

environmental chemistry

Heinz Singer

Eawag
Überlandstrasse 133
Postfach 611
8600 Dübendorf

Telefon direkt +41 (0)58 765 5577

Telefax direkt +41 (0)58 765 5028

heinz.singer@eawag.ch

Telefon +41 (0)58 765 55 11
Telefax +41 (0)58 765 50 28
www.eawag.ch

eawag
aquatic research **ooo**



Schlussbericht

an das Bundesamt für Umwelt

‘Echtzeit Erfassung von Pflanzenschutzmitteln und ausgewählten Abwasser-Markersubstanzen im Doubs mittels MS²field Trailer und Pyrethroid Spezialanalytik‘

Eawag

Ann-Kathrin McCall

Michael Patrick

Philipp Longrée

Michael Stravs

Christoph Ort

Heinz Singer

Kontakt: Heinz Singer, Eawag, heinz.singer@eawag.ch,
Dübendorf, April 2020



1	Ausgangslage und Zielsetzung	1
2	Vorgehen	2
2.1	Probenahmeorte	2
2.1.1	Standort für das MS ² field System	4
2.1.2	Standort für die Pyrethroid-Probenentnahme	4
2.2	Auswahl der Zielanalyten	4
2.2.1	Zielanalyten für die MS ² field Messungen	4
2.2.2	Zielanalyten für die Pyrethroid-Messungen	5
2.3	Methoden	5
2.3.1	Echtzeiterfassung der Pflanzenschutzmittel mit MS ² field	5
2.3.2	Messung der Pyrethroide und Organophosphate in Mischproben	9
3	Resultate und Interpretation	9
3.1	Resultate der Echtzeiterfassung mit MS²field	12
3.2	Resultate der Messungen der Pyrethroide und Organophosphate in Mischproben	19
4	Zusammenfassung & Fazit	24
4.1	Ausblick	25
5	Referenzen	27
Anhang		28

1 Ausgangslage und Zielsetzung

Das Überleben des Fisches Aprons im Doubs wird durch zahlreiche Einflüsse wie Staustufen, Freizeitnutzung, Eintrag von (Schad-)Stoffen aus Siedlungen, Gewerbe und Landwirtschaft, beeinflusst. Um das Ökosystem für den Apron zu verbessern, wurde der Nationale Aktionsplan für den Doubs 2015 gestartet [1] und 2019 angepasst [2]. Eine der sechs prioritären Stossrichtungen des Aktionsplans ist die Erfassung und Verbesserung der physikalisch-chemischen Wasserqualität des Doubs.

Die Wasserqualität wird an verschiedenen Messstellen entlang des Doubs online auf Standard physikalisch-chemische Parameter überwacht. Die Messstation Ocourt befindet sich am weitesten unten im Abstrom des Doubs, bevor der Fluss die Schweiz verlässt. An dieser Messstelle überwacht der Kanton Jura (Office de l'environnement) online einige Parameter (u.a. Konduktivität, pH, Durchfluss, Stickstoff) [3].

In den letzten Jahren wurden stichprobenartige Messkampagnen zur Beurteilung der Verschmutzung des Doubs mit Mikroverunreinigungen durchgeführt ([3][5][9][16]). Diese kurzzeitigen Spezialkampagnen wurden im Auftrag des BAFU, der Kantone Jura und Neuchâtel und Nichtregierungsorganisationen durchgeführt und zeigten eine niedrige bis mittlere Belastung mit Mikroverunreinigungen im Doubs im Vergleich zu anderen Schweizer Gewässern auf. Jedoch basieren alle bisherigen Messkampagnen auf Wochenmischproben und können somit nur einen kurzen Einblick in die chronische Belastung des Ökosystems geben.

Der Doubs verläuft im Jura im Karstgebiet. Das Grundwasser zirkuliert in Klüften und Höhlen und unterliegt einer anspruchsvollen Hydrogeologie und Dynamik. Es ist wenig bekannt, inwieweit das Karstgebiet den Wasserfluss des Doubs beeinflusst [3][7]. Da die Fliessgeschwindigkeiten und Fliessdistanzen des Karstgrundwassers verhältnismässig hoch sind, könnten Einflüsse wie Starkregenfälle, Gewitter oder Schneeschmelze einen Einfluss auf die Dynamik im Doubs haben. Mögliche Konzentrationsspitzen von Stoffen konnten mit der bisherigen Probenahme und Analyse nicht erfasst werden. Zusätzlich war durch die Wahl der Messmethoden (meistens Kopplung zwischen Flüssigchromatografie und hochauflösender Massenspektrometrie) die Liste der zu detektierenden Substanzen eingeschränkt. Dazu zählen stark sorbierende oder schnell abbauende Substanzen (z. B. Pyrethroide, Folpet, Amitraz).

Das Ziel dieses Projektes war die Schadstoffdynamik von ausgewählten Pflanzenschutzmitteln (PSM), welche im Einzugsgebiet eingesetzt wurden, in Echtzeit und zeitlich hochaufgelöst zu erfassen. Zusätzlich sollte eine Auswahl der stark sorbierenden Pyrethroide und Organophosphate, welche eine hohe Toxizität gegenüber Wasserorganismen besitzen, mit einer neuen Spezialanalytik im Labor für den gleichen Messzeitraum erfasst werden.

2 Vorgehen

An der Eawag wurde im Projekt MS²field ein hochauflösendes Massenspektrometer in einen Anhänger eingebaut, um damit direkt vor Ort in zeitlich hoher Auflösung alle 20 Minuten Wasserproben umfassend auf Mikroverunreinigungen messen zu können [4]. Diese Einheit ermöglicht die Analyse von polaren, organischen Mikroschadstoffen wie Pestizide und abwasserbürtige Haushaltssubstanzen in vergleichbarer Qualität wie Proben, die im Labor analysiert werden. Mit diesem mobilen Messgerät wurde über einen Zeitraum von sechs Wochen die Dynamik der möglichen Pestizidkonzentrationen sowie ausgewählter Abwasser-Leitsubstanzen (Verifizierung der Ergebnisse) im Doubs gemessen. Zusätzlich wurden 3.5-Tagesmischproben aus dem Doubs genommen, um im Labor mit einer Spezialanalytik die Pyrethroide- und Organophosphat-Insektizide zu analysieren. Diese Insektizide können bereits im pg/Liter-Bereich für empfindliche Wasserorganismen ein Risiko darstellen. Konzentration in einem solch niedrigen Konzentrationsbereich können derzeit nur mit einer aufwändigen Spezialanalytik im Labor erfasst werden.

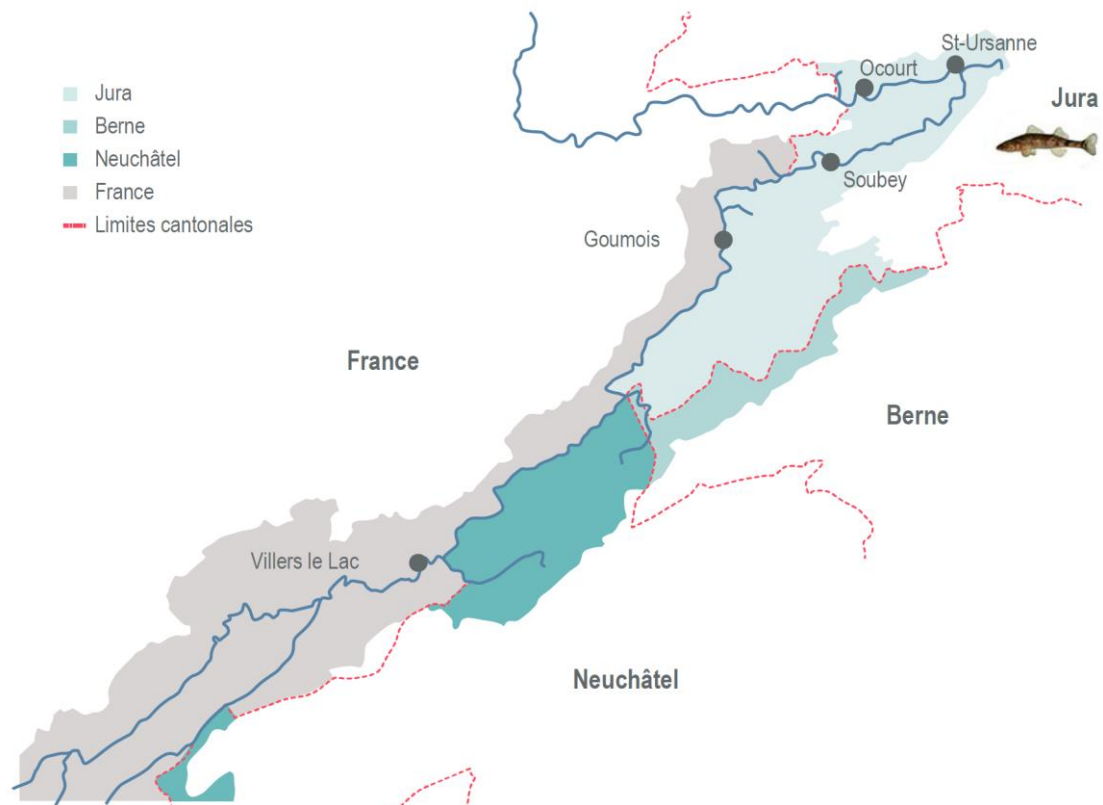


Abbildung 1: Verlauf des Doubs in der Schweiz (Abb. EPTB [7]).

2.1 Probenahmeorte

Die ausgewählten Probenahmeorte für die Überprüfung der Wasserqualität liegen in St. Ursanne und Ocourt bevor der Doubs die Schweiz verlässt (Abbildung 1). Das Einzugsgebiet ist geprägt von Wäldern (41%) und Wiesen [3]. Der Doubs macht von Soubey an eine Schleife (Clos du Doubs). Hier ist das Einzugsgebiet geprägt von Freiflächen und Dörfern sowie z.T. landwirtschaftlichen Aktivitäten mit

geringer Intensität. Der größte Teil der landwirtschaftlichen Nutzfläche besteht aus Grünland. Der Anteil des durchschnittlich behandelten Abwassers beträgt 6% (weitere Informationen zum Doubs und Einzugsgebiet siehe [6][7]).



Abbildung 2: Platzierung des MS²field Messanhängers (Bild links oben) in St Ursanne (Bild unten, 47.36660, 7.16095 (WGS 84, lat/lon), Karte: CNES, Spot Image, swisstopo, NPOC, BAFU + Kanton, public.geo.admin.ch). Der Probenahmeschlauch wurde direkt im Überlaufkanal des Wasserfalls verankert (Bild rechts oben).

2.1.1 Standort für das MS²field System

In St. Ursanne wurde der MS²field Messanhänger vor dem Clos du Doubs (Route des Rangiers 57, 2882 Saint-Ursanne) aufgestellt, um kontinuierlich Wasser aus dem kleinen Seitenarm/der Umgehung des Wasserfalls unterhalb der Fussgängerbrücke zu nehmen (Abbildung 2). Dieser Messpunkt liegt stromaufwärts der ARA St. Ursanne.

