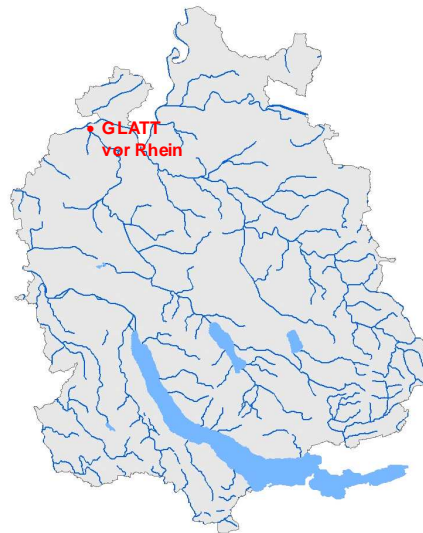
Die Pestiziduntersuchungen an den Hauptmessstellen ergänzen die systematische Untersuchung der Fließgewässer mit monatlichen Stichproben, die im Kanton Zürich seit 1999 erfolgt. Da die Stichproben schon früh zeigten, dass einzelne Fließgewässer regelmässig Pestizidkonzentrationen aufweisen, die für aquatische Lebewesen schädlich sein können [7, 8], begann man im Jahr 2007, ausgewählte Flüsse und Bäche nicht nur durch Stichproben, sondern auch mittels Wochenmischproben zu untersuchen. Mischproben haben gegenüber Stichproben den Vorteil, dass sie Pestizide, die nur kurzfristig auftreten, oder Konzentrationsspitzen von Pestiziden immer miterfassen.

¹ Zurzeit werden im Kanton Zürich 16 Hauptmessstellen betrieben, die der Überwachung der wichtigsten Fließgewässer dienen. Bis Ende 2011 waren es 17. Ab Januar 2012 wurde die Hauptmessstelle «Sihl bei Hütten» aufgehoben, da das Wasser der Sihl an dieser Stelle seit vielen Jahren eine gute bis sehr gute Qualität aufwies. Da sich in unmittelbarer Nähe der Hauptmessstellen jeweils Stationen für die Messung des Abflusses befinden, ist es möglich, den Verlauf der Pestizidkonzentrationen gegen den Abfluss aufzutragen oder Frachten zu berechnen. [1]

² Pestizide sind Stoffe, die zur Bekämpfung oder Abwehr unerwünschter Organismen verwendet werden. Die Produkte, in denen sie zum Einsatz kommen, nennt man je nach Verwendungszweck und -ort Pflanzenschutzmittel oder Biozidprodukte. Sind die Pestizide erst einmal in die Umwelt ausgebracht, finden viele von ihnen den Weg ins Wasser, wo sie oder ihre Abbauprodukte die aquatische Umwelt schädigen und unser Trinkwasser gefährden können.

³ Bei Stichproben besteht die Gefahr, dass kurzzeitig auftretende Pestizide oder Konzentrationsspitzen verpasst werden. Bei den kontinuierlich gesammelten Mischproben hingegen tragen alle Pestizidstöße zum Gesamtbild bei. Es ist daher zu erwarten, dass Wochenmischproben eine umfassendere Beurteilung der Belastung eines Fließgewässers ermöglichen als Monatsstichproben. Weil Monatsstichproben aber schnell, unkompliziert und ohne fest installierte Apparaturen erhoben werden können, wird die Wasserqualität von Fließgewässern oft mit ihrer Hilfe überwacht. Die Messkampagnen an den Hauptmessstellen bieten eine gute Gelegenheit, die Aussagekraft von Monatsstich- und Wochenmischproben miteinander zu vergleichen.

Abbildung 1.2 zeigt die Lage der Hauptmessstelle «Glatt vor Rhein» und gibt ihre Messstellen-Nummer, ihre Landeskoordinaten, ihre Höhe über Meer und die Grösse ihres Einzugsgebiets an. Tabelle 1.1 listet die mittleren Abflüsse auf, die an dieser Stelle in den Jahren 2007 und 2012 und während den Untersuchungsperioden [9] gemessen wurden. Ferner ist angegeben, welchen Anteil der Wald, die Siedlung und die Landwirtschaft im Einzugsgebiet haben, und wie hoch der Anteil des gereinigten Abwassers in der Glatt vor ihrer Mündung in den Rhein ist [10].



Messstelle Nr. 907/112
Glatt vor Rhein
(678'040 / 269'711)
339 MüM
Einzugsgebiet: 419 km²

Abb. 1.2: Lage der Hauptmessstelle «Glatt vor Rhein»

Gewässer		mittl. Abfluss [m ³ /s]		Charakteristik Einzugsgebiet			
		2007	2012	Wald	Siedlung	Landwirtschaft	Anteil Abwasser
Glatt	Jan. bis Dez.	7.53	9.35	24 %	26 %	45 %	20 %
	Mrz. bis Okt.	7.97	7.93				

Tab. 1.1: Mittlere Abflüsse der Glatt sowie Charakteristika ihres Einzugsgebiets

Für die Untersuchung wurden der Glatt mit Hilfe eines Schöpfautomaten vom Frühjahr bis zum Herbst Tagesmischproben entnommen, die man jeweils am Ende einer Woche zu einer Wochenmischprobe vereinte. Zusätzlich wurden bei der Hauptmessstelle «Glatt vor Rhein» noch jeden Monat Stichproben genommen. Im Labor analysierte man die Proben anschliessend auf eine Reihe von Pestiziden und einige ihrer Abbauprodukte. Als wichtige Ergänzung zu den früheren Untersuchungen standen in dieser Kampagne das Glyphosat⁴ und sein Abbauprodukt AMPA⁵ auf der Liste der Verbindungen, auf die hin die Proben untersucht wurden. Der vorliegende Bericht wertet die Daten aus, die im Rahmen dieser Untersuchungen gewonnen wurden. Dabei stehen folgende Fragen im Vordergrund:

⁴ Glyphosat ist ein nicht-selektives Herbizid, das gegen ein breites Spektrum von Unkräutern und Ungräsern wirkt. Es wird in zahlreichen Produkten in der Landwirtschaft eingesetzt, kommt aber auch in der Vegetationskontrolle entlang von Bahnen und Nationalstrassen sowie im privaten Bereich zur Anwendung. Glyphosat ist der Pflanzenschutzmittel-Wirkstoff, der zurzeit in der Schweiz in den grössten Mengen ausgebracht wird. [11]

⁵ AMPA (Aminomethylphosphonsäure) ist ein Abbauprodukt des Glyphosats, das im Boden gebildet wird. Es ist aber nicht nur Hauptmetabolit von Glyphosat im Boden, sondern auch Abbauprodukt diverser Komplexbildner, die z.B. in Reinigungsmitteln eingesetzt werden [11].

- Wie ist die allgemeine Belastungssituation zu beurteilen, und welche Verbindungen sind hauptsächlich verantwortlich für die Belastung? Wie gross ist die Belastung durch Glyphosat und AMPA?
- Wie unterscheiden sich die Resultate der beiden Kampagnen aus den Jahren 2007 und 2012?
- Vermitteln Wochenmisch- und Monatsstichproben ein vergleichbares Bild der Belastung?
- Wie sieht der jahreszeitliche Verlauf der Belastung mit Pestiziden aus?
- Welches Bild der Belastung ergibt die Auswertung der Daten, wenn der Anforderungswert der Gewässerschutzverordnung als Richtschnur genommen wird?

2 Methode

2.1 Probenahme

Wie alle Hauptmessstellen ist auch diejenige der Glatt vor ihrer Mündung in den Rhein mit einem Schöpfautomaten (Abb. 2.1) ausgerüstet. Für die Messkampagnen 2007 und 2012 entnahm er der Glatt abflussproportionale Tagesmischproben, die jeweils am Ende einer Woche zu einer Wochenmischprobe vereint wurden. Im Auftrag des AWEL sammelte das Labor Veritas in Zürich die Proben wöchentlich ein und analysierte sie. Einmal im Monat wurde der Glatt noch eine Stichprobe aus der «fliessenden Welle» entnommen, im Jahr 2007 vom Labor Veritas und im Jahr 2012 vom Gewässerschutzlabor des AWEL. Diese Monatsstichproben wurden jeweils von demjenigen Labor untersucht, das sie genommen hatte. Teile der Wochenmisch- und Monatsstichproben der Kampagne 2012 wurden noch an die Forschungsanstalt Agroscope Changins-Wädenswil ACW geschickt, wo sie auf die beiden Verbindungen Glyphosat und AMPA analysiert wurden.



Abb. 2.1: Schöpfautomat bei der Hauptmessstelle «Furtbach bei Würenlos»

Tabelle 2.1 zeigt, von wann bis wann die Untersuchungsperioden in den Jahren 2007 und 2012 dauerten, wie viele Wochenmisch- und Monatsstichproben die jeweiligen Messreihen umfassten und welches Labor die Proben genommen und analysiert hat.

		2007		2012	
		Veritas	Veritas	AWEL	ACW [†]
Wochenmischproben	Untersuchungsperiode	14. Mai (Wo. 20) bis 4. Nov. (Wo. 44)	5. März (Wo. 10) 30. Sept. (Wo. 39)	-	5. März (Wo. 10) 4. Nov. (Wo. 44)
	Anzahl	24 ⁺	29 [‡]		34 [*]
Monatsstichproben	Untersuchungsperiode	23. April (Wo. 17) bis 29. Okt. (Wo. 44)	-	21. März (Wo. 12) 17. Okt. (Wo. 42)	21. März (Wo. 12) 17. Okt. (Wo. 42)
	Anzahl	7		8	8

⁺ Der Datensatz der Wochenmischprobe vom 29. Oktober 2007 (Wo. 44) ist unvollständig und wird deshalb für diesen Bericht nicht berücksichtigt. Dadurch ergeben sich z.T. Differenzen zu den Resultaten, die in den früheren Berichten publiziert wurden, da für sie der Datensatz der Woche 44 in die Auswertung miteinbezogen wurde [2, 4].

[‡] In der Woche vom 19. März 2012 (Wo. 12) wurde keine Wochenmischprobe gesammelt.

^{*} In der Woche vom 8. Oktober 2012 (Wo. 41) wurde keine Wochenmischprobe gesammelt.

[†] Analyse von Glyphosat und AMPA

Tab. 2.1: Untersuchungsperioden und Anzahl Proben von jedem Probenotyp sowie beteiligte Labors

2.2 Analytik

2.2.1 Untersuchte Verbindungen

Die Wochenmischproben der Messkampagne 2012 wurden vom Labor Veritas analysiert, die Monatsstichproben vom Gewässerschutzlabor des AWEL. Die Parameterliste des Gewässerschutzlabors umfasste einige Verbindungen mehr als diejenige des Labor Veritas. In diesem Bericht werden aber nur die 46 Verbindungen berücksichtigt, die von beiden Labors untersucht wurden. Die Verbindungen teilen sich folgendermassen auf die verschiedenen Wirkstoffgruppen auf:

- 32 Herbizide;
- 4 Insektizide;
- 5 Fungizide;
- 1 Algizid;
- 1 Repellent;
- 3 Abbauprodukte.

Im Vergleich zu der Kampagne des Jahres 2007 wurden sechs Verbindungen nicht mehr analysiert: 2,4,5-T; 2,4-DB; Ametryn; Bromacil; Dichlorprop; Prometryn. Neu sind auf der Liste der untersuchten Verbindungen drei Pestizide dazugekommen: Azoxystrobin, Napropamid und Propyzamid. Tabelle 2.2 listet die vom Labor Veritas untersuchten Verbindungen in alphabetischer Reihenfolge auf. Zu jeder Verbindung sind neben dem Namen folgende Informationen gegeben:

- Substanzklasse, Wirkstoffgruppe, Einsatzgebiet;
- Bestimmungsgrenze;
- Anforderungswert der eidgenössischen Gewässerschutzverordnung⁶:
0,1 µg/l je Einzelstoff⁷.
- Chronisches resp. Akutes Qualitätskriterium gemäss Chèvre⁸;
- Zielvorgabe LAWA⁹ für das Schutzgut «aquatische Lebensgemeinschaft»¹⁰;
- Nachweismethode.

Zu beachten ist, dass für 13 Verbindungen im Jahr 2012 eine andere Bestimmungsgrenze galt als im Jahr 2007. Diese Verbindungen sind in der Tabelle 2.2 mit einem oder zwei Sternchen gekennzeichnet.

⁶ Gewässerschutzverordnung (GSchV) vom 28. Oktober 1998 (SR 814.201)

⁷ Dieser Wert gilt für organische Pestizide (Biozidprodukte und Pflanzenschutzmittel), wobei andere Werte auf Grund von Einzelstoffbeurteilungen im Rahmen eines Zulassungsverfahrens vorbehalten bleiben. Er ist eine Anforderung an die Wasserqualität oberirdischer Gewässer (Anh. 2 Ziff. 12 Abs. 5 GSchV) und an Grundwasser, das als Trinkwasser genutzt wird oder dafür vorgesehen ist (Anh. 2 Ziff. 22 Abs. 2 GSchV). Für oberirdische Gewässer gilt dieser Wert bei jeder Wasserführung nach weitgehender Durchmischung des eingeleiteten Abwassers im Gewässer; besondere natürliche Verhältnisse wie Wasserzufluss aus Mooren, seltene Hochwasserspitzen oder seltene Niederwasserereignisse bleiben vorbehalten.

⁸ Der Anforderungswert der GSchV, der gleichermassen für alle organischen Pestizide gilt, ist unbefriedigend, da er die unterschiedliche Wirkung der verschiedenen Pestizide auf die Vielfalt der Organismen im Wasser nicht berücksichtigt. Deshalb wurde ein Konzept zur wirkungsbasierten Beurteilung von Pestiziden erarbeitet. Für Wirkstoffe, über die genügend Literaturdaten vorlagen, konnten Werte für die chronische (CQK) und akute Toxizität (AQK) festgelegt werden. Aufgrund fehlender Unterlagen liegen aber bei weitem noch nicht für alle Pestizide solche stoffspezifischen Qualitätskriterien vor. [12]

⁹ Die Deutsche Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) ist ein Arbeitsgremium der Umweltministerkonferenz der Bundesrepublik Deutschland und besteht mittlerweile seit 50 Jahren.