2.1.2 Standort für die Pyrethroid-Probenentnahme

In Ocourt wurden mit dem vorhandenen Probenahmesystem des Kanton Jura die 3.5-Tagesmischproben für die Pyrethroid Analysen genommen. Die Probenahme- und Messstation Ocourt dient dem Kanton und Bund als Referenzstation für die Wasserqualität im Doubs. Hier werden online Messungen von chemischen und physikalischen Parametern (Konduktivität, Sauerstoff, pH) sowie Makronährstoffe durchgeführt. Hier wird die Wasserqualität in Tagesmischproben ca. 1x pro Monat auf eine kleine ausgewählte Anzahl an Mikroverunreinigungen (Benzotriazol, 4-/5-Methylbenzotriazol) überprüft.

2.2 Auswahl der Zielanalyten

2.2.1 Zielanalyten für die MS²field Messungen

Basierend auf einer Umfrage im Einzugsgebiet des Doubs zum Einsatz von Pflanzenschutzmitteln im Jahr 2018 wurden eine Auswahl von Pflanzenschutzmittel als Zielanalyten festgelegt (Tabelle 1). Aus diesen wurden die mit der Messmethodik des MS²field analysierbaren Zielanalyten dieser Studie ausgewählt. Schlussendlich konnten nach den Messungen und Qualitätskontrollen 17 Pestizide analysiert werden (Spalte 3). Es ist durchaus möglich, dass weitere PSM im Einzugsgebiet eingesetzt wurden, welche im Rahmen dieser Studie nicht analysiert wurden und möglicherweise die Wasserqualität des Doubs beeinträchtigen. Um den Einfluss von Abwasser auf die Gewässerqualität des Doubs beurteilen zu können, wurden neben den ausgewählten Pflanzenschutzmitteln auch typische abwasserstämmige Substanzen (ARA Leitsubstanzen), wie zum Beispiel *5-Methyl-Benzotriazol*, *Benzotriazol*, *Candesartan*, *Irbesatan*, *Carbamazepin*, *Metoprolol* und *Venlafaxin*, ausgewählt.

Tabelle 1: Auswahl der Zielanalyten – Auswahl basierend auf Umfrage im Einzugsgebiet, technisch mit dem MS²field messbare Analyten sowie die finalen Analyten, welche die Qualitätssicherung bestanden haben

Analytenauswahl basierend auf Umfrage	Messtechnisch mit MS ² field erfassbar	Finale Analytenauswahl
2,4-D	2,4-D	2-4-D/ Dicamba*
Dicamba	Dicamba	2-4-D/ Dicamba*
Dimethenamid	Dimethenamid	-
Fluroxypyr	Fluroxypyr	Fluroxypyr
Foramsulfuron	Foramsulfuron	Foramsulfuron
Iodosulfuron-methyl	Iodosulfuron-methyl	Iodosulfuron-methyl
Lenacil	Lenacil	Lenacil
Mandipropamid	Mandipropamid	Mandipropamid
MCPB	MCPB	MCPB
Mecoprop	Mecoprop	Mecoprop
Mesotrione	Mesotrione	-
Metamitron	Metamitron	Metamitron
Metribuzin	Metribuzin	Metribuzin
Metsulfuron-methyl	Metsulfuron-methyl	Metsulfuron-methyl
Nicosulfuron	Nicosulfuron	Nicosulfuron
Pyroxsulam	Pyroxsulam	Pyroxsulam
Rimsulfuron	Rimsulfuron	Rimsulfuron
Thiencarbazone-methyl	Thiencarbazone-methyl	Thiencarbazone-methyl
Thifensulfuron-methyl	Thifensulfuron-methyl	Thifensulfuron-methyl
Tribenuron-methyl	Tribenuron-methyl	-
Triclopyr	Triclopyr	-

* = Konzentration als Summe der Substanzen (isobare, co-eluierende Substanzen)

2.2.2 Zielanalyten für die Pyrethroid-Messungen

Neben den 16 als Pflanzenschutzmittel oder Biozide zugelassenen Pyrethroiden *Bifenthrin*, *Cypermethrin*, *Deltamethrin*, *Etofenprox*, λ -*Cyhalothrin*, *Tefluthrin*, *Permethrin*, *Empenthrin*, *Fenvalerate*, *t-Fluvalinate*, *Acrinathrin*, *Cyfluthrin*, *Cyphenothrin*, *Transfluthrin*, *Metofluthrin* und *Phenothrin* wurden auch die beiden Organophosphate *Chlorpyrifos* und *Chlorpyrifos-methyl* im Labor analysiert. Die eher polaren als Biozid zugelassenen Pyrethroide *Allethrin*, *Prallethrin*, *Tetramethrin* und *Imiprothrin* konnten mit dieser Methode nicht quantifiziert werden.

2.3 Methoden

2.3.1 Echtzeiterfassung der Pflanzenschutzmittel mit MS²field

Der MS²field Messanhänger wurde am 21.8.2019 in St Ursanne (siehe Abbildung 2) installiert und am 21.10.2019 abgebaut. Der validierte Messbetrieb, in welchem quantitative Konzentrationsbestimmungen durchgeführt wurden, erstreckte sich vom 27.8.2019 bis zum 8.10.2019. Der Messbetrieb wurde nur durch Instandhaltungsarbeiten unterbrochen. Insgesamt wurden pro Stunde drei Proben

inklusive regelmässiger Qualitätskontrollen wie aufdotierte Proben (gespikete Proben) und Blindwerte analysiert. Aus dem Doubs wurde hierzu kontinuierlich mit ca. 10 Liter pro Minute Wasser über einen selbstreinigenden Filter gepumpt. Alle 20 Minuten wurde mit Hilfe eines Autosamplers automatisch zum Zeitpunkt der Probenahme ein Ventil geöffnet und 500 µl Probenfiltrat mit isotoopenmarkiertem Standards versetzt. Anschliessend wurde das so aufbereitete Probenfiltrat online über ein Festphasenextraktionsystem angereichert, flüssigchromatographisch getrennt und an einem hochauflösenden Massenspektrometer gemessen (Details siehe Publikation [8]).



Abbildung 3: Messanhänger MS²field am Clos du Doubs in St. Ursanne.

Probenaufbereitung

Mit dem Dilutor des Autosamplers wurden 500 µl der Proben mit 750 µl Wasser (80% Reinstwasser (Nanopur), 20% Evian) verdünnt und mit einer isotoopenmarkierten Standardlösung (IS) (100 ng/L) versetzt. Mit der LC-Pumpe wurde die so vorbereitete Probe über die online SPE Kartusche (XBridge C18 BEH, 10 µm, 1cm Länge, Waters) in 2 min angereichert. Die Flussrate von Eluent A (Nanopure mit 0.1% Armeisensäure) betrug 1 mL/min. Alle sieben bis zehn Tage wurde die Kartusche, im Rahmen der Unterhaltungsarbeiten oder beim Erreichen eines maximalen Drucks von 100 bar, gewechselt. Neben den Wasserproben aus dem Doubs wurden auch etwa jede 100-ste Doubsprobe mit einer bekannten Analytenmenge aufgestockt (Wasserprobe aus Doubs + Spike Lösung + IS), um die Richtigkeit der Analyse überprüfen zu können. Des Weiteren wurden periodisch wiederkehrend Kalibrationsstandards in Reinstwasser (aufgespikete Blindprobe = Blank + Spike Lösung + IS) gemessen. Zur erweiterten Qualitätskontrolle wurden auch verschiedene Blank- und Blindwertproben regelmässig analysiert: Blankprobe (80% Reinstwasser und 20% Evian), Blindprobe (Blankprobe + IS).

Tabelle 2: Ausgewählte Analyten mit CAS-Nr., Zuordnung zur Wirkstoffgruppe, isotopenmarkierten internen Standard, durchschnittlicher Analyt-Wiederfindung und Bereich der Bestimmungsgrenze (LOQ)

	CAS-Nr.	Wirkstoffgruppe	Interner Standard	Ø Analyt Wiederfindung (Konz. basiert)	MS ² field LOQ _{max} ** (ng/L)
Leitsubstanzen ARA					
5-Methyl-Benzotriazol/ 4-Methyl-Benzotriazol*	26725-51-9 & 2592-95-2	Korrosionsschutzmittel	5-Methyl-Benzotriazol-D6	79%	6
Amisulprid	71675-85-9	Pharmazeutika	Amisulpride-D5	88%	11
Benzotriazol	95-14-7	Korrosionsschutzmittel	Benzotriazol-D4	65%	62
Candesartan	139481-59-7	Pharmazeutika	Candesartan-D5	80%	5
Carbamazepin	298-46-4	Pharmazeutika	Carbamazepin-D8	84%	5
Citalopram	59729-33-8	Pharmazeutika	Citalopram-D6	108%	6
Diclofenac	15307-86-5	Pharmazeutika	Diclofenac-D4	81%	11
Irbesatan	138402-11-6	Pharmazeutika	Candesartan-D5	75%	5
Metoprolol	37350-58-6	Pharmazeutika	Metoprolol-D7	81%	8
Venlafaxin	93413-69-5	Pharmazeutika	Venlafaxin-D6	85%	1.5
Zielanalyten					
2-4-D/ Dicamba*	94-75-7/ 1918-00-9	Pflanzenschutzmittel	2-4-D-D3	80%	60
Dimethenamid	87674-68-8	Pflanzenschutzmittel	Dimethenamid-D3	78%	11
Fluroxypyr (freie Säure)	69377-81-7	Pflanzenschutzmittel	2-4-D-D3	46%	43
Foramsulfuron	173159-57-4	Pflanzenschutzmittel	Metribuzin-(S-methyl-D3)	88%	9
Iodosulfuron-methyl	144550-36-7	Pflanzenschutzmittel	Dimethenamid-D3	94%	20
Lenacil	96639	Pflanzenschutzmittel	Lenacil(cyclohexyl-D4)	81%	12
Mandipropamid	374726-62-2	Pflanzenschutzmittel	Dimethenamid-D3	122%	23
MCPB	94-81-5	Pflanzenschutzmittel	MCPB-D6	80%	28
Mecoprop	93-65-2	Pflanzenschutzmittel	Mecoprop-D6	84%	7
Metamitron	41394-05-2	Pflanzenschutzmittel	Metamitron-D5	75%	2
Metribuzin	21087-64-9	Pflanzenschutzmittel	Metribuzin-(S-methyl-D3)	78%	2
Metsulfuron-methyl	74223-64-6	Pflanzenschutzmittel	Metsulfuron-methyl-D3	74%	10
Nicosulfuron	111991-09-4	Pflanzenschutzmittel	Nicosulfuron-D6	72%	5
Pyroxulam	422556-08-9	Pflanzenschutzmittel	Nicosulfuron-D6	78%	9
Rimsulfuron	122931-48-0	Pflanzenschutzmittel	Nicosulfuron-D6	56%	10
Thiencarbazone-methyl	317815-83-1	Pflanzenschutzmittel	Nicosulfuron-D6	75%	21
Thifensulfuron-methyl	79277-27-3	Pflanzenschutzmittel	Mecoprop-D6	64%	11

* = Konzentration als Summe der Substanzen angegeben (isobare, co-eluierende Substanzen)

** = Der LOQ für einige Analyten schwankte über den langen Messzeitraum

Chromatographie

Die chromatographische Trennung erfolgte mit einer XBridge (C18 BEH, 5 cm x 2.1 mm, 3 µm) HPLC-Säule mit einem Fluss von 200 µL/min bei 20°C. Wobei sich der Gradient des Eluenten B (Methanol mit 0.1% Ameisensäure) von 10% auf 95% über 5.75 min erhöhte und bei 95% für 3.75 min lief. Die Konditionierung der Säule, vor Analyse der nächsten Probe, fand mit Eluent B bei 10% für 3 min statt.

Massenspektrometrie

Die Analyten wurden mittels Elektrospray-Ionisation (ESI) ionisiert und mit einem hoch auflösenden Massenspektrometer vom Typ Q Exactive HF (Thermo Scientific) detektiert. Die (de-)protonierten Molekülionen wurden mittels Full-Scan-Acquisition über einen Massenbereich von 67-1005 m/z mit einer Auflösung von 120'000 (bei 200 m/z) nacheinander im positiven und negativen Ionisierungsmodus detektiert. Zusätzlich wurden für alle Zielsubstanzen alternierend informationsabhängige (data-dependent) und informationsunabhängige (data-independent) hoch aufgelöste MS/MS-Orbitrapspektren mit einer Massenauflösung von 15'000 (bei 200 m/z) generiert.

Detektion und Auswertung

Zur quantitativen Auswertung wurden mit einem Massenfilter von 5 ppm die Chromatogramme der Zielanalyten (exakte Masse der de-/protonierten Molekülionen) aus den HR-MS-Fullscan-Orbitrapspektren extrahiert (TraceFinder 4.1). Zur Substanzidentifikation wurden die Retentionszeiten der resultierenden Peaks mit denen der Standards verglichen und das gemessene mit dem theoretischen Isotopenmuster abgeglichen. Ausserdem wurden die gemessenen MS/MS-Fragmente in den Proben mit denen der Standards verglichen. Die Quantifizierung erfolgte über die Methode des internen Standards. Entsprechend der EU Kommissions-Richtlinie 2002/657/EG werden mit diesem Verfahren mindestens 4.5 Identifikationspunkte (IP) und damit ein eindeutiger Nachweis erreicht.

Die Bestimmungsgrenzen (LOQ) in der Matrix (Wasser des Doubs) wurden anhand von LOQ's im Nanopure und den Analytwiederfindungen in den aufgespikten Doubsproben abgeschätzt. Die LOQ für einige Analyten schwankten über den langen Messzeitraum von sechs Wochen. Die LOQ der untersuchten Zielanalyten lagen zwischen 1 und 67 ng/L (Tabelle 2). Bei Substanzen mit „Carry-over“ (Verschleppung von vorhergehender Probe) wurden die Bestimmungsgrenzen erhöht, um falsche positive Ergebnisse zu vermeiden. Das Ausmass des „Carry-over“ Effekts wurde anhand der regelmässig analysierten Blind-Proben quantifiziert. Zur Qualitätssicherung wurden die Wiederfindungsraten anhand von aufgestockten Proben für alle Zielanalyten bestimmt. Substanzkonzentrationen wurden mit der Wiederfindungsrate korrigiert, wenn für die betreffende Zielsubstanz kein eigener isotope markierter interner Standard vorhanden war. Für Substanzen mit eigenem isotope markiertem internen Standard sollte generell die Wiederfindungsrate zwischen 80-120% liegen. Für Benzotriazol konnte diese Qualitätssicherung nicht erreicht werden, weshalb die Messwerte für Benzotriazol mit einer grösseren Unsicherheit behaftet sind.

2.3.2 Messung der Pyrethroide und Organophosphate in Mischproben

Zur Erfassung der synthetischen Pyrethroid- und Organophosphat-Insektiziden wurden 3.5-Tagesmischproben in Ocourt kontinuierlich über sechs Wochen von Mitte August bis Ende September 2019 aus dem Doubs an der kantonalen Messstelle entnommen (Anhang Tabelle A1). Um Sorption und Abbau der Wirkstoffe in den Probenehmern soweit wie möglich zu vermeiden, wurden Sammlergefässe aus Glas benutzt und die Proben bei 4°C gekühlt. Die Proben wurden nach der Entnahme jede Woche gekühlt an die Eawag transportiert und bei -20°C bis zur Analyse gelagert. Eine Feldblindprobe konnte nicht zur Verfügung gestellt werden.

Analytik

Für die Bestimmung der gelösten und partikulär gebundenen Insektizidkonzentrationen wurde die an der Eawag entwickelte Analysenmethode verwendet, bei der die ungefilterte, native Wasserprobe mittels flüssig-flüssig Extraktion aufgearbeitet wird. Die Methodendetails sind in Rösch et al., ABC, 2019 festgehalten [10]. Diese Methode wurde in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe «Task-Force Pyrethroide» - einem Zusammenschluss verschiedener Kantonaler Gewässerschutzlabore, der VSA Plattform «Wasserqualität» sowie der Eawag - entwickelt und diskutiert [12]. Für den sensitiven Nachweis der Insektizide wurde die Gaschromatographie gekoppelt an die Massenspektrometrie mittels chemischer Ionisation unter Atmosphärendruck eingesetzt. Mit dieser Methode wurden für diese Insektizide LOQ zwischen 2.5 und 125 pg/L erreicht. Dies ist eine Grundvoraussetzung, damit ökotoxikologisch relevanten Konzentrationen im pg/L-Bereich mit der Methode erfasst und Umweltqualitätskriterien (environmental quality standards (EQS-Werte)) abgeprüft werden können.

3 Resultate und Interpretation

Messwerte für Nährstoffe und physikalisch-chemische Parameter werden online an der Messstation Ocourt vom Kanton Jura aufgezeichnet. Die Messergebnisse zeigen einen zu erwartenden Tagesgang der Temperatur, Konduktivität und des Sauerstoffgehalts (Abbildung 4). Der pH Wert war konstant und es wurde kein Ammonium in den online Messungen über der Bestimmungsgrenze gemessen. Die Stichprobenmessungen weiterer Parameter zeigten ebenfalls keine auffälligen Messwerte (Tabelle 3).

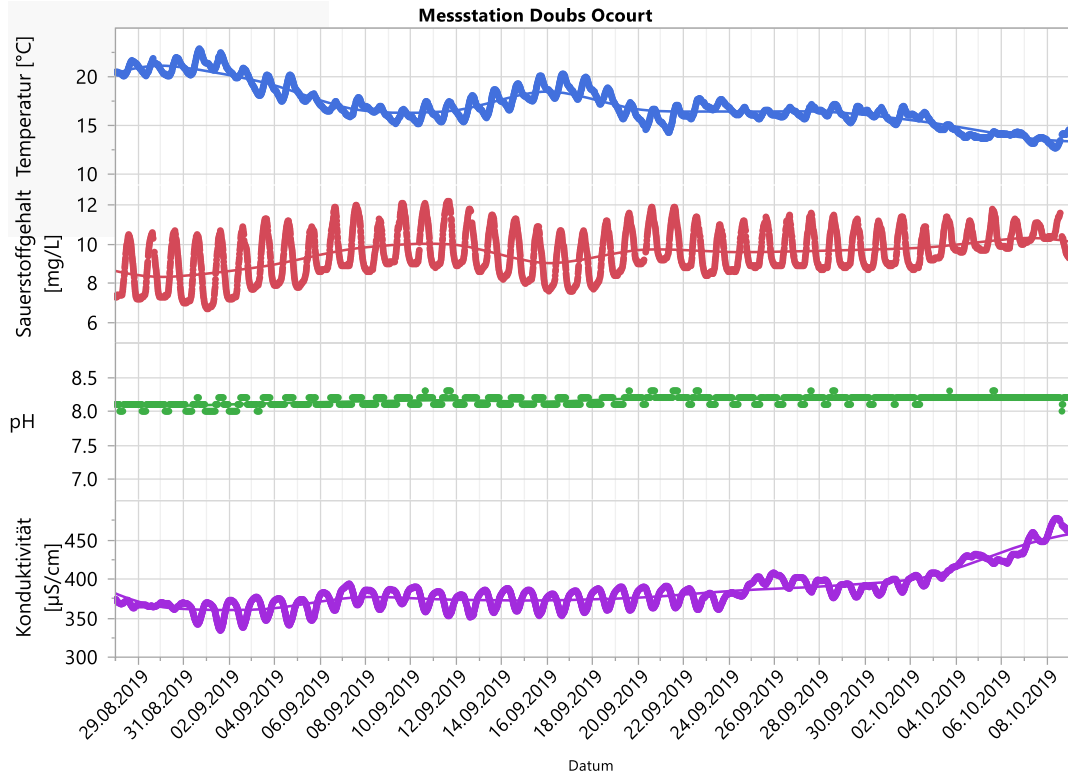


Abbildung 4: Online Messergebnisse der Temperatur, Sauerstoffgehalt, pH und Konduktivität im Doubs an der Messtation Ocourt des Kantons Jura.

Tabelle 3: Ergebnisse der monatlichen, stichprobenartigen Messungen ausgewählter Parameter der Wasserqualität durchgeführt vom Kanton Jura an der Überwachungsstation Ocourt (Daten vom Kanton Jura)

Parameter	Einheit	Ocourt		
		Datum	13.08.2019	26.09.2019
Datum				
Uhrzeit		07:43	07:50	08:02
Abfluss	m ³ /s	9.9	5.9	82
Temperatur	°C	17.5	14.8	11.6
Konduktivität bei 20 °C	µS/cm	352	358	442
Sauerstoff	mg/l	8.20	8.64	10.53
Sättigung	%	88.4	89.8	100.8
Ammonium	mg/l	0.013	0.018	0.020
Nitrit	mg/l	0.014	0.012	0.001
Nitrat	mg/l	1.28	1.43	2.30
Phosphat	mg/l	0.005	0.005	0.025
Phosphor gesamt	mg/l	0.020	0.020	0.063
DOC	mg/l	2.31	2.68	3.2
Chlorid	mg/l	12.0	18.7	8.6
Stickstoff gesamt	mg/l	1.47	1.50	2.44
Kalium	mg/l	1.62	2.10	1.73
Natrium	mg/l	4.35	5.78	3.38
pH		8.2	8.1	8.02
Trübung	FNU	0.81	0.788	11.70
Benzotriazol	ng/l		135	99
4-/5-Methylbenzotriazol	ng/l		60	<50

Die Abbildung 5 zeigt den Abfluss im Doubs und den Niederschlag im nahe gelegenen Delémont während der Pyrethroid- und MS²Field-Messungen. Der Hydrograph für das Jahr 2019 veranschaulicht, dass die Messungen im Doubs zu einer Zeit mit vorwiegend niedrigem Abfluss stattgefunden haben (Spätsommer). Aufgrund der leicht unterschiedlichen Messzeiträume für die MS²field- und Pyrethroid-Kampagne, wurde bei den Pyrethroidmessungen am Anfang der Feldstudie noch ein Abflussereignis von bis zu 18.4 m³/s erfasst (19.08 - 26.08.2019), während bei den MS²field-Messungen am Ende der Feldstellung noch ein Abflussereignis von bis zu 18.5 m³/s (6.10-8.10.2019) mitanalysiert wurde. Trotz der sehr niedrigen Abflüsse im Doubs während der Feldstudien, wurden mehrere kurze, aber intensive Starkniederschläge registriert (siehe Abbildung 5). Diese ergaben tägliche Niederschlagsmengen, die im 90% Höchstperzentil für das Jahr 2019 lagen. Diese Niederschlagsmengen führten jedoch nicht zu grossen Abflussmengen im Doubs. Es ist zu beachten, dass die Abflussdaten aus Ocourt (JU) stammen, die Niederschlagsdaten aber aus dem etwa 20 km entfernten Delémont (JU).