¹⁰ Die LAWA gibt für insgesamt 38 gewässerrelevante Pestizide Konzentrationen an, die nicht überschritten werden sollten. Für den Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaften wird je nach Pestizid auf der Grundlage von Tests zur Ermittlung der Giftigkeit jene Konzentration berechnet, bei der keine nachteiligen Auswirkungen zu erwarten sind. Für den Schutz des Trinkwassers wurde der Trinkwassergrenzwert von 0.1 µg/l herangezogen. Oft liegen die Ziele für den Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaften weit unter dem Trinkwassergrenzwert oder sogar unter der analytischen Bestimmungsgrenze. Das zeigt, wie empfindlich aquatische Ökosysteme auf Pestizide reagieren können.

Verbindung	Substanzklasse	Wirkstoffgruppe	Einsatzgebiet	Bestimmungsgrenze	AF GSchV	CQK	AQK	ZV LAWA	Nachweismethode
				[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	
2,4-D*	Phenoxykarbons.	H	Mais, Getreide	0.01	0.1			2	LC-MS
2,6-Dichlorbenz.			Abbauprodukt von Dichlobenil	0.01	0.1				GC-MS
Alachlor	Chloracetanilid	H	Mais, Soja	0.01	0.1	0.56	8.4		GC-MS
Atrazin	Triazin	H	Mais	0.01	0.1	1.8	15		GC-MS
Azoxystrobin	Strobilurin	F	Getreide, Raps, Kartoffeln, Bohnen	0.01	0.1				LC-MS
Bentazon	Phenoxykarbons.	H	Mais, Wiesen, Kartoffeln, Erbsen, Soja	0.02	0.1			70	LC-MS
Cyanazin	Triazin	H	Erbsen	0.01	0.1	0.57	4.7		GC-MS
Cypermethrin	Pyrethroid	H	Raps	0.01	0.1				GC-MS
DEET	Diethyltoluamid	R	gegen Stechmücken (Repellent)	0.01	0.1				GC-MS
Desethylatrazin	Triazin		Abbauprodukt von Atrazin	0.01	0.1				GC-MS
Desisopropylatrazin	Triazin		Abbauprodukt von Atrazin	0.01	0.1				GC-MS
Diazinon*	Organophosphat	I	Obst, Gemüse	0.01	0.1	0.0027	0.14		GC-MS
Dichlobenil	Nitrilherbizid	H	Unkräuter, Ungräser	0.01	0.1				GC-MS
Dimethachlor	Chloracetanilid	H	Winterraps	0.01	0.1				GC-MS
Dimethenamid	Chloracetanilid	H	Mais, Soja, Sonnenblumen, Bohnen	0.01	0.1	0.11	1.6		GC-MS
Dimethoat	Organophosphat	I	gegen Insekten und Spinnmilben	0.01	0.1	0.026	1.38	0.2	GC-MS
Diuron*	Phenylharnstoff	H	Obst, Reben, Spargel, Baumaterialien	0.01	0.1	0.15	1.3	0.05	LC-MS
Ethofumesat	Sulfonat	H	Zuckerrüben	0.01	0.1				GC-MS
Fluroxypyr	Phenoxykarbons.	H	Getreide	0.02	0.1				LC-MS
Hexazinon*	Triazon	H	Totalherbizid	0.01	0.1			0.07	GC-MS
Irgarol 1051	Methylthiotriazin	A	Antifouling-Anstriche	0.01	0.1				GC-MS
Isoproturon*	Phenylharnstoff	H	Getreide	0.01	0.1	0.27	2.2	0.3	LC-MS
Linuron*	Phenylharnstoff	H	Mais, Kartoffeln, Bohnen, Soja	0.01	0.1	0.32	2.6	0.3	LC-MS
MCPA*	Phenoxykarbons.	H	Wiesen, Getreide	0.01	0.1			2	LC-MS
MCPB*	Phenoxykarbons.	H	Wiesen, Kartoffeln, Getreide	0.01	0.1				LC-MS
Mecoprop*	Phenoxykarbons.	H	Getreide, Rasen, Flachdächer	0.01	0.1			50	LC-MS
Metaxyl	Acylanilid	F	Kartoffeln, Hopfen	0.01	0.1				LC-MS
Metamitron	Triazin	H	Zuckerrüben	0.02	0.1				LC-MS
Metazachlor	Chloracetanilid	H	Raps, Kohl	0.01	0.1	0.13	1.9	0.4	GC-MS
Metobromuron*	Phenylharnstoff	H	Feldsalat, Kartoffeln	0.01	0.1				GC-MS
Metolachlor	Chloracetanilid	H	Mais, Soja, Sonnenblumen, Bohnen	0.01	0.1	0.3	4.4	0.2	GC-MS
Metoxuron	Phenylharnstoff	H	Wintergetreide	0.01	0.1	1.9	16		LC-MS
Monolinuron*	Phenylharnstoff	H	Kartoffeln, Bohnen, Soja,	0.01	0.1				LC-MS
Napropamid	Amid	H	Raps	0.01	0.1				LC-MS
Oxadixyl	Acylanilid	F	Reben, Kartoffeln, Tabak	0.01	0.1				GC-MS
Penconazol	Triazol	F	Reben, Kernobst	0.01	0.1				GC-MS
Permethrin	Pyrethroid	I	Mais, Kartoffeln, Raps, Gemüse	0.01	0.1				GC-MS
Pirimicarb	Carbamat	I	Blattläuse	0.01	0.1				GC-MS
Propachlor	Chloracetanilid	H	Kohl, Raps, Lauch, Fenchel, Radis.	0.01	0.1	0.09	1.4		GC-MS
Propazin	Triazin	H	Totalherbizid (in Kombination)	0.01	0.1				GC-MS
Propiconazol**	Triazol	F	gegen Gelbrost, Braunrost, Mehltau	0.02	0.1				LC-MS
Propyzamid	Amid	H	Raps	0.01	0.1				LC-MS
Simazin	Triazin	H	Kernobst, Gemüse, Beeren, Mais	0.01	0.1	2.8	23	0.1	GC-MS
Terbutylazin	Triazin	H	Mais, Kartoffeln	0.01	0.1	0.38	3.1	0.5	GC-MS
Terbutryn	Triazin	H	Mais, Kartoffeln, Wintergetreide	0.01	0.1	0.17	1.4		GC-MS
Triclopyr*	Phenoxykarbons.	H	Wiesen, Nichtkulturland	0.01	0.1				LC-MS

A: Algizid; F: Fungizid; H: Herbizid; I: Insektizid; R: Repellent. **AF GSchV**: Anforderungswert der eidg. Gewässerschutzverordnung; **CQK**, **AQK**: Chronisches resp. akutes Qualitätskriterium; **ZV LAWA**: Zielvorgabe Deutsche Länderarbeitsgemeinschaft Wasser für das Schutzgut «Aquatiscche Lebensgemeinschaften». * Bestimmungsgrenze im Jahr 2007: 0.02 µg/l; ** Bestimmungsgrenze im Jahr 2007: 0.01 µg/l.

Tab. 2.2: Übersicht über die 46 Verbindungen, auf die die Proben der Messkampagne 2012 vom Labor Veritas und vom Gewässerschutzlabor des AWEL untersucht wurden

Neben diesen Verbindungen wurden die Wochenmisch- und Monatsstichproben der Messkampagne 2012 auch noch auf das Herbizid Glyphosat und sein Abbauprodukt AMPA hin untersucht. Diese Analysen wurden vom Labor der ACW durchgeführt.

2.2.2 Analysemethoden

Um die verschiedenen Verbindungen (ausser Glyphosat und AMPA) mit ihren unterschiedlichen chemisch-physikalischen Eigenschaften zu erfassen, erfolgte die Anreicherung der Proben mittels Festphasenextraktion einmal im neutralen und einmal im sauren Millieu. Zur anschliessenden Bestimmung der Konzentrationen der Verbindungen in den Extrakten wurden die Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) und die Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie (LC-MS) eingesetzt. Zur Qualitätssicherung wurden auch Wochenmischproben vom Gewässerschutzlabor des AWEL untersucht.

Für die Analyse von Glyphosat und AMPA kam eine Methode zur Anwendung, die an der ACW entwickelt wurde. Sie basiert auf der Flüssigchromatographie-Tandem-Massenspektrometrie (LC-MS/MS), die dank einer einfachen on-line Anreicherung Nachweisgrenzen im Bereich von wenigen Nanogramm pro Liter erreicht. [11]

2.3 Auswertung der Daten

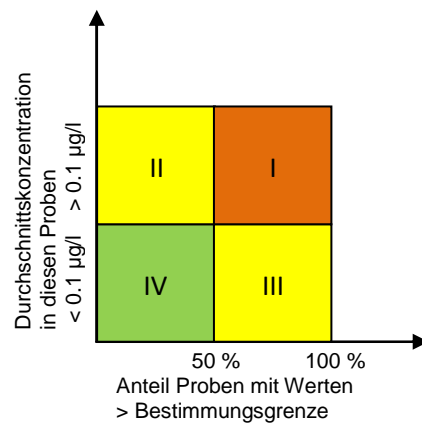
2.3.1 Glyphosat und AMPA

Da Glyphosat und AMPA in sehr viel höheren Konzentrationen vorlagen als die anderen Pestizide und Abbauprodukte, und da in diesem Bericht die Resultate der Kampagne 2012 mit den Resultaten der Kampagne 2007 verglichen werden sollen, werden diese beiden Verbindungen getrennt von den anderen betrachtet.

2.3.2 Einteilung der übrigen Pestizide und Abbauprodukte in vier Gruppen

Die nachgewiesenen Verbindungen können je nachdem, wie häufig und in welchen Konzentrationen sie auftreten, in vier Gruppen eingeteilt werden. In diesem Bericht sind die Kriterien für die Gruppeneinteilung, ob eine Verbindung in mehr als der Hälfte der Wochenmischproben in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden kann oder nicht, und ob die Durchschnittskonzentration in den Proben, in denen sie nachgewiesen wird, unterhalb oder oberhalb des Anforderungswerts der Gewässerschutzverordnung liegt (*Abb. 2.2*). Wird zum Beispiel eine Verbindung in den Wochenmischproben eines Gewässers in weniger als 50 Prozent der Proben nachgewiesen, wobei in diesen Proben die Durchschnittskonzentration oberhalb des Anforderungswerts der Gewässerschutzverordnung liegt, so gehört diese Verbindung zur Gruppe II.

Abb. 2.2: Einteilung der Verbindungen in vier Gruppen gemäss Häufigkeit ihres Nachweises und Höhe der gemessenen Konzentrationen



2.3.3 Beurteilung der Wasserqualität nach Belastungsindex

Um von den einzelnen Analyseresultaten der Wasserproben zu einer Gesamtbeurteilung der Wasserqualität eines Fliessgewässers zu gelangen, kommt im vorliegenden Bericht die Berechnung des sogenannten Belastungsindex zur Anwendung. Diese Methode stützt sich auf die Bestimmung der Gewässerschutzverordnung, dass die Pestizidkonzentrationen 0.1 µg/l je Einzelstoff nicht überschreiten dürfen. Dieser Wert wurde im Hinblick auf den Schutz des Trinkwassers festgelegt. Um den Belastungsindex für eine Messstelle zu berechnen, dividiert man die Anzahl der Werte grösser oder gleich 0.1 µg/l, die in den Proben dieser Stelle gemessen wurden, durch die Anzahl der Proben. Der Index entspricht also der Anzahl Verbindungen, die in einer durchschnittlichen Probe einer Stelle in einer Konzentration oberhalb des Anforderungswerts der Gewässerschutzverordnung (AF GSchV) vorliegen. Das Wasser an dieser Stelle kann dann gemäss folgendem Schema einer von fünf Qualitätsklassen zugeordnet werden (Abb. 2.3):

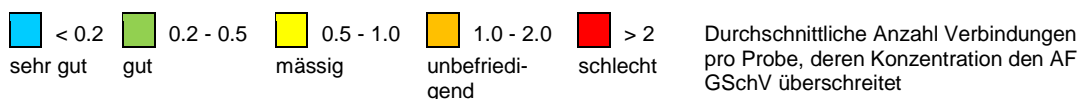


Abb. 2.3: Beurteilung der Wasserqualität der Untersuchungsstelle mittels des Belastungsindex

3 Resultate

3.1 Die Konzentrationen der Pestizide und Abbauprodukte in den Wochenmischproben (ohne Glyphosat und AMPA)

3.1.1 Belastung der Wochenmischproben

Die 29 Wochenmischproben, die im Rahmen der Pestiziduntersuchungen 2012 an der Hauptmessstelle «Glatt vor Rhein» erhoben wurde (s. Tab. 2.1), untersuchte das Labor Veritas auf die Konzentrationen von 46 Verbindungen (s. Tab. 2.2). Von diesen Verbindungen lagen im Durchschnitt in jeder Probe 12.7 Verbindungen in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze vor, wobei die Konzentrationen von 0.5 Verbindungen den Anforderungswert der Gewässerschutzverordnung überschritten. Die durchschnittliche Summe der Konzentrationen der 46 Verbindungen in einer Wochenmischprobe betrug 0.43 µg/l. In der Tabelle 3.1 werden diese Werte verglichen mit den Resultaten der Kampagne 2007.¹¹