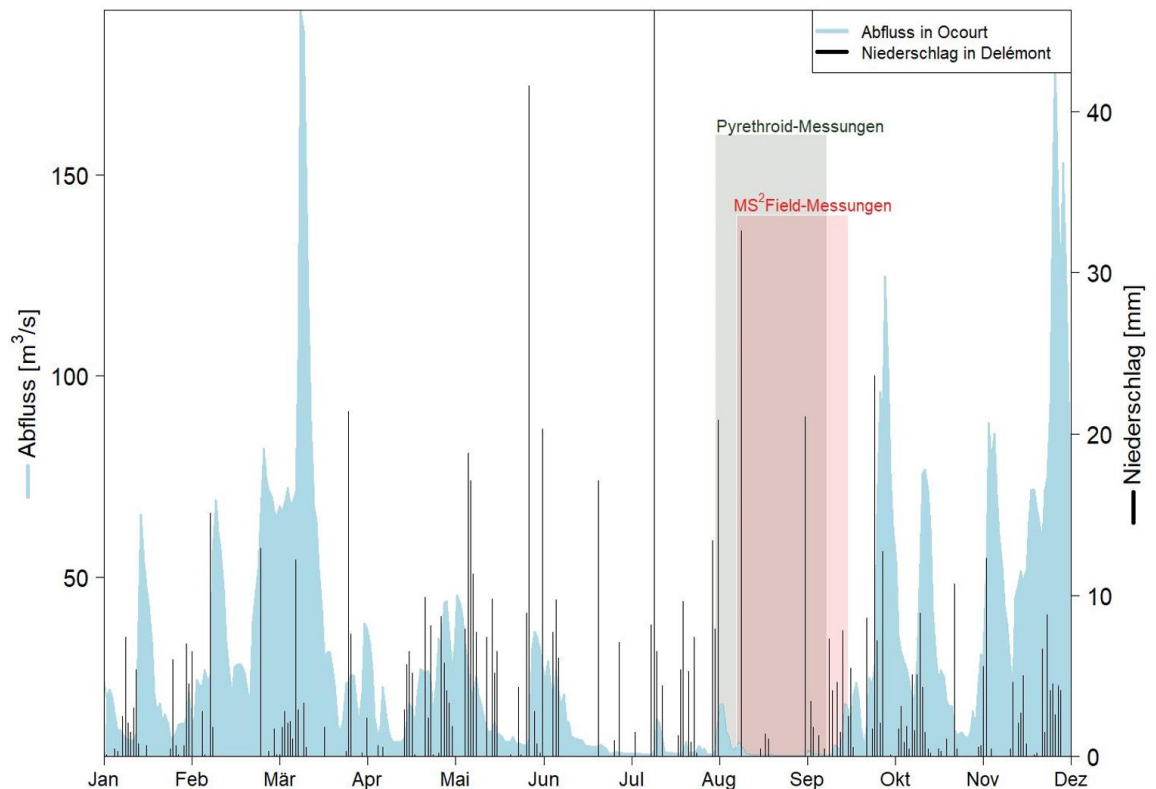


Abbildung 5: Niederschlagsmengen (schwarze Balken) in Delémont (JU) und Abflussmenge (hellblaue Fläche) in Ocourt (JU) für das Jahr 2019 [11]. Angegeben sind auch die entsprechenden Perioden der Pyrethroid- (grauer Balken, 19.08 - 30.09.2019) und MS²Field-Messungen (roter Balken, 27.08 - 8.10.2019).

3.1 Resultate der Echtzeiterfassung mit MS²field

Vom 27.8.2019 bis zum 8.10.2019 wurde durchgehend alle 20 Minuten der Doubs auf die 27 ausgewählten Pflanzenschutzmittel und Abwasser-Markersubstanzen untersucht. Somit liegen für den Untersuchungszeitraum 2'900 Messungen für diese Substanzen vor.

Insgesamt wurden 8 der 27 untersuchten Substanzen im Messzeitraum Ende August bis Mitte Oktober 2019 in mindestens einer Probe im Doubs detektiert. Von den ausgewählten Pestiziden wurde *Mecoprop* sowie von den Abwasser-Markersubstanzen *4-/5-Methyl-Benzotriazol*, *Benzotriazol*, *Candesartan*, *Irbesatan*, *Carbamazepin*, *Metoprolol* und *Venlafaxin* über ihrem jeweiligen LOQ in den untersuchten Proben nachgewiesen. In der Abbildung 6 sind neben den gemessenen Konzentrationen im Doubs (rot) auch die Qualitätskontrollen wie die Kalibrationsstandards (mit 333 ng/L gespikte Blank Probe, blau) und die mit 333 ng/L aufgestockten Doubsproben (grün) abgebildet.

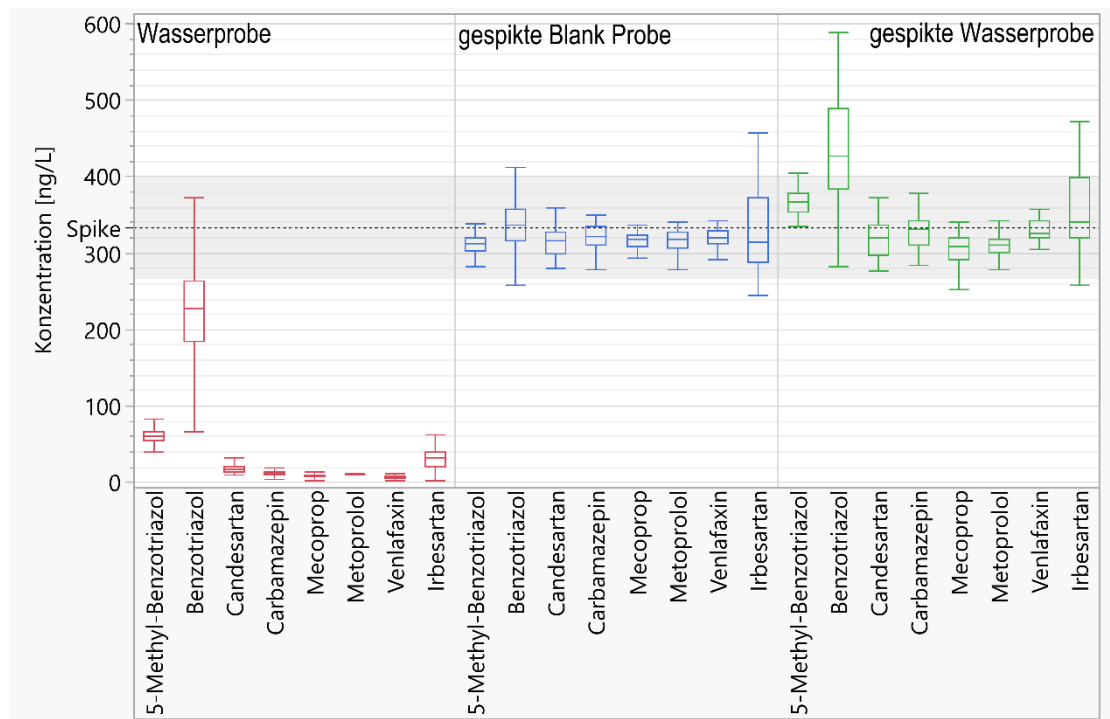


Abbildung 6: Boxplot der über sechs Wochen gemessenen Konzentrationen der detektierten Analyten in den Doubs Wasserproben (n=ca. 2900, rot), in den gespikten Nanopure/ Blank mit 333ng/L je Analyt (n=30, blau) sowie in den gespikten Wasserproben mit 333 ng/L je Analyt (n=29, grün). Der graue Balken zeigt $\pm 20\%$ Abweichung von der Spike Konzentration für die gespikten Blank Proben an. Bei den gespikten Wasserproben wurde die in der Wasserprobe vorhandene Menge der Analyten nicht abgezogen.

Die Konzentrationen im Doubs für *4-/5-Methyl-Benzotriazol* und *Benzotriazol* schwankten zwischen 40 und 80 ng/L sowie 60 und 380 ng/L, respektive. Die anderen detektierten Analyten lagen im Bereich von 1 bis 60 ng/L. Die gemessenen Qualitätskontrollen der detektierten Analyten lagen im Rahmen der normalen Unsicherheit (Blank mit Spike, Abbildung 6). Bei *Benzotriazol* sind die Messwerte mit einer etwas grösseren Unsicherheit behaftet, weshalb die Konzentrationen mit Hilfe der Wiederfindungsraten in den Doubsproben angepasst wurden.

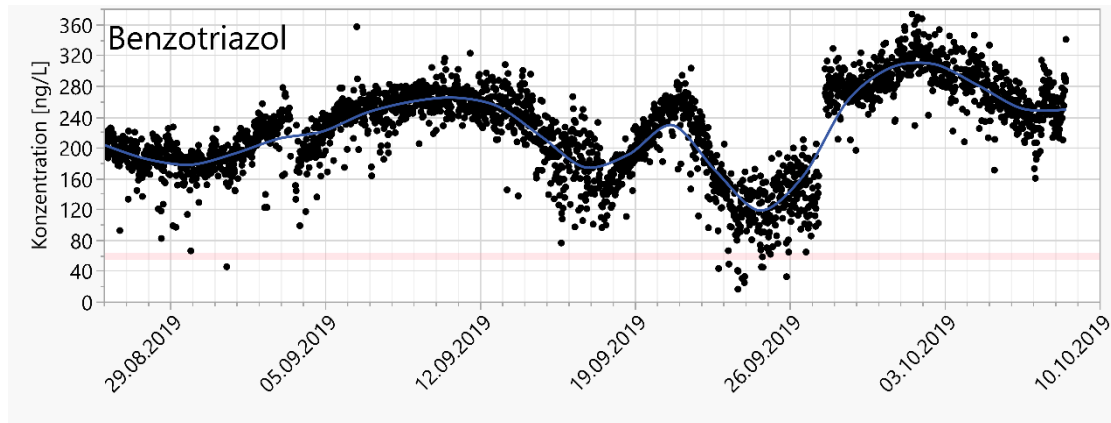


Abbildung 7: Konzentrationsverlauf von Benzotriazol mit Mittelwertlinie und Bestimmungsgrenze (rote Linie) gemessen mit dem MS²field im Doubs St. Ursanne.

Die hochauflösende Probenahme mit einer Messfrequenz von 20 Minuten zeigt, dass im Doubs für keine der gemessenen Substanzen ungewöhnlich hohe Konzentrationsspitzen im Messzeitraum auftraten. Wie erwartet, konnten für einige Abwasser-Markersubstanzen Konzentrationen über dem LOQ detektiert werden (Abbildung 7, Abbildung 8, Abbildung 9, Abbildung 10). Die im Doubs festgestellten Konzentrationen der Abwasser-Markersubstanzen entsprachen dabei den erwarteten Konzentrationen, welche sich aus dem Abwasseranteil im Doubs und der bekannten Belastung von gereinigtem Abwasser mit diesen Substanzen ergeben. Der gemessene Abfluss im Doubs an der Messstation Ocourt schwankte im Zeitraum der Messkampagne nur gering und korrelierte kaum mit den gemessenen Konzentrationen im Doubs in St. Ursanne (Abbildung 12) [11].