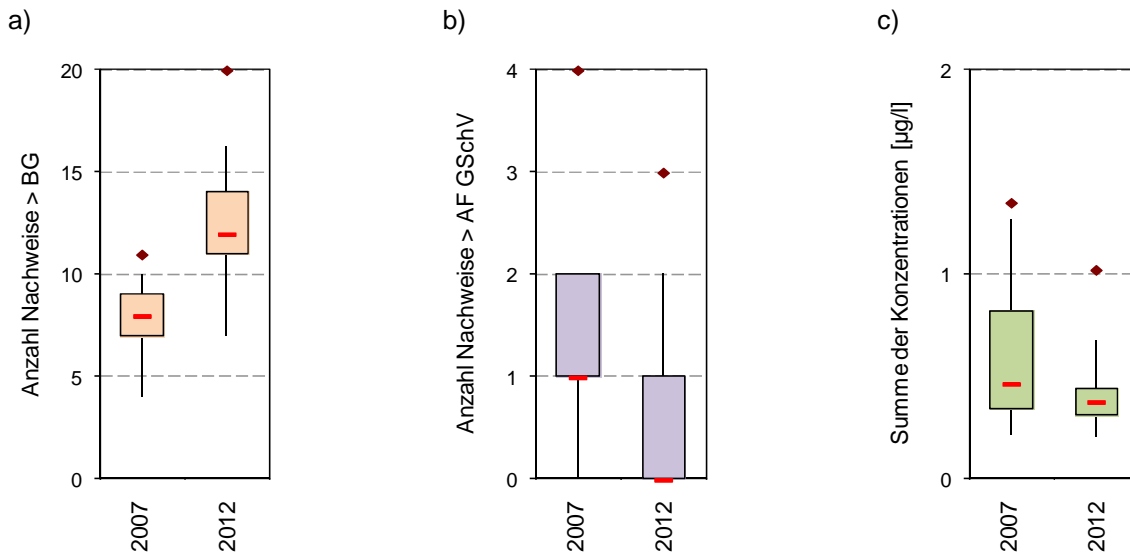
	Glatt 2007	Glatt 2012
Anzahl Wochenmischproben	24	29
Anzahl untersuchte Verbindungen	49	46
Durchschnittliche Anzahl Verbindungen pro Probe mit einer Konzentration oberhalb ...		
... der Bestimmungsgrenze;	8.1	12.7
... des Anforderungswerts der Gewässerschutzverordnung.	1.3	0.5
Durchschnittliche Summe der Konzentrationen an Pestiziden und ihren Abbauprodukten in einer Wochenmischprobe		
	0.62 µg/l	0.43 µg/l

Tab. 3.1: Durchschnittliche Anzahl Nachweise oberhalb der Bestimmungsgrenze und des Anforderungswerts der Gewässerschutzverordnung sowie durchschnittliche Summe der Konzentrationen an Pestiziden und Abbauprodukten in den Wochenmischproben

Abbildung 3.1 stellt in Form von Kastengrafiken¹² dar, wie stark die Belastung der Wochenmischproben variierte; diese Resultate werden wiederum mit den Ergebnissen aus der vorangegangenen Messkampagne verglichen.

¹¹ Die Zahlen aus den beiden Jahren können nur bedingt miteinander verglichen werden, da die Proben der beiden Kampagnen nicht auf die genau gleichen Verbindungen hin untersucht wurden. Zudem hatten im Jahr 2012 13 Verbindungen eine andere Bestimmungsgrenze als im Jahr 2007. (s. Kap. 2.2.1)

¹² Kastengrafiken (auch Kastenschaubilder oder Boxplots genannt) werden hauptsächlich verwendet, wenn man sich schnell einen Überblick über die Verteilung von Daten verschaffen will. Die Box wird durch das obere und das untere Quartil begrenzt. Sie umfasst also den Bereich, in dem 50% der Daten liegen. Die Länge der Box entspricht dem Interquartilsabstand und ist ein Mass der Streuung der Daten. Der Median wird als durchgehender Strich in der Box eingezeichnet. Dieser Strich teilt das gesamte Diagramm in zwei Hälften, in denen jeweils 50% der Daten liegen. Durch seine Lage innerhalb der Box bekommt man einen Eindruck von der Schiefe der Verteilung der Daten. Die obere Linie, die das Rechteck verlängert, reicht bis zum 90-Quantil, die untere bis zum kleinsten Wert der Daten. Die Box inklusive Linien decken somit 90% der Spannweite der Daten ab.



- ◆ Höchstwert, der in den Wochenmischproben gemessen wurde
- Die obere Linie, die das Rechteck verlängert, reicht bis zum 90-Quantil
- Die obere Begrenzung des Rechtecks zeigt das obere Quartil an
- Median
- Die untere Begrenzung des Rechtecks zeigt das untere Quartil an
- Die untere Linie, die das Rechteck verlängert, reicht bis zum Minimalwert.

Abb. 3.1: Streuung der Anzahl Nachweise oberhalb der Bestimmungsgrenze (BG), der Anzahl Nachweise oberhalb des Anforderungswerts der Gewässerschutzverordnung (AF GSchV) und der Summe der Konzentrationen der untersuchten Verbindungen in den Wochenmischproben

Abbildung 3.1 a) zeigt die Variation der Anzahl der Verbindungen, die in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden wurden. So war zum Beispiel im Jahr 2012 die höchste Anzahl Verbindungen, die in einer einzelnen Wochenmischprobe gefunden wurde, gleich 20. Abbildung 3.1 b) beschreibt die Variation der Anzahl Verbindungen, die in einer Konzentration oberhalb des Anforderungswerts der Gewässerschutzverordnung vorlagen. Aus dieser Grafik lässt sich z.B. herauslesen, dass im Jahr 2012 zwischen 50 und 75 Prozent der Proben keine Verbindung in einer Konzentration oberhalb des Anforderungswerts der Gewässerschutzverordnung enthielten. Tatsächlich waren es 69 Prozent. Abbildung 3.1 c) schliesslich stellt die Variation der Gesamtkonzentration der Schadstoffe in den Wochenmischproben dar. In den Wochenmischproben der Kampagne 2007 war die maximale Summe der Konzentrationen, die in einer Probe erreicht wurde, 1.35 µg/l, in den Proben der Kampagne 2012 betrug sie 1.03 µg/l.

3.1.2 Verteilung der Nachweise auf die einzelnen Verbindungen

Tabelle 3.2 listet auf, wie viele der untersuchten Verbindungen mindestens einmal in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze (BG) und wie viele mindestens einmal oberhalb des Anforderungswerts der Gewässerschutzverordnung gefunden wurden.¹³

	Glatt 2007	Glatt 2012
Anzahl untersuchte Verbindungen	49 (100%)	46 (100%)
Anzahl Verbindungen mit Nachweisen oberhalb der BG	22 (45%)	27 (59%)
Anzahl Verbindungen mit Nachweisen oberhalb AF GSchV	6 (12%)	5 (11%)

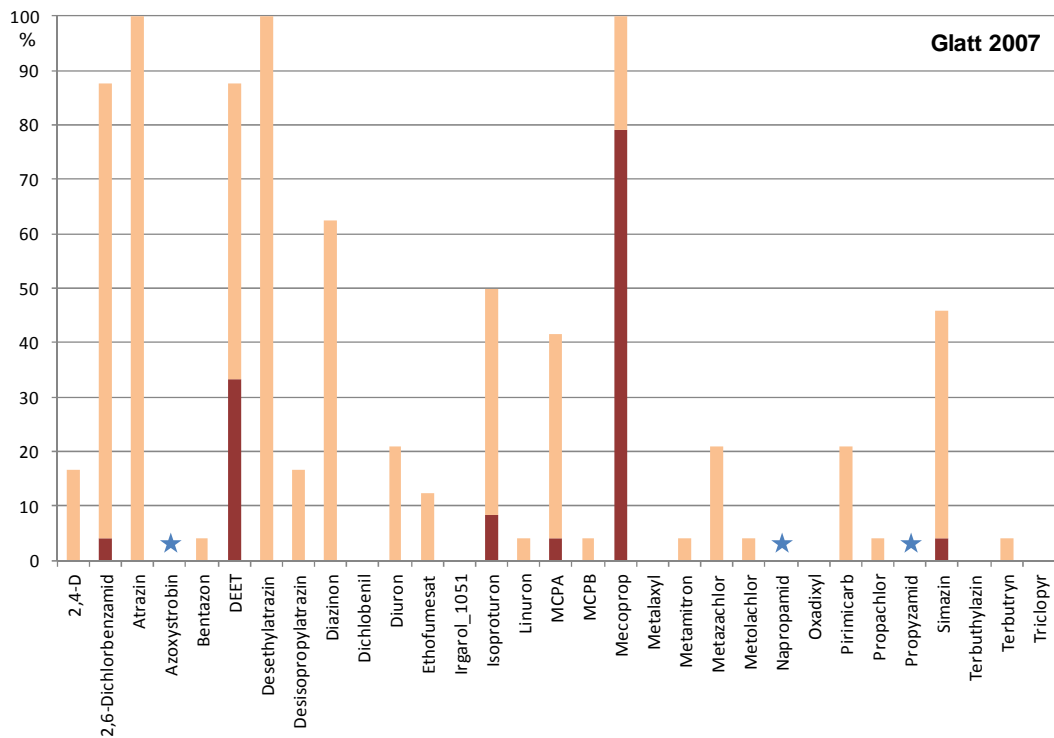
Tab. 3.2 Anzahl Verbindungen, die in den Wochenmischproben mindestens einmal oberhalb der Bestimmungsgrenze (BG) oder oberhalb des Anforderungswerts der Gewässerschutzverordnung (AF GSchV) nachgewiesen wurden

Abbildung 3.2 auf der nächsten Seite zeigt, wie sich diese Nachweise auf die Verbindungen verteilen. Folgende 15 Verbindungen konnten in keiner der beiden Kampagnen in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden werden:

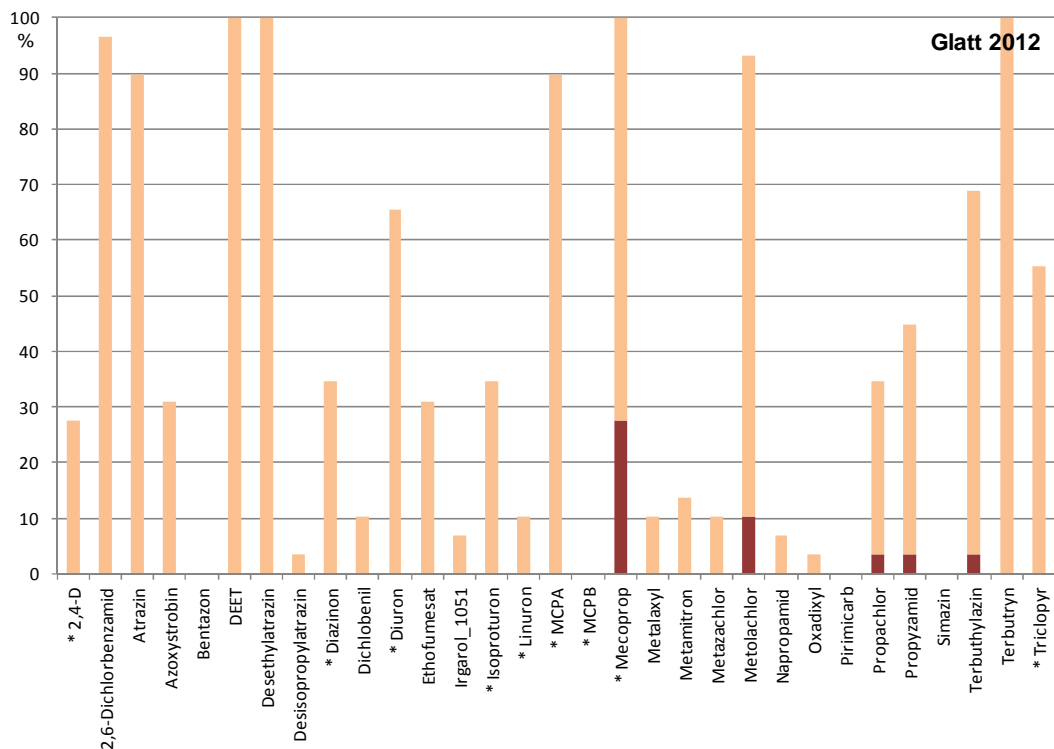
Alachlor, Cyanazin, Cypermethrin, Dimethachlor, Dimethenamid, Dimethoat, Fluroxypyr, Hexazinon, Metobromuron, Metoxuron, Monolinuron, Penconazol, Permethrin, Propazin, Propiconazol

In Abbildung 3.3 auf der gegenüberliegenden Seite wird die Durchschnittskonzentration der Verbindungen in den Wochenmischproben, in denen sie nachgewiesen wurden, dargestellt.

¹³ Die Zahlen aus den beiden Jahren können nur bedingt miteinander verglichen werden, da die Proben in den Kampagnen 2007 und 2012 nicht auf die genau gleichen Verbindungen hin untersucht wurden. Zudem hatten im Jahr 2012 13 Verbindungen eine andere Bestimmungsgrenze als im Jahr 2007. (s. Kap. 2.2.1)

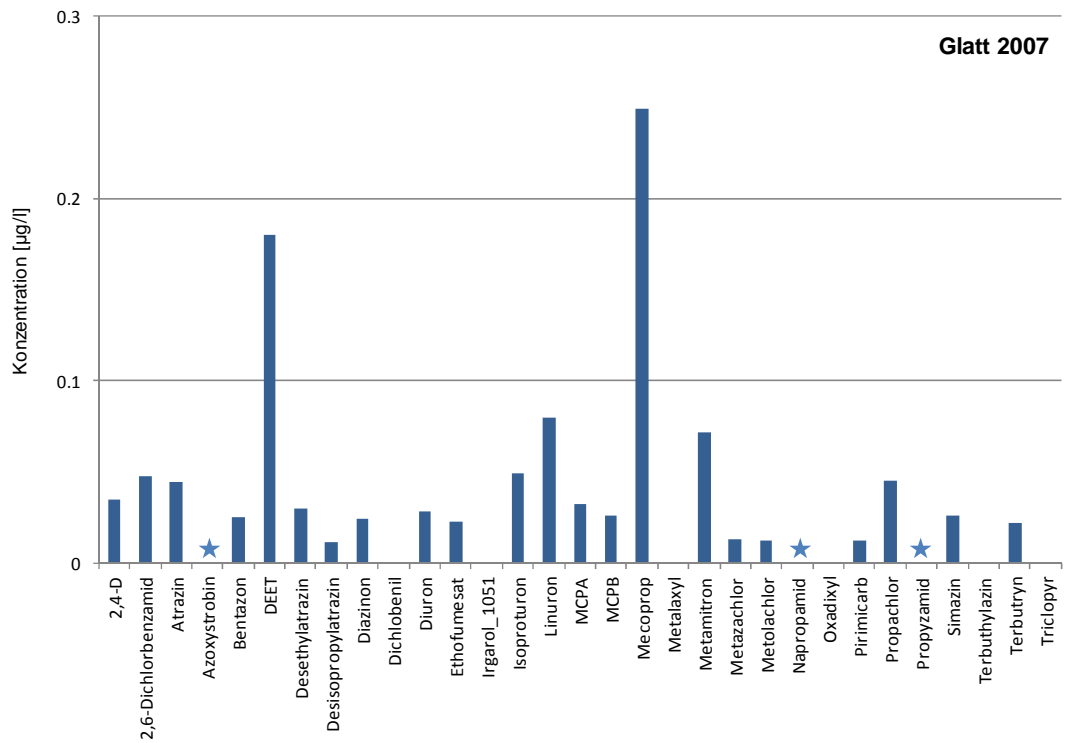


Die mit einem Stern markierten Verbindungen wurden in der Messkampagne 2007 noch nicht bestimmt.

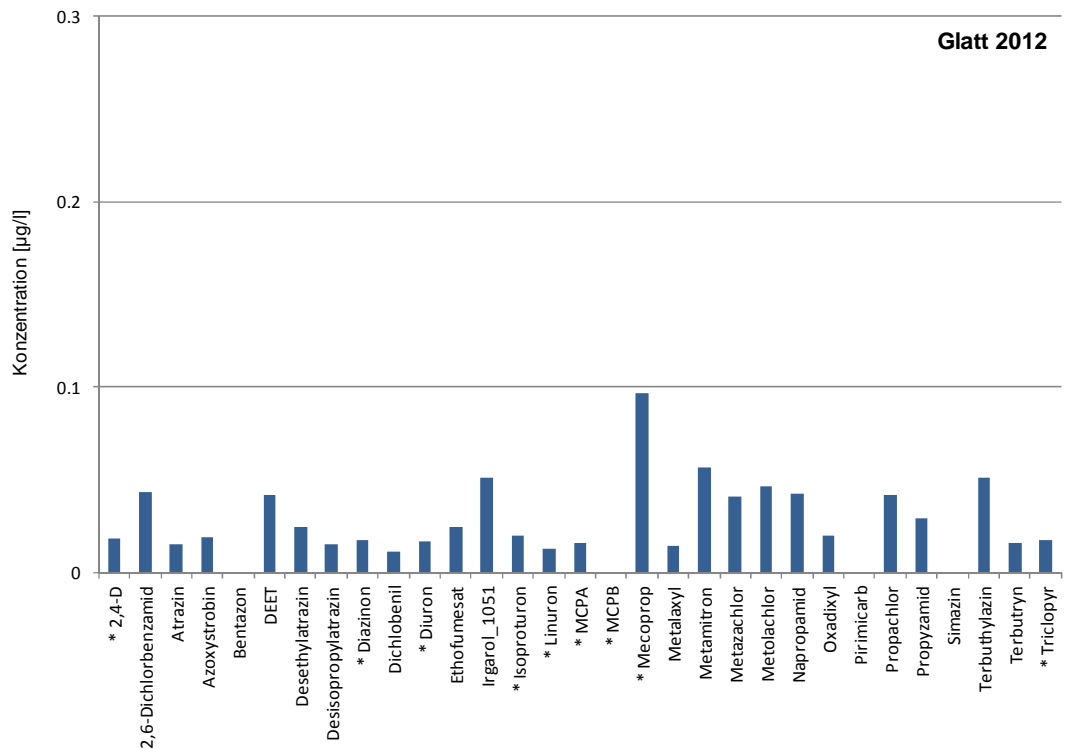


Bei den Verbindungen, deren Namen mit einem Stern gekennzeichnet ist, änderte die Bestimmungsgrenze zwischen den beiden Messkampagnen von 0.02 µg/l auf 0.01 µg/l.

Abb. 3.2: Anteil der Wochenmischproben (in Prozent), in denen eine bestimmte Verbindung in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze (gesamte Länge des Balkens) und oberhalb des Anforderungswerts der Gewässerschutzverordnung (dunkler Teil des Balkens) gefunden wurde



Die mit einem Stern markierten Verbindungen wurden in der Messkampagne 2007 noch nicht bestimmt.



Bei den Verbindungen, deren Namen mit einem Stern gekennzeichnet ist, änderte die Bestimmungsgrenze zwischen den beiden Messkampagnen von 0.02 µg/l auf 0.01 µg/l.

Abb. 3.3: Durchschnittliche Konzentrationen der Verbindungen in den Wochenmischproben, in denen sie in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden wurden

3.2 Vergleich der Wochenmisch- mit den Monatsstichproben (ohne Glyphosat und AMPA)

In diesem Abschnitt werden die Wochenmisch- (WMP) mit den Monatsstichproben (MSP) verglichen. Der erste Vergleich beruht auf den Durchschnittsproben der beiden Probentypen, der zweite auf den maximalen Konzentrationen, in der die einzelnen Verbindungen in den Wochenmisch- und Monatsstichproben gefunden wurden.

Die Durchschnittsproben werden verglichen anhand der Anzahl Verbindungen, die sie in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze sowie des Anforderungswerts der Gewässerschutzverordnung enthielten, und ihrer Summe der Konzentrationen. In den 29 Wochenmischproben der Kampagne 2012 lagen im Schnitt 12.7 Verbindungen in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze vor, wobei die Konzentrationen von 0.5 Verbindungen den Anforderungswert der Gewässerschutzverordnung überschritten (s. Tab. 3.1). Die entsprechenden Zahlen für die Monatsstichproben betragen 15.5 resp. ebenfalls 0.5 Verbindungen. In den 24 Wochenmischproben der Kampagne 2007 überschritten im Schnitt die Konzentrationen von 8.1 Verbindungen die Bestimmungsgrenze und die Konzentration von 1.3 Verbindung den Anforderungswert der Gewässerschutzverordnung. In den Monatsstichproben waren es 8.6 resp. 1.3 Verbindungen. Die durchschnittliche Summe der Konzentrationen von Pestiziden und Abbauprodukten in einer Wochenmischprobe betrug für die Kampagne 2012 0.43 µg/l und für die Kampagne 2007 0.62 µg/l; die Monatsstichproben wiesen eine Durchschnittskonzentration von 0.44 µg/l resp. 0.96 µg/l auf. (Tab. 3.3)

	Glatt 2007		Glatt 2012	
	WMP	MSP	WMP	MSP
Anzahl Proben	24	7	29	8
Anzahl untersuchte Verbindungen	49	49	46	46
Durchschnittliche Anzahl Verbindungen pro Probe mit einer Konzentration oberhalb ...				
... der Bestimmungsgrenze;	8.1	8.6	12.7	15.5
... des Anforderungswerts der Gewässerschutzverordnung.	1.3	1.3	0.5	0.5
Durchschnittliche Konzentration an Pestiziden und Abbauprodukten in einer Probe				
	0.62 µg/l	0.96 µg/l	0.43 µg/l	0.44 µg/l

Tab. 3.3: Durchschnittliche Anzahl Nachweise oberhalb Bestimmungsgrenze und Anforderungswert der Gewässerschutzverordnung sowie durchschnittliche Konzentration an Pestiziden und Abbauprodukten in den Wochenmisch- (WMP) und Monatsstichproben (MSP)

Die höchsten Konzentrationen, die in den Wochenmisch- und Monatsstichproben der beiden Kampagnen gemessen wurden, sind in Tabelle 3.4 zu finden. Aufgeführt sind alle untersuchten Pestizide und Abbauprodukte, die mindestens einmal in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden konnten.

Glatt 2007			Glatt 2012			CQK	AQK	ZV LAWA
	WMP	MSP		WMP	MSP			
2,4-D	0.043	0.031	2,4-D	0.040	0.024			2
2,6-Dichlorbenzamid	0.103	0.072	2,6-Dichlorbenzamid	0.069	0.049			
Alachlor	-	-	Alachlor	-	-			
Atrazin	0.080	0.108	Atrazin	0.026	0.018	1.8	15	
Azoxystrobin	x	x	Azoxystrobin	0.063	0.013			
Bentazon	0.025	-	Bentazon	-	0.010			70
Cyanazin	-	-	Cyanazin	-	-			
Cypermethrin	-	-	Cypermethrin	-	-			
DEET	0.836	0.300	DEET	0.074	0.050			
Desethylatrazin	0.058	0.048	Desethylatrazin	0.039	0.020			
Desisopropylatrazin	0.014	0.017	Desisopropylatrazin	0.015	-			
Diazinon	0.070	0.070	Diazinon	0.036	0.017	0.0027	0.14	
Dichlobenil	-	-	Dichlobenil	0.013	0.018			
Dimethachlor	-	-	Dimethachlor	-	0.008			
Dimethenamid	-	-	Dimethenamid	-	-			
Dimethoat	-	-	Dimethoat	-	-	0.026	1.38	0.2
Diuron	0.045	0.023	Diuron	0.029	0.050	0.15	1.3	0.05
Ethofumesat	0.033	0.032	Ethofumesat	0.048	0.021			
Fluroxypyr	-	-	Fluroxypyr	-	-			
Hexazinon	-	-	Hexazinon	-	-			
Irgarol 1051	-	-	Irgarol 1051	0.073	0.013			
Isoproturon	0.150	0.027	Isoproturon	0.040	0.025	0.27	2.2	0.3
Linuron	0.080	0.055	Linuron	0.016	0.006	0.32	2.6	0.3
MCPA	0.113	0.037	MCPA	0.030	0.041			2
MCPB	0.026	-	MCPB	-	-			
Mecoprop	0.998	3.340	Mecoprop	0.446	0.390			50
Metalaxyl	-	-	Metalaxyl	0.016	-			
Metamitron	0.072	-	Metamitron	0.094	0.083			
Metazachlor	0.016	0.018	Metazachlor	0.089	-	0.13	1.9	0.4
Metobromuron	-	-	Metobromuron	-	-			
Metolachlor	0.012	0.104	Metolachlor	0.135	0.065	0.3	4.4	0.2
Metoxuron	-	0.120	Metoxuron	-	-			
Monolinuron	-	-	Monolinuron	-	-			
Napropamid	x	x	Napropamid	0.063	-			
Oxadixyl	-	-	Oxadixyl	0.020	-			
Penconazol	-	-	Penconazol	-	-			
Permethrin	-	-	Permethrin	-	-			
Pirimicarb	0.022	-	Pirimicarb	-	0.008			
Propachlor	0.045	0.026	Propachlor	0.237	0.013	0.09	1.4	
Propazin	-	-	Propazin	-	-			
Propiconazol	-	-	Propiconazol	-	-			
Propyzamid	x	x	Propyzamid	0.170	0.132			
Simazin	0.150	0.026	Simazin	-	0.016	2.8	23	0.1
Terbutylazin	-	-	Terbutylazin	0.132	0.047	0.38	3.1	0.5
Terbutryn	0.022	-	Terbutryn	0.026	0.024	0.17	1.4	
Triclopyr	-	-	Triclopyr	0.036	0.024			

Tab. 3.4: Höchste Konzentrationen, die für jede Verbindung in den Wochenmisch- (WMP) und Monatsstichproben (MSP) in der Glatt gemessen wurden (ohne Glyphosat und AMPA). Überschreitet der Wert den Anforderungswert der Gewässerschutzverordnung, ist der Wert braun hinterlegt. Werden die Qualitätskriterien überschritten, sind diese violett hinterlegt. (- kein Messwert > Bestimmungsgrenze; x nicht untersucht)

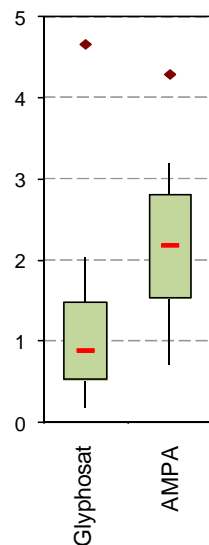
3.3 Glyphosat und AMPA

Die Belastung der Wochenmisch- und Monatsstichproben mit Glyphosat und AMPA wurde nur im Rahmen der Messkampagne 2012 untersucht (s. Kap. 1 und 2.2.1). Die beiden Verbindungen lagen in allen Proben in Konzentrationen oberhalb des Anforderungswerts der Gewässerschutzverordnung vor. Tabelle 3.5 listet die Durchschnitts- und Maximalkonzentrationen von Glyphosat und AMPA in den Wochenmisch- und Monatsstichproben auf.

	Glyphosat		AMPA	
	Durchschnittskonzentration [$\mu\text{g/l}$]	Maximalkonzentration [$\mu\text{g/l}$]	Durchschnittskonzentration [$\mu\text{g/l}$]	Maximalkonzentration [$\mu\text{g/l}$]
Wochenmischproben	1.23	4.67	2.25	4.30
Monatsstichproben	0.91	2.19	2.17	4.45

Tab. 3.5: Durchschnitts- und Maximalkonzentrationen von Glyphosat und AMPA in den Wochenmisch- und Monatsstichproben der Messkampagne 2012

Abbildung 3.4 zeigt die Variation ihrer Konzentrationen in den Wochenmischproben in Form von Kastengrafiken (s. Kap. 3.1.1):



- ◆ Höchstwert, der in den Wochenmischproben gemessen wurde
- Die obere Linie, die das Rechteck verlängert, reicht bis zum 90-Quantil
- Die obere Begrenzung des Rechtecks zeigt das obere Quartil an
- Median
- Die untere Begrenzung des Rechtecks zeigt das untere Quartil an
- Die untere Linie, die das Rechteck verlängert, reicht bis zum Minimalwert.