Der Doubs hat eine Staustufe/Wasserfall in St. Ursanne vor der Probenahmestelle des MS²field. Der Abfluss des Doubs wird in diesem Bereich leicht gestaut. Durch diese Stauung könnten die Konzentrationen der Stoffe im Abwasser gepuffert werden. Ähnliche kleine Staustufen oder Wasserfälle prägen den Verlauf des Doubs und sind somit repräsentativ für den Fluss.

Es ist bekannt, dass im Doubs bei höherem Abfluss, aufgrund von grossen Niederschlagsereignissen, die Verdünnung der kommunalen Fracht (z.B. der ARA Soubey) grösser ist und die Konzentrationen der abwasserbürtigen Mikroverunreinigungen im Doubs leicht abnehmen [3]. Im Zeitraum der Messkampagne gab es sowohl verschiedene kleine als auch einige wenige intensive Niederschlagsereignisse (mit bis zu 32.6 mm Niederschlag am 29.8.), welche aber nur mässigen Auswirkungen auf den Abfluss im Doubs hatten (siehe Abbildung 5) [11]. So wurden mit den MS²Field-Messungen potenzielle Mikroschadstoffeinträge für unterschiedlich starke Regenereignisse in einem Zeitraum mit vorwiegend geringem Abfluss erfasst (siehe Abbildung 5 und Abbildung A5 im Anhang). Es gab jedoch keine anschliessende eindeutige Zunahme oder Abnahme der Konzentrationen der mit dem MS²field detektieren Analyten.

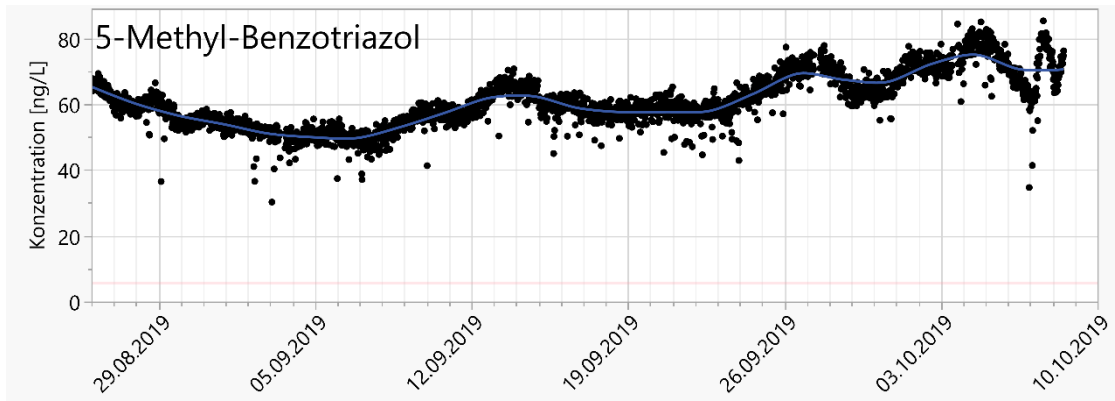


Abbildung 8: Konzentrationsverlauf von 4-/5-Methyl-Benzotriazol mit Mittelwertlinie und Bestimmungsgrenze (rote Linie) gemessen mit dem MS²field im Doubs St. Ursanne.

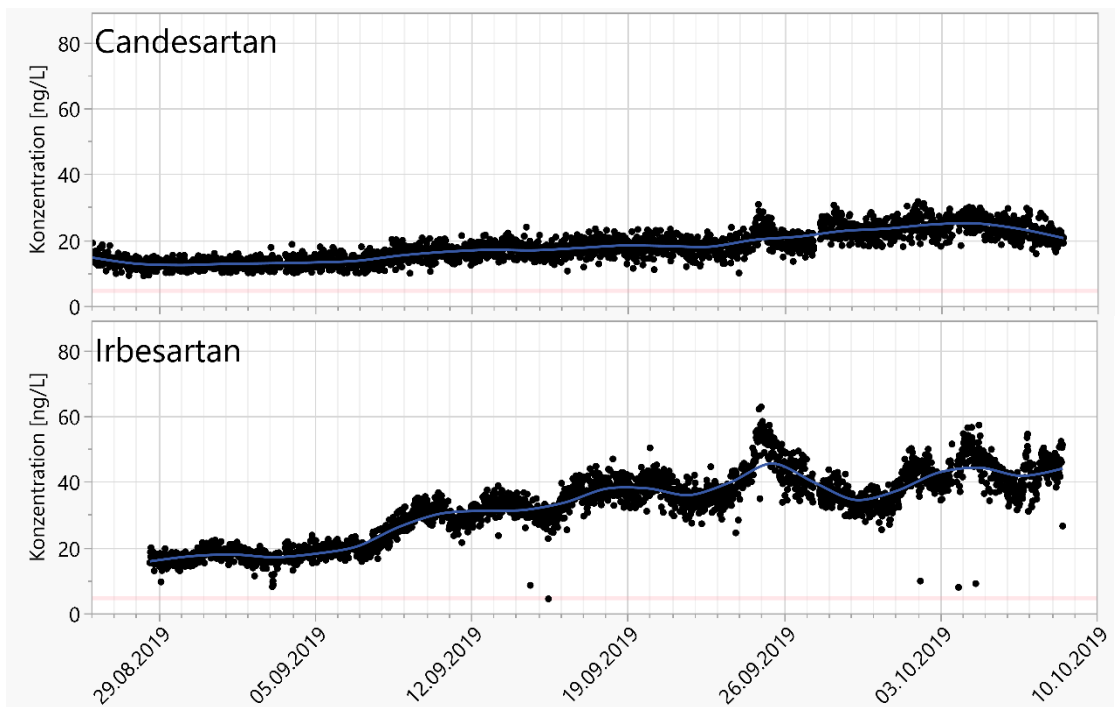


Abbildung 9: Konzentrationsverlauf von Candesartan und Irbesartan mit Mittelwertlinie und Bestimmungsgrenze (rote Linie) gemessen mit dem MS²field im Doubs St. Ursanne.

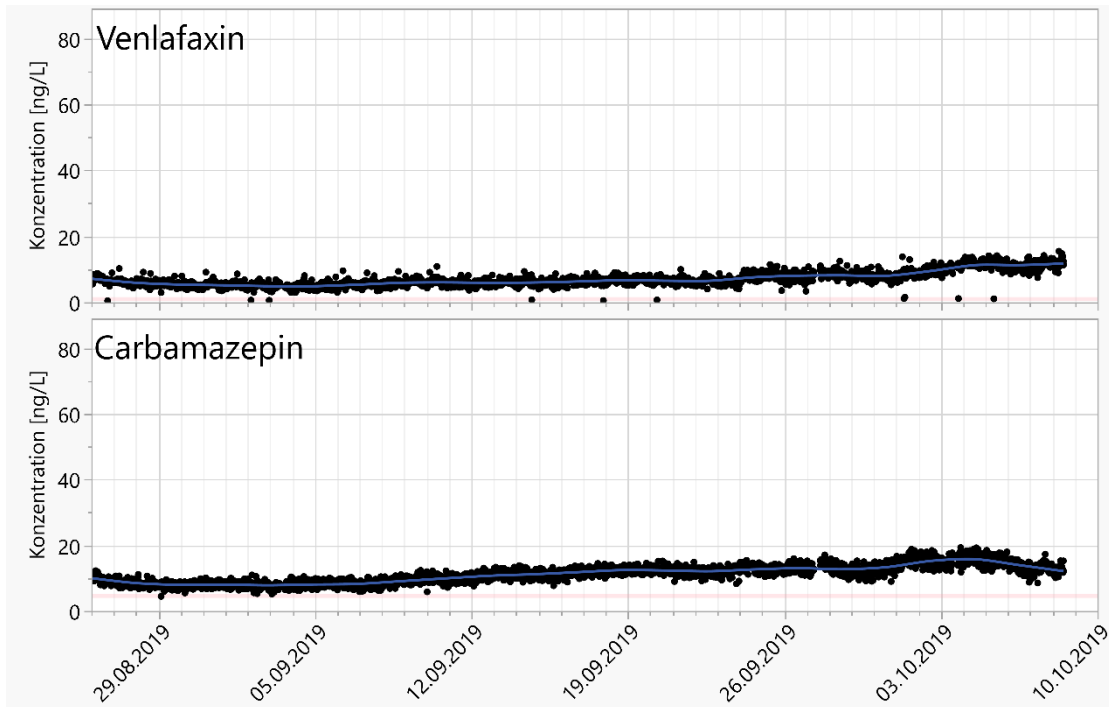


Abbildung 10: Konzentrationsverlauf von Venlafaxin und Carbamazepin mit Mittelwertlinie und Bestimmungsgrenze (rote Linie) gemessen mit dem MS²field im Doubs St. Ursanne.

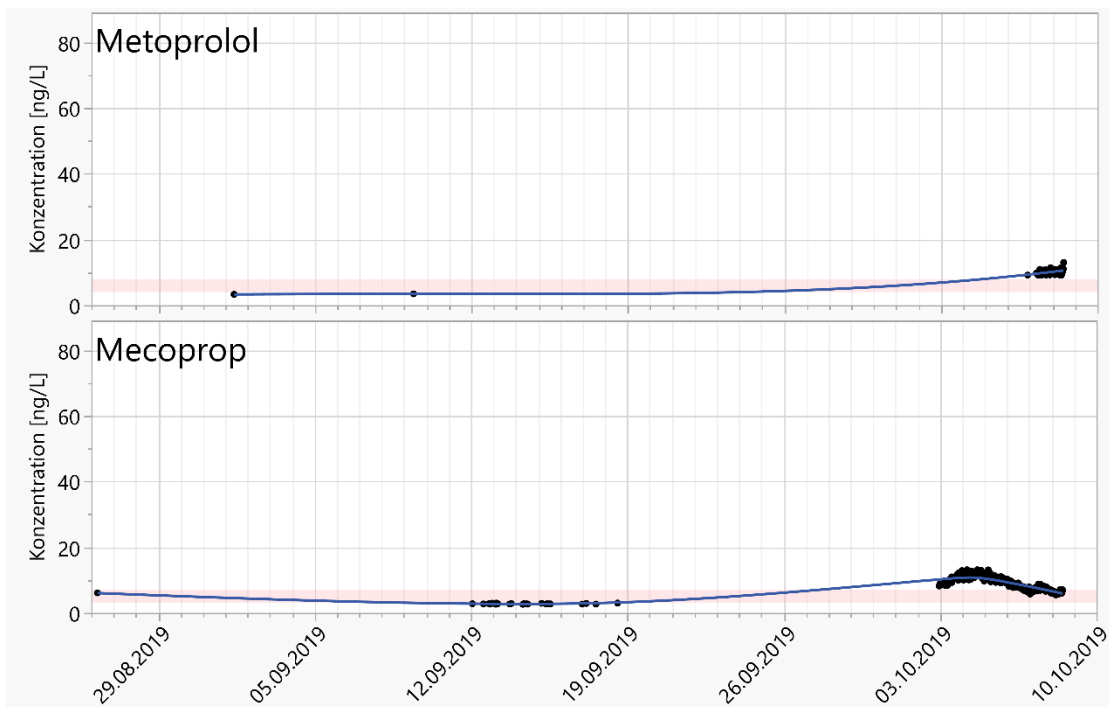


Abbildung 11: Konzentrationsverlauf von Mecoprop und Metoprolol mit Mittelwertlinie und Bestimmungsgrenze (rote Linie) gemessen mit dem MS²field im Doubs St. Ursanne.

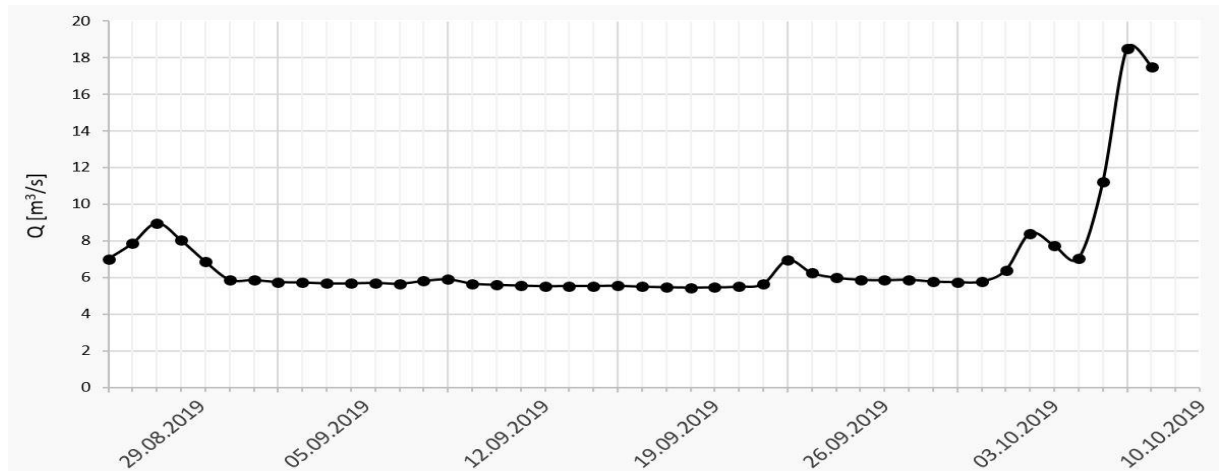


Abbildung 12: Abfluss im Doubs für August und September 2019 an der Messstation Ocourt [11].

Bis auf *Mecoprop*, welches kurzzeitig in Konzentrationen um den LOQ im Doubs auftrat (Abbildung 11) und vermutlich eher aus kommunalen Emissionen stammt, wurde keines der mit dem MS²field untersuchten Pflanzenschutzmittel im Doubs über dem LOQ detektiert.

Kurzzeitige Konzentrationsspitzen für Pflanzenschutzmittel, wie sie häufig nach Niederschlagsereignissen durch den Abtrag von Pflanzenschutzmittel von behandelten Feldern auftreten, wurden während dem Untersuchungszeitraum mit den zeitlich hoch aufgelösten MS²field Messungen nicht festgestellt. Es muss jedoch festgehalten werden, dass Pflanzenschutzmittelanwendungen saisonal stark variieren und damit dem Untersuchungszeitraum bei der Belastungsanalyse eine zentrale Rolle zukommt.

Vergleich der Konzentration mit den Grenzwerten der Gewässerschutzverordnung und mit ökotoxikologischen Qualitätskriterien

Im April 2020 tritt eine revidierte Gewässerschutzverordnung (GSchV) mit angepassten Grenzwerten für organische Pestizide (Biozidprodukte und PSM) in Kraft. Wie bisher dürfen Pestizide den Grenzwert von 0.1 µg/l in allen Bächen, Flüssen und Seen nicht überschreiten. Für 12 Pestizide, die besonders toxisch für aquatische Organismen sind, wurden zusätzlich strengere Grenzwerte definiert. Des Weiteren wurden erstmals für drei Arzneimittel (Clarithromycin, Azithromycin, Diclofenac) Grenzwerte festgelegt. Für die Pestizide und regulierten Arzneimittel wird bei den Grenzwerten darüber hinaus differenziert, welcher Wert immer (akut) und welcher Wert andauernd in einer 2-Wochenmischprobe gilt. Es gilt zu beachten, dass bei Oberflächengewässern, die nicht der Trinkwassernutzung dienen, für einige Pestizide höhere akute Grenzwerte als 0.1 µg/L zugelassen wurden.

Die Konzentrationen der gemessenen und regulierten Pestizide und Arzneimittel im Doubs überschritten zu keinem Zeitpunkt die Grenzwerte der revidierten GSchV, weder die Grenzwerte für Gewässer zur Trinkwassergewinnung, noch die Grenzwerte für Gewässer, welche nicht der Trinkwassergewinnung dienen (Abbildungen 7 bis 10 und aus der Tabelle 4).

Für eine zusätzliche rein ökotoxikologische, stoffspezifische Bewertung der im Doubs gemessenen Konzentrationen wurden ökotoxikologische Qualitätskriterien für die chronische (CQK) und akute (AQK)

Toxizität gegenüber empfindlichen Wasserorganismen herangezogen. Das Ökotoxzentrum hat für fast alle im Doubs gemessenen Substanzen solche Qualitätskriterien erarbeitet. Bei Substanzen für die keine vollständig hergeleiteten Werte existierten, wurden vorläufige «ad hoc» Qualitätskriterien vom Ökotoxzentrum berechnet (Fussnote 4 in Tabelle 4).

Für die mit dem MS²field detektierten Analyten liegen ebenfalls alle ökotoxikologischen Qualitätskriterien deutlich über den im Doubs gemessenen Konzentrationen (Tabelle 4). Die Messungen zeigen, dass von den mit dem MS²field untersuchten Substanzen, kein Risiko für empfindliche Wasserorganismen ausgeht. Allerdings könnten Belastungen mit Mikroverunreinigungen, welche nicht Teil dieser Analyse waren, vorliegen. Eine getrennte Bewertung der Pyrethroid- und Organophosphate-Konzentrationen wird im Kapitel 4.1 durchgeführt.

Vergleich der Konzentration einzelner Stoffe mit Ergebnissen vorheriger Messkampagnen

Die Eawag führte in einer 2-Wochenmischprobe vom Oktober 2014 ein umfassendes Wirkstoff-Screening für Arzneimittel, Pflanzenschutzmittel, Biozide, Haushalts- und Industriechemikalien an drei Orten (Clos-Randot, La Goule und Ocourt) in der Nähe des Clos du Doubs durch [9]. Ziel war es die damalige Belastungssituation mit Mikroverunreinigungen abzuschätzen, mit dem Ergebnis, dass der Einfluss der landwirtschaftlich genutzten PSM auf die Gewässerqualität des Doubs im untersuchten Zeitraum gering war. Es wurden 18% der insgesamt 532 Zielanalyten in niedrigen Konzentrationen detektiert [9]. Von den für diese Studie 2019 ausgewählten PSM überlappten 15 Analyten sowie alle 10 ausgewählten Abwasser-Markersubstanzen mit denen der Messkampagne 2014. Bei den PSM wurde in der 2-wöchigen Mischprobe 2014 ebenfalls nur *Mecoprop* detektiert. Alle 10 Abwasser-Markersubstanzen hatten in der Probe vom Oktober 2014 niedrigere Konzentrationen, als die maximal festgestellten Konzentration im kontinuierlich beprobten Zeitraum 2019 (Tabelle 4). Die LOQ für einige Abwasser-Markersubstanzen waren im Screening 2014 niedriger als für das MS²field und ermöglichten somit die Detektion von mehr Substanzen im niedrigeren Konzentrationsbereich. Grundsätzlich lagen die 2014 gemessenen Konzentrationen im Schwankungsbereich der Konzentrationen von 2019. Nur *Mecoprop* mit durchschnittlich 9 ng/L in den Messungen 2019 lag signifikant über den 2014 gemessenen Konzentrationen um 1 ng/L [9].

Eine Massenbilanz Studie in 2016 modellierte die Nährstoff- und Schadstoffkonzentrationen im Schweizer Einzugsgebiet des Doubs und stellte ebenfalls fest, dass die Belastung des Doubs niedrig bis mittelhoch ist [6]. Diese Bilanzierung basierte auf NAWA Trend und NAWA Spez Daten aus 2012, in denen die Wasserqualität bezüglich Makroverunreinigungen als «gut» bis «sehr gut» beurteilt wurde [5][6].

Im Herbst 2015 wurde von ENVIREau eine umfangreiche Messkampagne mit Passivsammler für 57 Zielanalyten durchgeführt [16]. In dieser Studie lagen von den 34 im Doubs detektierten Stoffen 2/3 dieser Stoffe geringfügig unterhalb der Bestimmungsgrenze der gewählten Messmethode. Die zum Teil abgeschätzten Konzentrationen lagen alle deutlich unter den Qualitätskriterien der GSchV. Hierzu zählten auch die in dieser Messkampagne untersuchten Substanzen *Mecoprop* (<LOQ 2 ng/L) sowie 2-4-D und *Metsulfuron-methyl* (beide <LOQ 4 ng/L)[16].

Tabelle 4: Zusammenfassung der gemessenen Konzentrationen der ausgewählten Analyten im Doubs sowie Umweltqualitätsnormen vom Ökotoxzentrum und Gewässerschutzverordnung [13]

	Beurteilungskriterien						Messkampagne 2019				
	Gewässerschutz- verordnung (Stand 1. April 2020) Gewässer, die der Trinkwassernutzung dienen		Gewässerschutz- verordnung (Stand 1. April 2020) Gewässer, die nicht der Trinkwasser- nutzung dienen		Ökotoxzentrum Chronisches (CQK)	Ökotoxzentrum Akutes (AQK)	MS ² field LOQ _{max} [ng/L]	St. Ursanne			
	Andau- erd ¹ [ng/L]	Akut [ng/L]	Andau- erd ¹ [ng/L]	Akut [ng/L]	[ng/L]	[ng/L]		Anteil in Proben detektiert	Ø [ng/L]	Minimum [ng/L]	Maximum [ng/L]
4-/5-Methyl- Benzotriazol *					20'000 ³	430'000 ³	6	94%	61	30	85
Amisulprid							11	0%	<LOQ	ND	ND
Benzotriazol[#]					19000 ³	160'000 ³	62	95%	166	<LOQ	373
Candesartan							5	94%	17	9	32
Carbamazepin					2'000 ³	2'000'000 ³	5	96%	11	5	19
Citalopram							6	0%	<LOQ	ND	ND
Diclofenac	50		50		50	nicht vorge- schlagen	11	0%	<LOQ	ND	ND
Irbesatan[#]					700'000 ³	19'000'000 ³	5	100%	25	3	63
Metoprolol					8'600 ³	75000 ³	8	2%	10	3	13
Venlafaxin							1.5	96%	6	0.5	15.5
2-4-D/ Dicamba**	100	100	100	100	600 ³	4000 ³	60	0%	<LOQ	ND	ND
Dimethenamid	100	100	100	100	260 ³	2500 ³	11	0%	<LOQ	ND	ND
Fluroxypyr (freie Säure)	100	100	100	100	123'000 ⁴	1'230'000 ⁴	43	0%	<LOQ	ND	ND
Foramsulfuron	100	100	100	100	17 ³	96 ³	9	0%	<LOQ	ND	ND
Iodosulfuron- methyl	100	100	100	100	40 ⁴	130 ⁴	20	0%	<LOQ	ND	ND
Lenacil	100	100	100	100	340 ⁴	1'500 ⁴	12	0%	<LOQ	ND	ND
Mandipropamid	100	100	100	100	14'600 ⁴	14'600 ⁴	23	0%	<LOQ	ND	ND
MCPB	100	100	100	100	430 ³		28	0%	<LOQ	ND	ND
Mecoprop	100	100	100	100	3'600 ³	190'000 ³	7	12%	9	3	13
Metamitron	100	100	100	100	4'000 ³	39'000 ³	2	0%	<LOQ	ND	ND
Metribuzin	58	100	58	870	58	870 ²	2	0%	<LOQ	ND	ND
Metsulfuron-methyl	100	100	100	100	10 ³	30 ³	10	0%	<LOQ	ND	ND
Nicosulfuron	8.7	100	8.7	230	8.7	230 ²	5	0%	<LOQ	ND	ND
Pyroxulam	100	100	100	100	68 ⁴	257 ⁴	9	0%	<LOQ	ND	ND
Rimsulfuron	100	100	100	100	9 ⁴	37 ⁴	10	0%	<LOQ	ND	ND
Thiencarbazone- methyl	100	100	100	100	20 ⁴	130 ⁴	21	0%	<LOQ	ND	ND
Thifensulfuron- methyl	100	100	100	100	11 ⁴	23 ⁴	11	0%	<LOQ	ND	ND