Abb. 3.4: Variation der Konzentrationen von Glyphosat und AMPA in den Wochenmischproben

3.4 Jahreszeitlicher Verlauf der Belastung

3.4.1 Konzentrationen

Abbildung 3.5 zeigt die Summen der Konzentrationen der untersuchten Verbindungen (ohne Glyphosat und AMPA) in den Proben, die im Rahmen der beiden Messkampagnen 2007 und 2012 bei der Hauptmessstelle «Glatt vor Rhein» erhoben wurden. Die Balken geben die Gesamtkonzentrationen in den Wochenmischproben an, die roten Linien diejenigen in den Monatsstichproben. Die blaue Kurve entspricht den mittleren Tagesabflüssen der Glatt bei der Messstelle.

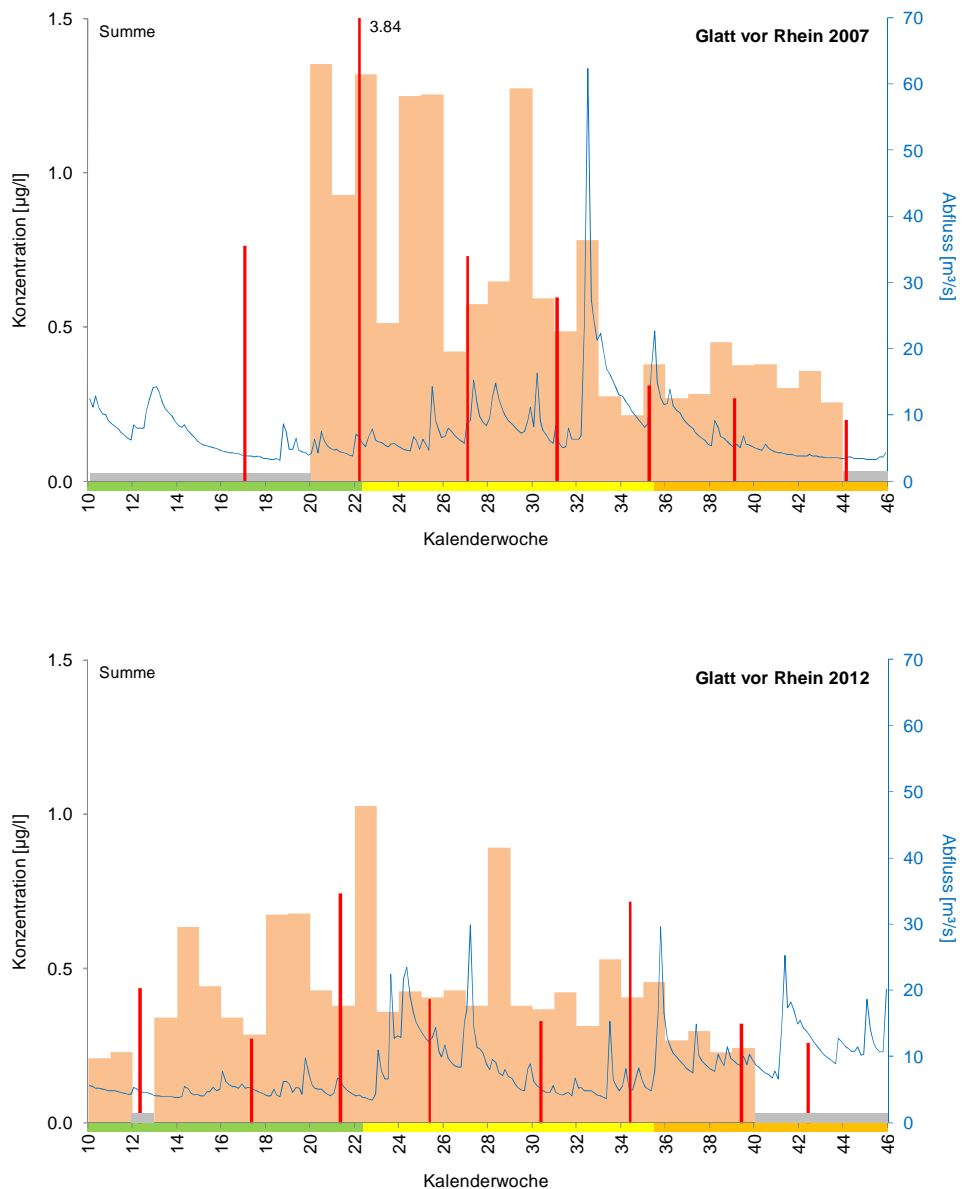


Abb. 3.5: Summe der Konzentrationen der untersuchten Verbindungen (ohne Glyphosat und AMPA) in den Wochenmisch- und Monatsstichproben

Meteorologische Jahreszeiten
■ Frühling (März – Mai)
■ Sommer (Juni – August)
■ Herbst (September – November)

— Mittlerer Tagesabfluss [m^3/s]
 Summe der Konzentrationen [$\mu g/l$] ...
■ ... in den Wochenmischproben
| ... in den Monatsstichproben
■ keine Messung oder unvollständiger Datensatz

Abbildung 3.6 stellt die Konzentrationen an Glyphosat und AMPA in den Wochenmisch- und Monatsstichproben der Messkampagne 2012 dar. Die Balken geben die Konzentrationen in den Wochenmischproben an, die roten Linien diejenigen in den Monatsstichproben. Die blaue Kurve entspricht den mittleren Tagesabflüssen der Glatt bei der Messstelle.

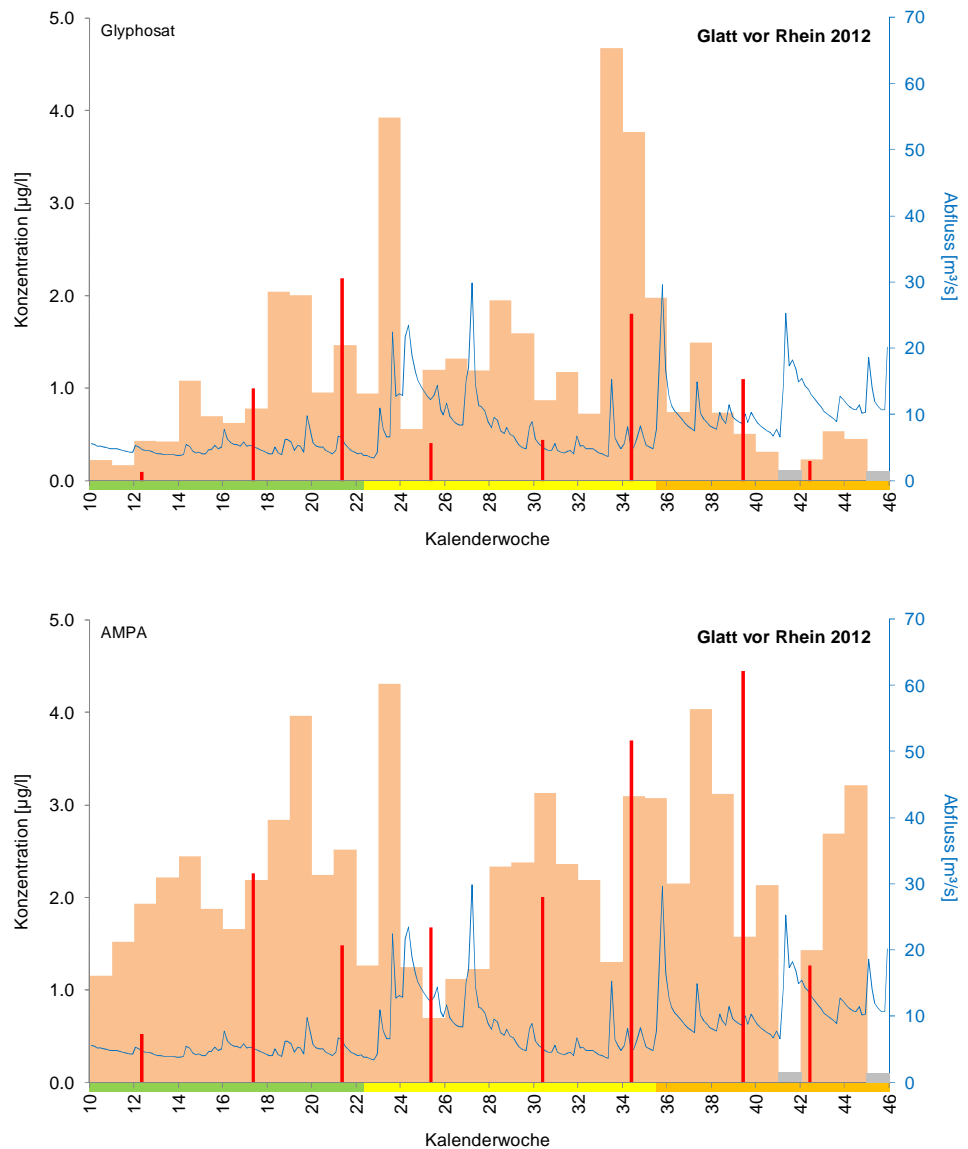


Abb. 3.6: Konzentrationen von Glyphosat und AMPA in den Wochenmisch- und Monatsstichproben der Messkampagne 2012

Meteorologische Jahreszeiten

- Frühling (März – Mai)
- Sommer (Juni – August)
- Herbst (September – November)

— Mittlerer Tagesabfluss [m^3/s]

Konzentrationen [$\mu\text{g}/\text{l}$] ...

■ ... in den Wochenmischproben

■ ... in den Monatsstichproben

■ keine Messung

3.4.2 Frachten

Abbildung 3.7 zeigt für jede Woche der beiden Untersuchungsperioden 2007 und 2012, wieviele Kilogramm der untersuchten Verbindungen (ohne Glyphosat und AMPA) die Messstelle «Glatt vor Rhein» passierten. Diese wöchentlichen Frachten wurden berechnet, indem man die Summe der Konzentrationen, in denen die Verbindungen in den Wochenmischproben vorlagen (s. Abb. 3.5), mit dem mittleren wöchentlichen Abfluss multiplizierte. Der mittlere wöchentliche Abfluss entspricht dem Durchschnitt der mittleren Tagesabflüsse der entsprechenden Woche. Im Jahr 2012 betrug die mittlere wöchentliche Fracht 1.9 kg, im Jahr 2007 war sie 3.1 kg.

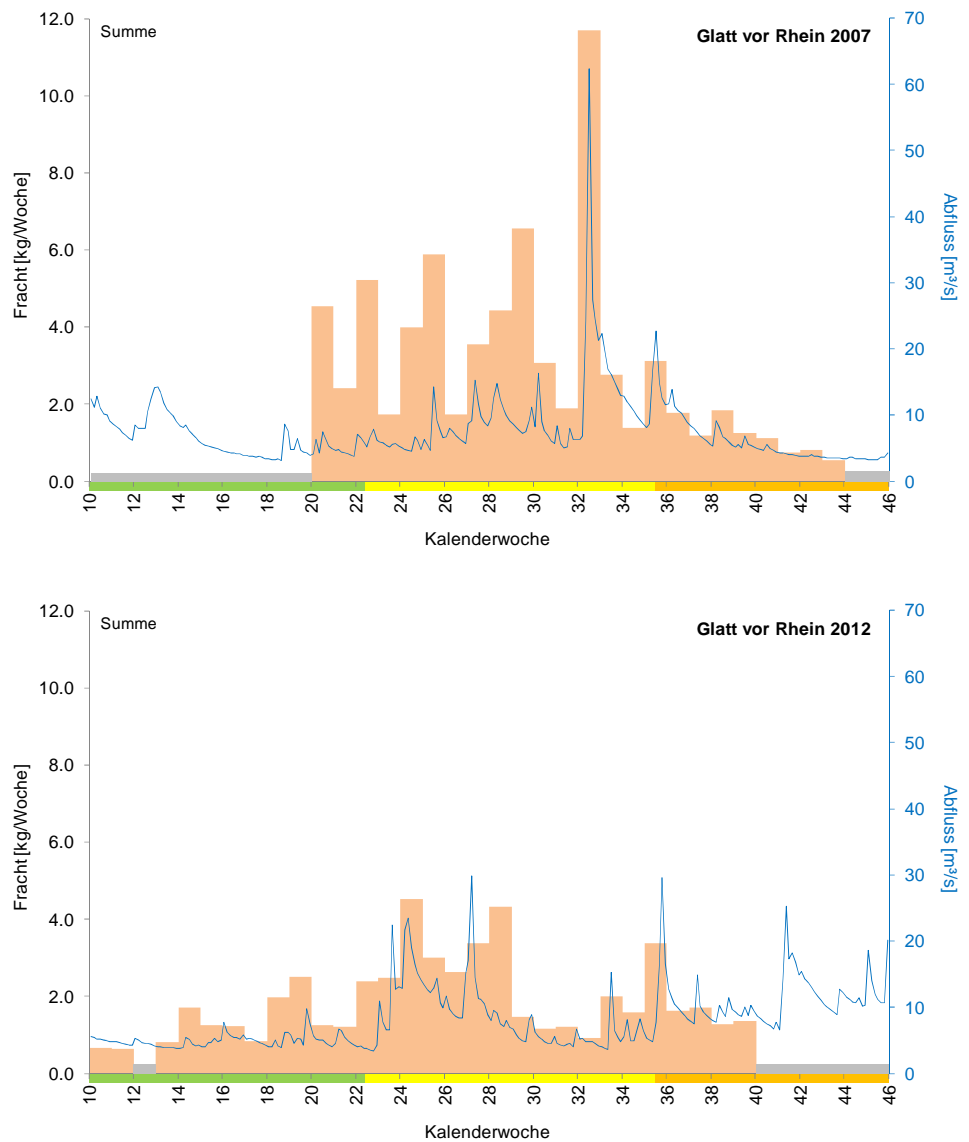
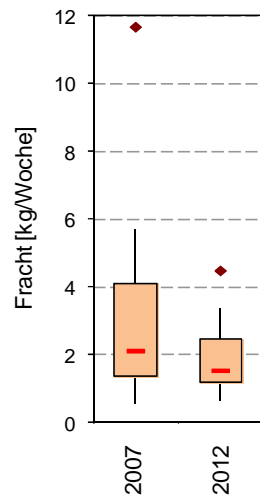


Abb. 3.7: Frachten
(ohne Glyphosat und
AMPA)

Abbildung 3.8 zeigt die Variation der Frachten in den Untersuchungsperioden 2007 und 2012 in Form von Kastengrafiken (s. Kap. 3.1.1):



- ◆ Höchstwert, der in den Wochenmischproben gemessen wurde
- Die obere Linie, die das Rechteck verlängert, reicht bis zum 90-Quantil
- Die obere Begrenzung des Rechtecks zeigt das obere Quartil an
- Median
- Die untere Begrenzung des Rechtecks zeigt das untere Quartil an
- Die untere Linie, die das Rechteck verlängert, reicht bis zum Minimalwert.