* = Konzentration als Summe der Substanzen angegeben (isobare, co-eluierende Substanzen)

** = Konzentration als Summe der Substanzen angegeben (isobare, co-eluierende Substanzen), Umweltqualitätskriterien beziehen sich auf 2,4-D

¹ = Konzentration, die gemäss GSchV ab dem 01.04.2020 gemittelt über einen Zeitraum von 2 Wochen einzuhalten ist

² = Konzentration, die gemäss GSchV ab dem 01.04.2020 in Gewässern, die nicht der Trinkwassernutzung dienen, jederzeit einzuhalten ist. Für Gewässer, die der Trinkwassernutzung dienen gilt weiterhin 100 ng/l.

³ = Umweltqualitätskriterien mit vollständigem Dossier nach EU ECHA

⁴ = ad hoc Umweltqualitätskriterium

LOQ = «Limit of Quantification». Der LOQ beschreibt die Bestimmungsgrenze, d.h. den Messwert, der sicher quantifiziert werden kann.

ND = nicht detektiert

[#] = Die Messwerte sind mit einer höheren Unsicherheit behaftet; die Qualitätskontrollen entsprachen z.T. den Anforderungen.

Die letzte Messkampagne im Doubs mit einem Fokus auf organische Mikroverunreinigungen wurde im Rahmen der kantonalen Überwachung und NAWA Trend im September 2018 durchgeführt. In dieser Studie wurden weder im Doubs, noch in den Nebenflüssen, die ausgewählten PSM und Abwassermarker über dem LOQ detektiert. Bei einem etwas kleineren Abfluss von 4 m³/s wurde *Benzotriazol* in ähnlichen Konzentrationen von durchschnittlich 190 ng/L in den Wochenmischproben an fünf Messorten entlang des Doubs gemessen [3]. Ausserdem bestätigen die monatlichen Stichprobenmessungen von Benzotriazol des Kanton Juras die hervorragende Übereinstimmung mit denen des MS²field (Tabelle 3).

Plausibilisierung der Konzentrationen der Abwasser-Markersubstanzen

Flussaufwärts von Ocourt, an der hydrogeologischen Wasserscheide des Doubs, liegen einige ARAs (mit 17 bis 14'000 m³/Tag [16]). Die letzte ARA (STEP Soubey) befindet sich ca. 14 km vor der Probenahme in St. Ursanne. Der industrielle Anteil am Abwasser im Einzugsgebiet ist verhältnismässig gering, somit sind die in dieser Studie detektierten Abwasser-Markersubstanzen/ ARA Leitsubstanzen vermutlich grösstenteils kommunaler Herkunft. Der Doubs Abfluss von durchschnittlich 6-7 m³/s bei Trockenwetter hat einen durchschnittlichen Abwasseranteil von 6% [6]. Die zu erwarteten Konzentrationen bei angenommenen Durchschnittskonzentration (siehe 45 ARAs in St. Gallen [17]) ergaben zu erwartende Konzentration von ca. 350 ng/L für *Benzotriazol*, 37 ng/L für *Candesartan*, 32 ng/L für *Irbesatan* oder 10 ng/L für *Metoprolol* und decken sich somit gut mit den im Doubs 2014 und 2019 detektierten Konzentrationen (Tabelle 4). Einzige Ausnahme war *Diclofenac* (erwartete Konzentration 128 ng/L), welches ebenfalls in der Studie 2014 in viel niedrigeren Konzentrationen – unter dem LOQ des MS²field – detektiert wurde.

3.2 Resultate der Messungen der Pyrethroide und Organophosphate in Mischproben

Von den 18 gemessenen Pyrethroiden und Organophosphaten wurden im Doubs über den Messzeitraum hinweg fünf verschiedene Pyrethroide (*Cypermethrin*, *Deltamethrin*, *Permethrin*, *Tefluthrin* und *Transfluthrin*) sowie das Organophosphatinsektizid *Chlorpyrifos* oberhalb ihrer Bestimmungsgrenzen in den entnommenen 3.5-Tagesmischproben detektiert und quantifiziert. Alle nachgewiesenen Insektizide waren im Jahr 2019 entweder als PSM und/oder Biozid zugelassen (Tabelle 5).

Tabelle 5: Übersicht aller im Doubs detektierten Pyrethroid- und Organophosphatinsektizide mit ihrer jeweiligen Zulassung im Jahr 2019 (PSM: Pflanzenschutzmittel, B: Biozid, TA / HA: Tier- / Humanarzneimittel)

Zulassung		Insektizid
		Tefluthrin
		Chlorpyrifos
	PSM	Cypermethrin
		Deltamethrin
TA / HA	B	Permethrin
		Transfluthrin

Stabilitätstest haben gezeigt, dass während der Lagerung der Wasserproben im Dunkeln über eine Woche bei +4°C (Temperatur während der Sammelphase der Wasserproben im Feldautosampler) im Durchschnitt mit Verlusten der Pyrethroidinsektizide von 40% zu rechnen ist. Die Lagerung der Wasserproben während einer Woche im Dunkeln bei –20°C (Lagerungstemperatur der Wasserproben vor der Probenaufarbeitung) führte in der Regel zu geringeren Verlusten von im Durchschnitt 20% [10]. Einzig für die untersuchten Organophosphate wurde keine Abnahme der Konzentration bei der Probenahme und Lagerung in den Probenlagerungsstudien beobachtet. Diese kaum vermeidbaren Analytverluste während der Probenahme und Lagerung deuten darauf hin, dass die gemessenen Konzentrationen die tatsächlich im Gewässer vorhandenen Konzentrationen eher unterschätzten.

Konzentrationsverläufe der einzelnen Substanzen

Abbildung 13 zeigt die Konzentrationsverläufe aller Pyrethroid- und Organophosphat-Insektizide mit mindestens einem Befund oberhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze. Dargestellt sind die Konzentrationen, Qualitätskriterien (CQK, AQK) und Bestimmungsgrenzen (LOQ) für jede quantifizierte Substanz während des Probenahmezeitraums sowie der Niederschlag in der nahegelegenen Ortschaft Delémont [11]. Beim Vergleich der Konzentrationsverläufe der detektierten Substanzen in den 3.5-Tagesmischproben mit den entsprechenden Niederschlagsdaten fällt auf, dass die Mehrheit der Pyrethroid- und Organophosphat-Insektizide mit positiven Befunde während den Niederschlagsereignissen am 29.08.2019, 09.09.2019 und 19.09.2019 jeweils höhere Konzentrationswerte aufweisen (Abbildung 13; Tabelle A2). Das ist der Fall für *Transfluthrin*, *Tefluthrin*, *Chlorpyrifos* und *Permethrin*. Für diese Substanzen korreliert dabei die höchste gemessene Konzentration mit einem starken Niederschlagsereignis (32.6 mm) am 29.08.2019. Generell ist bekannt, dass Niederschlagsereignisse massgeblich zum Eintrag von Pflanzenschutzmitteln in Oberflächengewässer durch Run-off von behandelten Nutzflächen beitragen können. Allerdings muss festgehalten werden, dass die im Doubs nachgewiesenen Pyrethroide Transfluthrin und Permethrin nicht als Pflanzenschutzmittel, sondern nur als Biozide in der Schweiz zugelassen sind.

Die Anzahl detektierter Insektizide pro 3.5-Tages-Mischprobe variierte zwischen drei und sechs Substanzen, wobei die Insektizide *Transfluthrin*, *Chlorpyrifos* und *Permethrin* die höchste Detektionsfrequenz aufwiesen mit Befunden in allen 12 Proben. Abbildung 14 gibt einen Überblick der gemessenen Konzentrationen für jede Substanz. Die Konzentrationen der Einzelstoffe in den Proben mit Positivedetektion lagen zwischen 6 und 7'500 pg/l, mit einem Medianwert von 190 pg/l.