Abb. 3.8: Variation der Frachten (ohne Glyphosat und AMPA)

Die Frachten von Glyphosat und AMPA sind in Abbildung 3.9 auf der folgenden Seite dargestellt. Die Frachten von Glyphosat lagen im Bereich von 0.45 bis 27 kg pro Woche, diejenigen von AMPA im Bereich von 3.0 bis 30 kg pro Woche. Für Glyphosat betrug die mittlere wöchentliche Fracht 5.8 kg, für AMPA war sie 10.4 kg. In der Untersuchungsperiode, welche die 34 Wochen vom 5. März bis zum 4. November 2012 umfasste (s. Tab. 2.1), beförderte die Glatt insgesamt 197 kg Glyphosat und 355 kg AMPA in den Rhein.

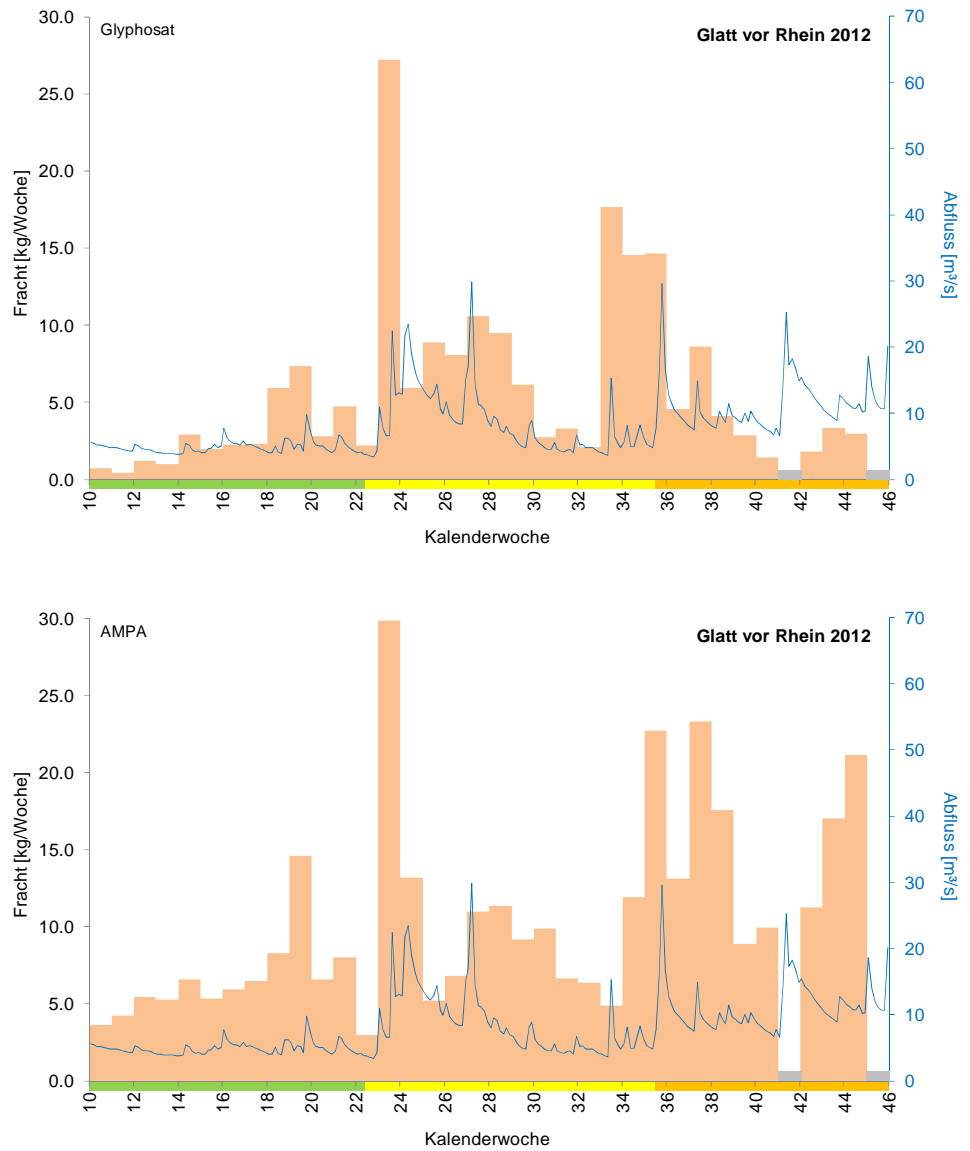


Abb. 3.9: Frachten an
Glyphosat und AMPA

Meteorologische Jahreszeiten

- Frühling (März – Mai)
- Sommer (Juni – August)
- Herbst (September – November)

- Mittlerer Tagesabfluss [m³/s]
- Fracht in den Wochenmischproben [kg/Woche]
- keine Messung

4 Diskussion

4.1 Auswertung der Wochenmisch- und Monatsstichproben (ohne Glyphosat und AMPA)

4.1.1 Belastung der Wochenmischproben

Betrachtet man die Belastung der Wochenmischproben der beiden Messkampagnen, die in den Jahren 2007 und 2012 an der Hauptmessstelle «Glatt vor Rhein» durchgeführt wurden (s. Kap. 3.1.1), so können folgende zwei Schlussfolgerungen gezogen werden:

- In der Durchschnittsprobe der Kampagne 2012 lagen mehr Pestizide und Abbauprodukte in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze vor als in der Durchschnittsprobe der Kampagne 2007.
- Die Konzentrationen der untersuchten Verbindungen waren in der Durchschnittsprobe der Kampagne 2012 tiefer als in derjenigen der Kampagne 2007. Das äusserte sich sowohl in der kleineren Anzahl Verbindungen, die in einer Konzentration oberhalb des Anforderungswerts der Gewässerschutzverordnung gefunden wurden, als auch in der tieferen Summe der Konzentrationen.

In der durchschnittlichen Wochenmischprobe der Kampagne 2007 konnten 8.1 Verbindungen in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden, in derjenigen der Kampagne 2012 betrug dieser Wert 12.7. Diese Zunahme lässt aber nicht ohne weiteres auf eine höhere Belastung der Glatt im Jahr 2012 im Vergleich zu 2007 schliessen, da sich die beiden Kampagnen bezüglich der untersuchten Verbindungen unterschieden (s. Kap. 2.2.1). Erstens hat man sechs Verbindungen, die in der Kampagne 2007 kein einziges Mal gefunden wurden, durch drei ersetzt, die 2012 wiederholt in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze vorlagen. Zweitens hatten neun der Verbindungen, die im Jahr 2012 nachgewiesen wurden, eine tiefere Bestimmungsgrenze als 2007, und zwar 0.01 µg/l statt 0.02 µg/l. In 62 Prozent der Fälle, in denen diese Verbindungen nachgewiesen werden konnten, lag die Konzentration zwischen der alten und der neuen Bestimmungsgrenze. Bezogen auf das Total aller Nachweise entspricht dies rund 20 Prozent. Die neue Auswahl der Verbindungen und die teils tieferen Bestimmungsgrenzen haben also wesentlich dazu beigetragen, dass im Jahr 2012 mehr Verbindungen in der durchschnittlichen Wochenmischprobe nachgewiesen werden konnten als im Jahr 2007.

In der durchschnittlichen Wochenmischprobe der Kampagne 2007 überschritt die Konzentration von 1.3 Verbindungen den Anforderungswert der Gewässerschutzverordnung, in der Kampagne 2012 war es die Konzentration von 0.5 Verbindungen. Diese Zahlen deuten darauf hin, dass die Glatt im Jahr 2012 weniger belastet war als 2007. In dieselbe Richtung weisen die durchschnittlichen Summen der Konzentrationen an Pestiziden und Abbauprodukten in den Wochenmischproben: im Jahr 2007 betrug sie 0.62 µg/l, 2012 war sie 0.43 µg/l. Diese Verringerung ist umso be-

deutungsvoller, als dass die unterschiedlichen Analysenprogramme der beiden Kampagnen eine höhere Summe der Konzentrationen hätten erwarten lassen.

Abbildung 4.1 stellt grafisch dar, wie viele Verbindungen im Durchschnitt in einer Wochenmischprobe in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze und wie viele Verbindungen im Durchschnitt oberhalb des Anforderungswerts der Gewässerschutzverordnung nachgewiesen wurden:

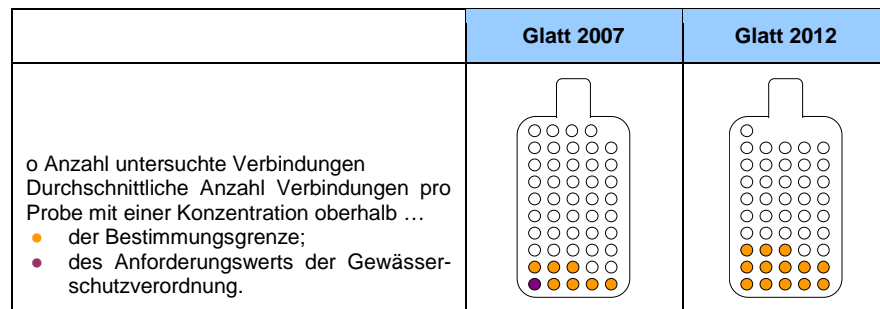


Abb. 4.1: Durchschnittliche Anzahl Nachweise oberhalb der Bestimmungsgrenze und des Anforderungswerts der Gewässerschutzverordnung in den Wochenmischproben

Stellt man diese Resultate mit Hilfe des Belastungsindex dar, wie er in Kapitel 2.3.2 vorgestellt wurde, so ergibt sich folgendes Bild: im Jahr 2012 wird die Wasserqualität der Glatt als «gut» bezeichnet, im Jahr 2007 als «unbefriedigend» (Abb. 4.2).

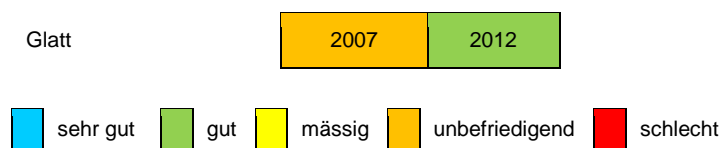


Abb. 4.2: Beurteilung der Wasserqualität der Glatt in den Jahren 2007 und 2012 mittels Belastungsindex

Betrachtet man nicht die durchschnittliche Belastung der Wochenmischproben, sondern wie deren Belastung variierte (s. Abb. 3.1), so werden die oben gemachten Feststellungen bestätigt: Die einzelnen Proben der Kampagne 2012 enthielten in der Regel mehr Verbindungen in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze als die Proben der Kampagne 2007, aber sowohl die Zahl der Verbindungen, die in einer Konzentration oberhalb des Anforderungswerts der Gewässerschutzverordnung gefunden wurden, als auch die Summen der Konzentrationen waren im Jahr 2012 tiefer als 2007.

4.1.2 Nachgewiesene Verbindungen

In den Wochenmischproben der Messkampagne 2012 konnten insgesamt 59 Prozent der untersuchten Verbindungen in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden, in den Proben der Kampagne 2007 waren es 45 Prozent (s. Tab. 3.2). Die Gründe für den höheren Prozentsatz im Jahr 2012 sind wahrscheinlich wiederum die unterschiedlichen Analysenprogramme der beiden Kampagnen (s. Kap. 4.1.1). Im Gegensatz dazu ist die Anzahl Verbindungen, die in einer Konzentration oberhalb des Anforderungswerts der Gewässerschutzverordnung gefunden wurde, im Jahr 2012 kleiner als im Jahr 2007. Auch das steht im Einklang mit der in Kapitel 4.1 gemachten Feststellung, dass in den einzelnen Proben

der Kampagne 2012 zwar mehr Verbindungen nachgewiesen werden konnten, diese aber in kleineren Konzentrationen vorlagen.

In Tabelle 4.1 sind die nachgewiesenen Verbindungen in vier Gruppen eingeteilt, je nachdem, wie häufig und in welchen Konzentrationen sie auftraten (s. Kap. 2.3.2). Im Wesentlichen fasst die Tabelle die Informationen aus den Abbildungen 3.2 und 3.3 zusammen. Abbildung 3.2 stellt u.a. den Anteil der Wochenmischproben dar, in denen eine bestimmte Verbindung in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden konnte, während Abbildung 3.3 die durchschnittliche Konzentration dieser Verbindung in den Wochenmischproben, in denen sie gefunden wurde, zeigt.

	Gruppe I: Anteil Proben mit Werten > BG: 50 – 100 % Durchschnittskonzentration > AF GSchV	Gruppe II: Anteil Proben mit Werten > BG: 0 – 50 % Durchschnittskonzentration > AF GSchV	Gruppe III: Anteil Proben mit Werten > BG: 50 – 100 % Durchschnittskonzentration < AF GSchV	Gruppe IV: Anteil Proben mit Werten > BG: 0 – 50 % Durchschnittskonzentration < AF GSchV
Glatt 2007	Mecoprop* DEET	-	2,6-Dichlorbenzamid Atrazin Desethylatrazin Diazinon* Isoproturon*	Restliche Verbindungen
Glatt 2012	-	-	2,6-Dichlorbenzamid Atrazin DEET Desethylatrazin Diuron* MCPA* Mecoprop* Metolachlor Terbutylazin Terbutryn Triclopyr*	Restliche Verbindungen

*Bestimmungsgrenze sank von 0.02 µg/l im Jahr 2007 auf 0.01 µg/l im Jahr 2012.

Tab. 4.1: Einteilung der Pestizide und Abbauprodukte in Gruppen, je nach Häufigkeit ihrer Nachweise in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze und der durchschnittlichen Konzentration in den Wochenmischproben, in denen sie nachgewiesen wurden

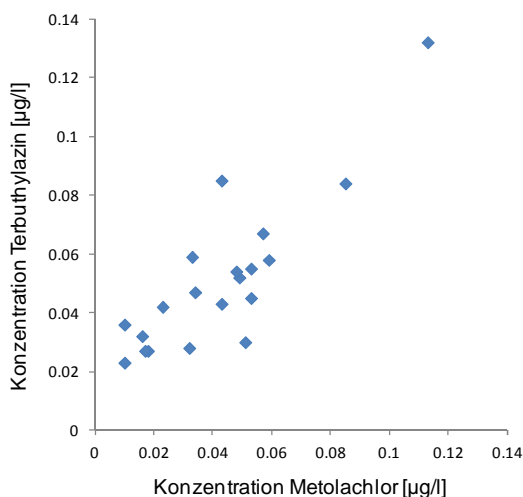
Im Jahr 2012 war die Gruppe I leer. Das heisst, keine Verbindung wurde in mehr als der Hälfte der Proben in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen, wobei ihre Durchschnittskonzentration in den Proben, in denen sie gefunden wurde, oberhalb des Anforderungswerts der Gewässerschutzverordnung gelegen hätte. Im Jahr 2007 wies die Gruppe I zwei Vertreter auf, nämlich DEET und Mecoprop. Mecoprop konnte zwar in beiden Jahren in allen Wochenmischproben in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden, aber seine Durchschnittskonzentration sank von 0.249 µg/l im Jahr 2007 auf 0.096 µg/l im Jahr 2012. Auch DEET wurde in beiden Messkampagnen in über 50 Prozent der Wochenmischproben in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden (88 Prozent im Jahr 2007 resp. 100 Prozent im Jahr 2012). Die Durchschnittskonzentration von DEET in den Wochenmischproben, in denen diese Verbindung gefunden wurde, sank aber von 0.180 µg/l im Jahr 2007 auf 0.042 µg/l im Jahr 2012.

In beiden Jahren leer ist die Gruppe II. Das bedeutet, dass keine Verbindung in weniger als der Hälfte der Proben in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze nachweisen werden konnte, wobei die durchschnittliche Konzentration dieser Verbindung in den Proben, in denen sie gefunden wurde, grösser als der Anforderungswert der Gewässerschutzverordnung gewesen wäre. Das überrascht nicht, da in einem grossen Fließgewässer wie der Glatt keine extremen Konzentrationsspitzen zu erwarten sind, wie sie vielleicht in einem kleinen Bach auftreten können.

Gruppe III ist im Jahr 2012 wesentlich grösser als im Jahr 2007. Neben Mecoprop und DEET sind neu noch Diuron, MCPA, Metolachlor, Terbutylazin, Terbutryn und Triclopyr zu dieser Gruppe gestossen. Bei Diuron, MCPA und Triclopyr trägt wahrscheinlich die tiefere Bestimmungsgrenze dazu bei, dass sie öfters in den Wochenmischproben nachgewiesen wurden. Die anderen drei Verbindungen hatten in beiden Kampagnen die gleiche Bestimmungsgrenze. Trotzdem wurden sie im Jahr 2012 viel öfter nachgewiesen als 2007:

- Metolachlor konnte im Jahr 2007 in genau einer Wochenmischprobe in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden, im Jahr 2012 waren es 27 Nachweise, wobei drei davon oberhalb des Anforderungswerts der Gewässerschutzverordnung lagen. Ein Grund für die häufigeren Nachweise dieses Chloracetanilids dürfte sein, dass es als Ersatz für Atrazin verwendet wird.
- Terbutylazin konnte im Jahr 2007 nie nachgewiesen werden, im Jahr 2012 zählte man 20 Nachweise, davon einer oberhalb des Anforderungswerts der Gewässerschutzverordnung. Dieser Wirkstoff tritt vermutlich darum häufiger und in höheren Konzentrationen auf, weil er in vielen Herbizidmischungen für Mais das Atrazin ersetzt, z.T. in Kombination mit Metolachlor (*Abb. 4.3*). In diesem Zusammenhang muss darauf hingewiesen werden, dass Terbutylazin als toxischer eingeschätzt wird als Atrazin. Die Werte für das Chronische und das Akute Qualitätskriterium sind beim Terbutylazin rund fünfmal kleiner als beim Atrazin (s. *Tab. 2.2*). Die maximale Konzentration des Terbutylazins in den Wochenmischproben der Kampagne 2012 erreichte rund einen Drittel des Werts des Chronischen Qualitätskriteriums (s. *Tab. 3.4*).

Abb. 4.3: Konzentrationen von Terbutylazin und Metolachlor in den Wochenmischproben 2012, in denen beide Verbindungen nachgewiesen werden konnten



- Terbutryn schliesslich konnte im Jahr 2012 in allen Wochenmischproben in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden werden, während es 2007 in lediglich einer Probe gefunden wurde. Das erstaunt, da für alle Pflanzenschutzmittel, die Terbutryn als Wirkstoff enthalten, keine Bewilligung mehr existieren. Die Aufbrauchfrist dieser Mittel lief am 31.7.2011 ab. Seither ist Terbutryn nur noch in Biozidprodukten, z.B. als Algizid in Fassadenanstrichen, zugelassen.

Diazinon und Isoproturon, die im Jahr 2007 noch in der Gruppe III vertreten waren, sind im Jahr 2012 in der Gruppe IV zu finden. Das heisst, sie waren im Jahr 2012 nur noch in weniger als der Hälfte der Proben zu finden, wobei ihre Durchschnittskonzentration in diesen Proben weniger als 0.1 µg/l betrug.

Auffallend ist ferner, dass die Anzahl Nachweise von Atrazin erst um zehn Prozent gesunken ist, obwohl dieser Wirkstoff seit Ende Juni 2011 nicht mehr verwendet werden darf. Allerdings sank die Durchschnittskonzentration von 0.045 µg/l im Jahr 2007 auf einen Drittel dieses Werts, nämlich 0.015 µg/l, im Jahr 2012. Das Abbauprodukt Desethylatrazin ist immer noch in 100 Prozent der Proben nachweisbar. Hingegen konnte Simazin, dessen Aufbrauchfrist Ende 2011 ablief, in den Proben der Kampagne 2012 nicht mehr nachgewiesen werden.

Die Verbindungen, die in weniger als der Hälfte der Proben und in einer Durchschnittskonzentration unterhalb des Anforderungswerts der Gewässerschutzverordnung nachgewiesen wurden (Gruppe IV), sind in der Tabelle 4.1 nicht aufgeführt.

4.1.3 Vergleich der Wochenmisch- mit den Monatsstichproben

In Abbildung 4.4 werden die durchschnittliche Anzahl Nachweise oberhalb der Bestimmungsgrenze und oberhalb des Anforderungswerts der Gewässerschutzverordnung sowie die durchschnittlichen Konzentrationen an Schadstoffen in den beiden Probenotypen miteinander verglichen (s. Tab. 3.3).

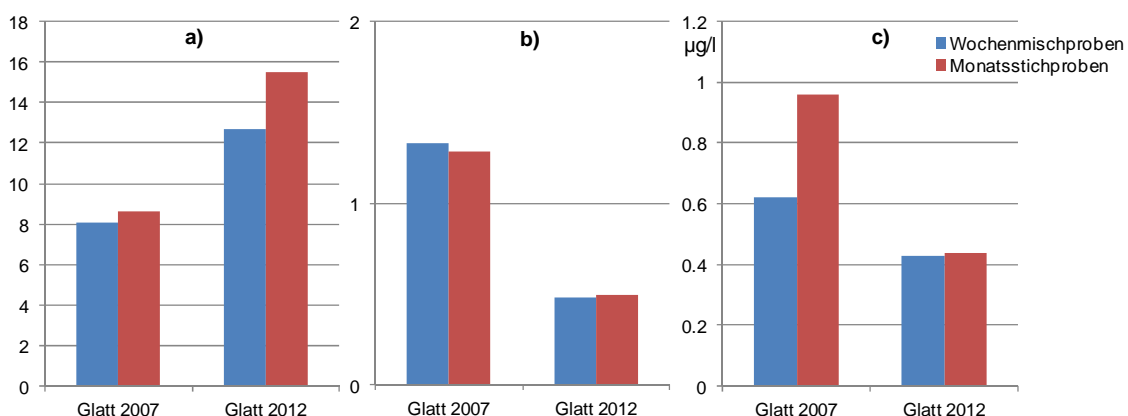


Abb. 4.4: Durchschnittliche Anzahl Nachweise oberhalb Bestimmungsgrenze (a) und Anforderungswert der Gewässerschutzverordnung (b) sowie durchschnittliche Konzentration an Pestiziden und Abbauprodukten (c) in den Wochenmisch- und Monatsstichproben der beiden Kampagnen 2007 und 2012 an der Hauptmessstelle «Glatt vor Rhein»

Aus Abbildung 4.3 wird ersichtlich, dass die Monatsstichproben ein ähnliches Bild der Belastung vermitteln wie die Wochenmischproben. Vergleicht man die Monatsstichproben der beiden Kampagnen, so wird bestätigt, was bereits bei der Diskussi-

on der Wochenmischproben festgehalten wurde (s. Kap. 4.1): Im Jahr 2012 konnten in der durchschnittlichen Monatsstichprobe mehr Verbindungen in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden als 2007, während die Anzahl Verbindungen, die in einer Konzentration oberhalb des Anforderungswerts der Gewässerschutzverordnung vorlagen, sowie die Durchschnittskonzentration im Jahr 2012 kleiner war als 2007. Wie bereits in Kapitel 4.1 erwähnt, könnte der Grund für die grössere Anzahl Verbindungen, die im Jahr 2012 in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze gemessen wurden, sein, dass für die Kampagne 2012 sechs Verbindungen, die im Jahr 2007 kein einziges Mal gefunden werden konnten, durch drei ersetzt wurden, die 2012 wiederholt in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze vorlagen. Zudem hatten neun der Verbindungen, die im Jahr 2012 nachgewiesen werden konnten, eine tiefere Bestimmungsgrenze als 2007. Die kleinere Anzahl Verbindungen, die in der Durchschnittsprobe der Kampagne 2012 in einer Konzentration oberhalb des Anforderungswerts der Gewässerschutzverordnung gefunden wurden, und die tiefere Durchschnittskonzentration deuten hingegen auf eine geringere Belastung der Glatt im Jahr 2012 im Vergleich zu 2007.

Von den 46 Verbindungen, die in der Tabelle 3.4 aufgeführt sind, konnten im Jahr 2007 17 Verbindungen sowohl in den Wochenmischproben als auch in den Monatsstichproben, fünf Verbindungen nur in den Wochenmischproben und eine Verbindung nur in den Monatsstichproben in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden. Zwanzig Verbindungen konnten in beiden Probenotypen nie in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden, drei Verbindungen wurden noch gar nicht untersucht. In den Wochenmischproben lag die Konzentration von sechs Verbindungen in mindestens einer Probe oberhalb des Anforderungswerts der Gewässerschutzverordnung, bei den Monatsstichproben waren es fünf. Nur zwei Verbindungen, die häufig und in hohen Konzentrationen gefunden wurden (DEET und Mecoprop), traten in beiden Probenotypen in einer Konzentration oberhalb des Anforderungswerts auf. (Abb. 4.4 a)) Bei 16 Verbindungen wurde in der Wochenmischprobe ein höherer Maximalwert gemessen als in der Monatsstichprobe, bei sechs Verbindungen war es umgekehrt, eine Verbindung zeigte in beiden Probenotypen die gleiche maximale Konzentration.

Im Jahr 2012 wurden 22 Verbindungen sowohl in den Wochenmischproben als auch in den Monatsstichproben in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen, fünf Verbindungen nur in den Wochenmischproben und vier Verbindungen nur in den Monatsstichproben (s. Tab. 3.4). Die Anzahl Verbindungen, die weder in einer Wochenmisch- noch in einer Monatsstichprobe in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden konnten, betrug 15. In den Wochenmischproben lag die Konzentration von fünf Verbindungen in mindestens einer Probe oberhalb des Anforderungswerts der Gewässerschutzverordnung, bei den Monatsstichproben waren es zwei. Dabei handelte es sich um Propyzamid und Mecoprop, die auch in den Wochenmischproben mindestens einmal in einer Konzentration oberhalb des Anforderungswerts auftraten. (Abb. 4.4 b)) Bei 24 Verbindungen

wurde in der Wochenmischprobe ein höherer Maximalwert gemessen als in der Monatsstichprobe, bei sieben Verbindungen war es umgekehrt.

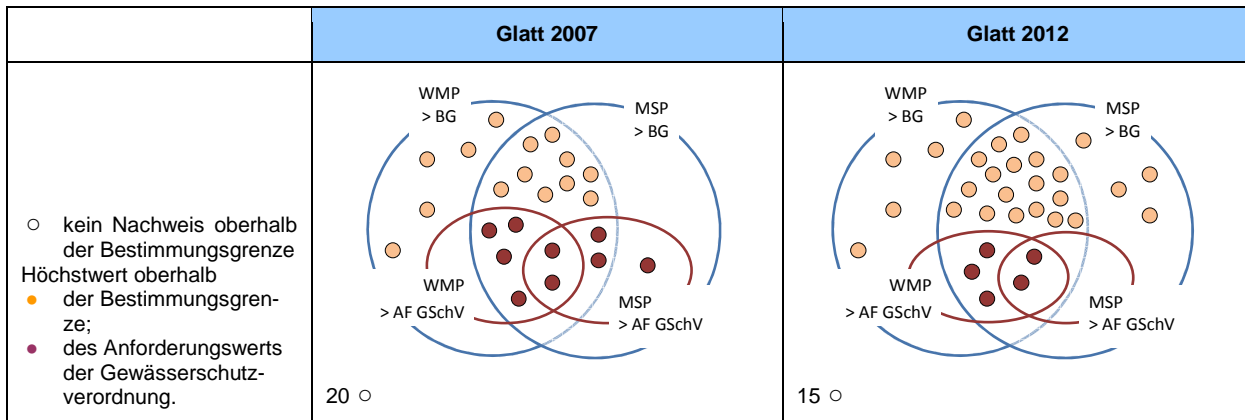


Abb. 4.5: Vergleich der Wochenmisch- mit den Monatsstichproben (WMP/MSP > BG/>AF GSchV: Höchstwert in der Wochenmisch-/Monatsstichprobe lag oberhalb der Bestimmungsgrenze/Anforderungswert der Gewässerschutzverordnung)

Vergleicht man die Anzahl Verbindungen, die in den Wochenmischproben in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze oder des Anforderungswerts der Gewässerschutzverordnung gefunden wurden, mit der Anzahl Verbindungen, die man in den Monatsstichproben fand, so stellt man fest, dass die Anzahl bei den Wochenmischproben grösser ist (s. Tab. 3.4). Vergleicht man die Höchstwerte, die in den Wochenmisch- und den Monatsstichproben gemessen wurden, so stellt man fest, dass die Höchstwerte in den Wochenmischproben die Höchstwerte in den Monatsstichproben bei rund dreimal mehr Verbindungen übertreffen.

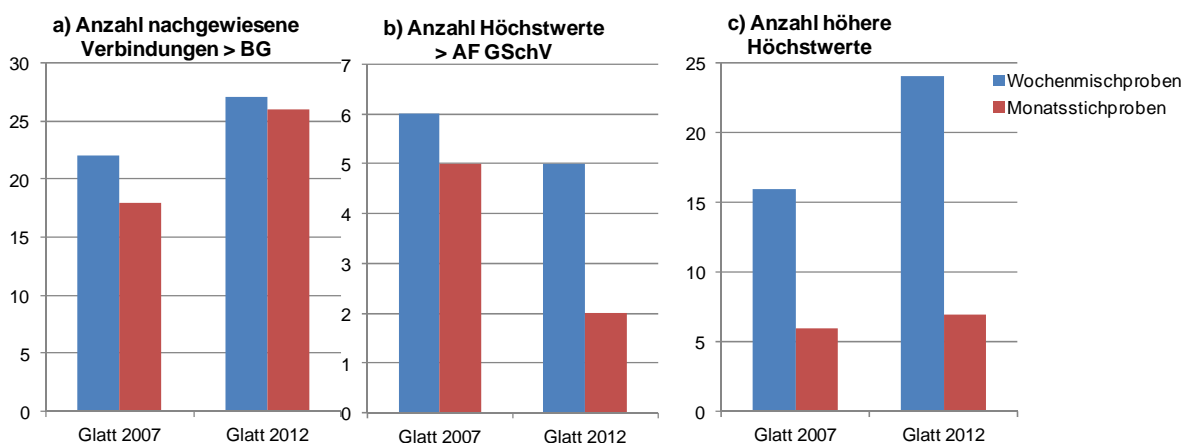


Abb. 4.6: Vergleich der Anzahl Verbindungen in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze (BG), der Anzahl Höchstwerte oberhalb des Anforderungswerts der Gewässerschutzverordnung (AF GSchV) und der Anzahl Verbindungen, die den höchsten Wert in einer Wochenmisch- resp. Monatsstichprobe zeigten

Aus diesen Resultaten kann geschlossen werden, dass die Wochenmischproben insgesamt ein umfassenderes Bild der Belastung eines Fließgewässers ergeben als die Monatsstichproben. Der Hauptgrund liegt darin, dass kurzzeitig auftretende Pestizide oder Konzentrationsspitzen mit den Monatsstichproben nur zufällig erfasst werden, während sie in den Wochenmischproben immer zum Gesamtbild beitragen.

Zudem stehen den acht Monatsstichproben 24 (2007) resp. 29 (2012) Wochenmischproben gegenüber.

4.1.4 Jahreszeitlicher Verlauf der Belastung

Der Verlauf der Pestizidbelastung zeigt in beiden Untersuchungsperioden die typische Hügelform mit tieferen Konzentrationen zu Beginn des Frühlings und im Herbst sowie höheren Konzentrationen zwischen Mitte Frühling und Ende Sommer. Dieser Verlauf widerspiegelt die Applikationsperioden der Pflanzenschutzmittel in der Landwirtschaft. Vergleicht man die Glatt mit Furtbach, Aabach, Jonen oder Repisch, so stellt man fest, dass der Verlauf der Pestizidbelastung in der Glatt weniger ausgeprägte Spitzen zeigt. Der Grund dafür könnte sein, dass die Glatt von diesen Fließgewässern den höchsten mittleren Abfluss aufweist. Dadurch werden hohe Pestizideinträge stark verdünnt [4,6].

Die erhöhten Konzentrationen im Frühjahr 2012 sind zu einem guten Teil durch Mecoprop verursacht, die Konzentrationsspitze in Woche 28 durch Propachlor. Im Jahr 2007 wurde zwischen Mitte Mai und Mitte August die grösste Belastung mit Pestiziden und ihren Abbauprodukten gefunden; die durchschnittliche Summe der Konzentrationen betrug in dieser Zeit 0.9 µg/l im Vergleich zu 0.3 µg/l für die Zeit von Mitte August 2007 bis zum Ende der Untersuchungsperiode 2007. Auffallend ist, dass die Hauptverursacher der Belastung Mecoprop und DEET sind, die zusammen 65% der Gesamtkonzentration an Schadstoffen ausmachen. In den Herbstmonaten ist zudem Isoproturon nachzuweisen. [4]

4.1.5 Frachten

Der Verlauf der Werte für die wöchentlichen Frachten entspricht im grossen Ganzen dem Verlauf der Konzentrationen (s. Abb. 3.7). Auffallend ist lediglich die hohe Fracht von 11.7 kg, die im Jahr 2007 in Woche 32 gemessen wurde. Zurückzuführen ist dieser Spitzenwert auf das Hochwasser vom 9. August 2007; an diesem Tag wurde ein mittlerer Tagesabfluss von 62 m³/s registriert. Im Jahr 2012 wurde der maximale Wert für die wöchentliche Fracht in der Woche 24 mit 4.5 kg erreicht.

Die Werte für die Frachten bestätigen, dass die Glatt im Jahr 2012 weniger belastet war als 2007 (s. Abb. 3.8). Im Jahr 2007 betrug die mittlere wöchentliche Fracht 3.1 kg, im Jahr 2012 war sie um ein Drittel kleiner, nämlich 1.9 kg. Die mittleren Abflüsse der beiden Jahre waren von März bis Oktober durchaus vergleichbar, nämlich 8.0 m³/s im Jahr 2007 und 7.9 m³/s im Jahr 2012 (s. Tab. 1.1), wobei im Jahr 2012 kein so ausgeprägtes Hochwasser wie 2007 auftrat.

4.2 Glyphosat und AMPA

Im Untersuchungszeitraum März bis Oktober 2012 lagen Glyphosat und AMPA in allen Wochenmisch- und Monatsstichproben in Konzentrationen oberhalb des Anforderungswerts der Gewässerschutzverordnung vor (s. Kap. 3.3). Die höchsten Konzentrationen wurden Anfang Mai bis Mitte September gefunden. Dies entspricht dem Zeitraum, in dem Glyphosat primär in der Landwirtschaft, aber auch bei der Unkrautbekämpfung entlang von Bahngleisen und Nationalstrassen sowie im privaten Be-

reich, eingesetzt wird. [11] Am höchsten war die Konzentration mit 4.5 µg/l in der Woche 33. Gegen Ende des Untersuchungszeitraumes nahm sie ab auf 0.45 µg/l. Generell ist eine Abnahme der Konzentrationen nach Woche 37 zu beobachten. Die Konzentrationen von AMPA schwankten weniger und reichten von 0.7 (Woche 25) bis 3.9 µg/l (Woche 23). Eine Abnahme im Herbst wie bei Glyphosat war nicht festzustellen.

Die Konzentrationen in den Monatsstichproben und den in der gleichen Woche genommenen Wochenmischproben wurden auf eine allfällige Korrelation hin überprüft. Für Glyphosat ist eine schwache Korrelation festzustellen, wobei in der Mehrzahl der Wochenmischproben die Konzentrationen höher waren als in den Stichproben. Für AMPA ist hingegen keine Korrelation zu sehen. Ein Zusammenhang zwischen Abfluss und Konzentrationen war für Glyphosat nur selten zu erkennen. Die Konzentrationen von AMPA waren konstant relativ hoch, in der Regel oberhalb von 1 µg/l. Mitte Juni bis Mitte Juli waren die Konzentrationen tiefer als sonst während der Sommersaison, vermutlich wegen grösserer Verdünnung. [11]

Die Frachten von Glyphosat und AMPA in der Glatt, berechnet aus den Konzentrationen in den Wochenmischproben und den mittleren Wochenabflüssen (s. Kap. 3.4.2), lagen im Bereich von 0.5 bis 27 resp. drei bis 30 kg/Woche. Sie variierten damit stärker als die entsprechenden Konzentrationen, da hohe Konzentrationen bei hohen Abflüssen zu sehr hohen Frachten führen können. Insgesamt wurden von Anfang März bis Ende Oktober 197 kg Glyphosat und 355 kg AMPA von der Glatt in den Rhein getragen.

Im Vergleich zu den anderen Wirkstoffen aus Pflanzenschutzmitteln und deren Abbauprodukten, die im Rahmen der Pestiziduntersuchungen 2012 an der Hauptmessstelle «Glatt vor Rhein» analysiert wurden, sind Glyphosat und AMPA sowohl bezüglich Höhe der Konzentrationen als auch Dauer des Auftretens die mit Abstand wichtigsten Verbindungen.

5 Literatur

- [1] Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft AWEL. Baudirektion Kanton Zürich (2012): *Untersuchung der Oberflächengewässer. Messprogramm 2012/2013.*
- [2] Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft AWEL. Baudirektion Kanton Zürich (2008): *Pestiziduntersuchungen bei den Hauptmessstellen Furtbach Würenlos und Glatt vor Rhein im Jahr 2007.*
- [3] Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft AWEL. Baudirektion Kanton Zürich (2009): *Pestiziduntersuchungen bei den Hauptmessstellen Furtbach Würenlos und Jonen nach ARA Zwillikon im Jahr 2008.*
- [4] Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft AWEL. Baudirektion Kanton Zürich (2010): *Pestiziduntersuchungen bei den Hauptmessstellen Furtbach bei Würenlos, Glatt vor Rhein, Jonen nach ARA Zwillikon und Reppisch bei Dietikon in den Jahren 2007 bis 2009.*
- [5] Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft AWEL. Baudirektion Kanton Zürich (2011): *Pestiziduntersuchungen bei den Hauptmessstellen Töss bei Freienstein und Aabach bei Mönchaltorf im Jahr 2010 mit einem Vergleich zu den Resultaten der Untersuchungen 2007 bis 2009 bei den Hauptmessstellen an Furtbach, Glatt, Jonen und Reppisch.*
- [6] Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft AWEL. Baudirektion Kanton Zürich (2012): *Pestiziduntersuchungen bei den Hauptmessstellen Furtbach bei Würenlos und Aabach bei Mönchaltorf im Jahr 2011 mit einem Vergleich zu den Resultaten der früheren Untersuchungen an diesen Stellen.*
- [7] Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft AWEL. Baudirektion Kanton Zürich (2004): *Pestizide in Fließgewässern des Kantons Zürich – Auswertungen der Untersuchungen 1999 bis 2003.*
- [8] Balsiger, Christian: *Gewässerbelastung durch Pestizide.* GWA 3 (2007): 177 - 185.
- [9] http://www.hydrodaten.admin.ch/lhg/sdi/jahrestabellen/2415Q_12.pdf (letzter Aufruf: 5.2.2013)
- [10] http://www.hw.zh.ch/chemie/fg/112_L.pdf (letzter Aufruf: 5.2.2013)
- [11] Poiger, Thomas; Zampiccoli, Manuel; Buerge Ignaz J. (2013): *Analyse von Glyphosat und AMPA in Gewässern im Einzugsgebiet der Glatt, 2012.* Bericht z.H. AWEL. Forschungsanstalt Agroscope Changins-Wädenswil ACW, Wädenswil, 30.1.2013
- [12] Chèvre, Nathalie: *Pestizide in Schweizer Oberflächengewässern – Wirkungsbasierte Qualitätskriterien.* GWA 4 (2006): 297-307.