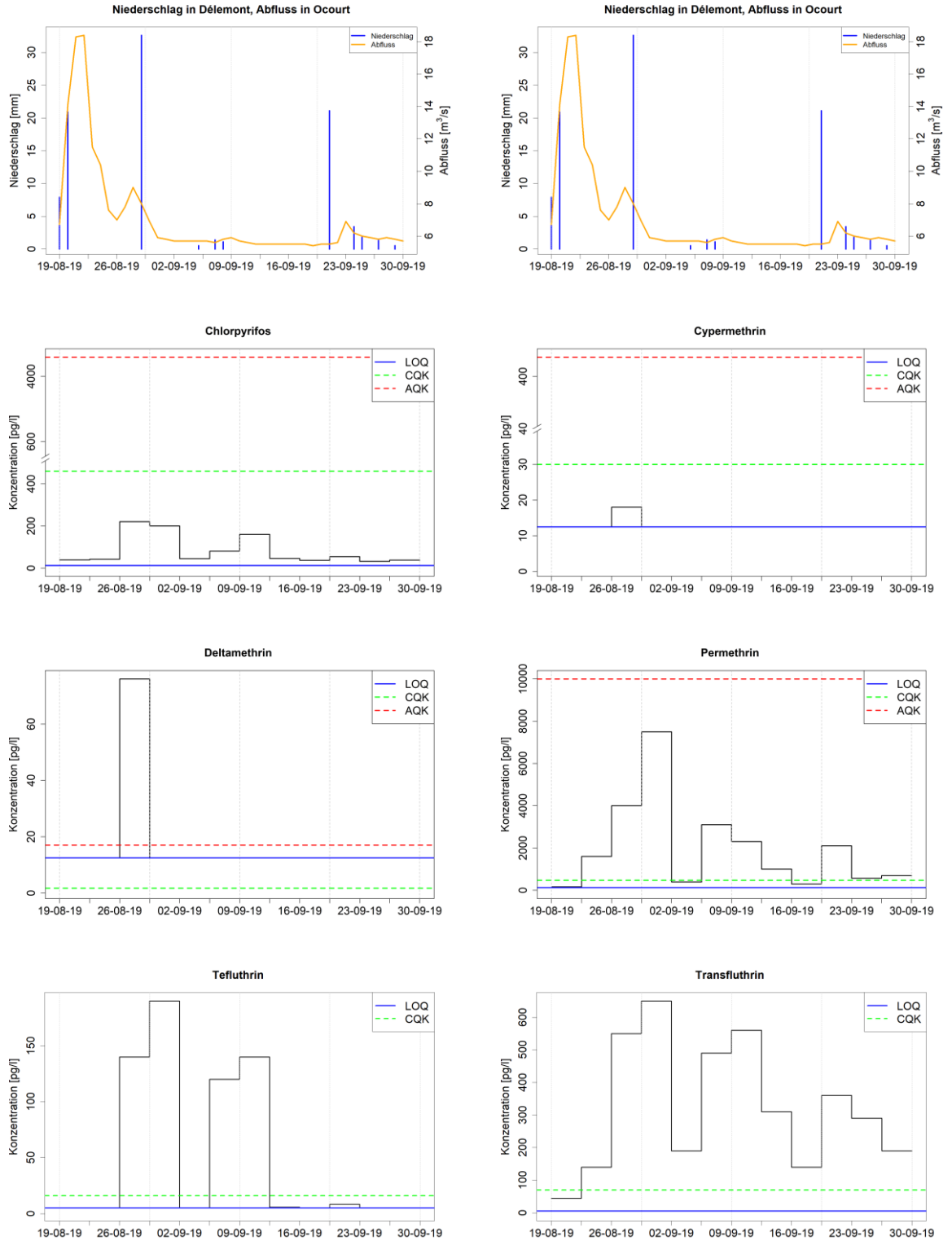


Abbildung 13: Niederschlagsverhältnisse (blaue Balken), Abflussmenge (orange Linie) sowie Pyrethroid- und Organophosphat-Insektizid-Konzentrationen in den 3.5-Tagesmischproben im Doubs im Vergleich mit den Bestimmungsgrenzen (LOQ, blaue Linie), den chronischen Qualitätskriterien (CQK, grüne gestrichelte Linie) und den akuten Qualitätskriterien (AQK, rote gestrichelte Linie) je Substanz. Die Niederschlagsdaten stammen aus Delémont (JU), die Abflussmengen aus Ocourt (JU) [11]. Es gilt zu beachten, dass die Konzentrationen in pg/L angegeben sind.

Vergleich der Konzentration einzelner Stoffe mit stoffspezifischen Qualitätskriterien

Zur Beurteilung der Gewässerqualität wurden die gemessenen Umweltkonzentrationen mit Qualitätskriterien verglichen (siehe Abbildung 13 und Abbildung 14). Zunächst wurden die gemessenen Konzentrationen mit den Anforderungen in der GSchV (01. April 2020) bewertet. Kein Pyrethroid- oder Organophosphat-Insektizid hat den Grenzwert von 0.1 µg/l überschritten. Für das Pyrethroid Cypermethrin und das Organophosphatinsektizid Chlorpyrifos gelten strengere Grenzwerte von andauernden Konzentrationen von 30 pg/L und 460 pg/L sowie akut 440 pg/L und 4'400 pg/L respektiv (Anhang Tabelle A2). Für Chlorpyrifos und Cypermethrin wurde keine Überschreitung der numerischen Anforderungen der GSchV beobachtet.

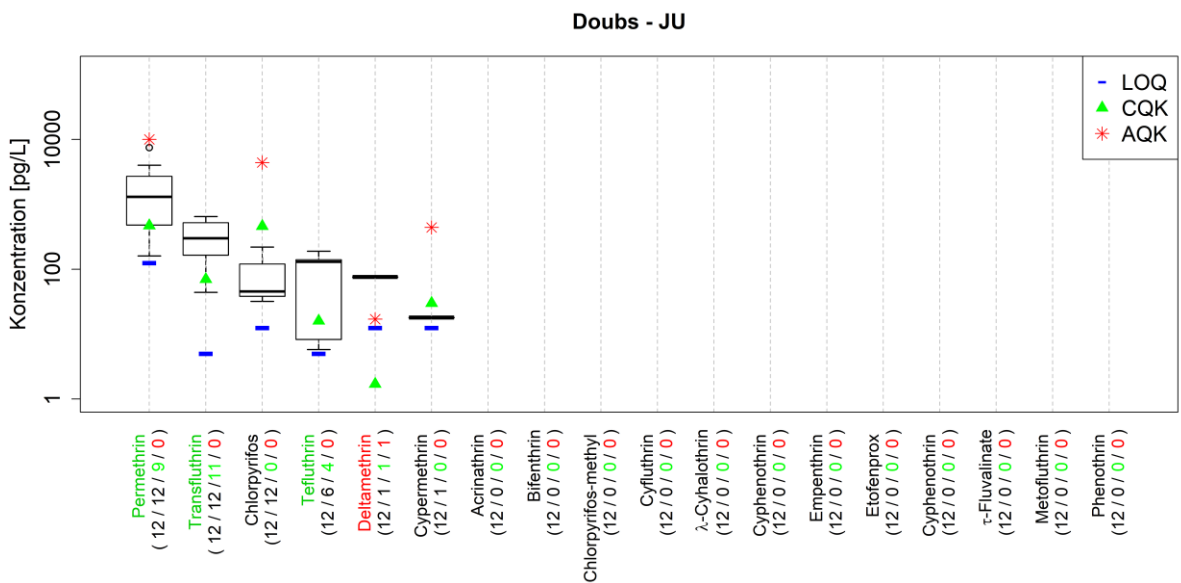


Abbildung 14: Boxplots der Pyrethroidkonzentrationen der positiven Detektionen in den 3.5 Tagesmischproben im Vergleich mit ihren Bestimmungsgrenzen (LOQ) sowie mit ihren chronischen (CQK) und akuten Qualitätskriterien (AQK). Pyrethroide, die ihr CQK bzw. AQK überschreiten, sind grün bzw. rot markiert. Die Bedeutung der Zahlen unter den Analytnamen ist wie folgt: Anzahl analysierter Mischproben / Anzahl Detektionen / Anzahl Detektionen > CQK / Anzahl Detektionen > AQK. Für Transfluthrin und Tefluthrin sind die Qualitätskriterien ad hoc Werte des Oekotoxzentrum. Es gilt zu beachten, dass die Konzentration in pg/l angegeben sind.

Zusätzlich wurden die Messwerte mit den stoffspezifischen, akuten und chronischen Beurteilungskriterien des Oekotoxzentrum verglichen (Abbildung 14 und Anhang Tabelle A2). Existiert kein vollständiges Dossier für eine Substanz bei der Europäischen Chemikalienagentur (ECHA), schlägt das Oekotoxzentrum vorläufige sogenannte «ad hoc» Qualitätskriterien vor (siehe CQK und AQK in Tabelle A2).

In einer der 12 analysierten 3.5-Tagesmischproben lag die gemessene *Deltamethrin*-Konzentration über dem akuten Qualitätskriterium (AQK). *Deltamethrin* hat extrem tiefe Qualitätskriterien im einstelligen pg/l Bereich. Die chronischen Qualitätskriterien (CQK) müssen gemittelt über einen Zeitraum von zwei Wochen eingehalten werden, damit das Risiko einer chronischen Schädigung von empfindlichen Wasserorganismen ausgeschlossen werden kann. Werden die Konzentrationen, der in den 3.5-Tagesmischproben gemessenen Proben, über zwei Wochen für jede Substanz einzeln gemittelt, wurden für *Tefluthrin*, *Transfluthrin* und *Permethrin* die CQK des Oekotoxzentrum überschritten. Für die

Berechnung dieses Mittelwertes wurden Werte unterhalb des LOQ auf 0 gesetzt. Somit besteht in diesem Zeitraum für empfindliche Wasserorganismen, insbesondere für Invertebraten, ein chronisches Risiko. Die risikobestimmenden Substanzen waren insbesondere *Transfluthrin* und *Permethrin*, die nicht als PSM zugelassen sind. Da das CQK für Deltamethrin unter dem LOQ der Messmethode lag, kann eine Überschreitung des CQKs über zwei Wochen für dieses Insektizid nicht ausgeschlossen werden.

Vergleich der Konzentration einzelner Stoffe mit Ergebnissen anderer Standorte

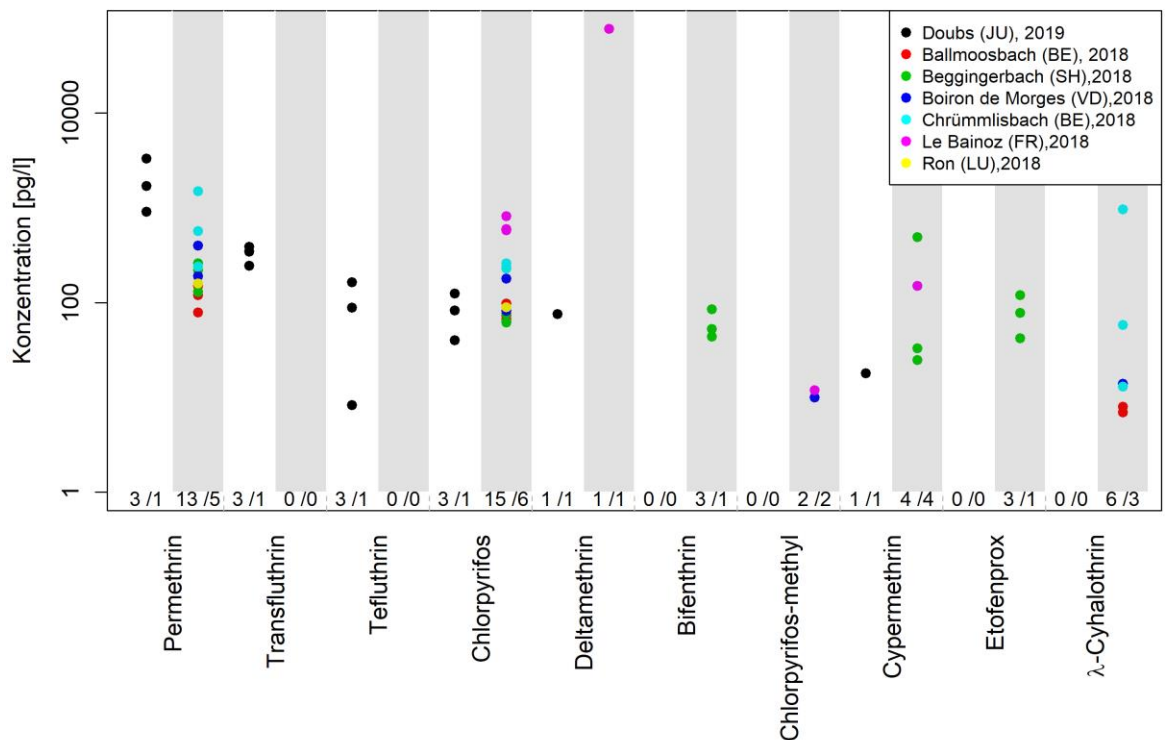


Abbildung 15: Pyrethroid- und Organophosphatkonzentrationen der positiven Detektionen in den drei gemittelten 2-Wochenmischproben (berechnet aus vier aufeinanderfolgenden 3.5-Tagesmischproben) im Doubs im Vergleich zu 2-Wochenmischproben aus 6 Fließgewässer [14] auf einer logarithmischen Skala. Für jedes Fließgewässer sind nur die 3 Proben angezeigt, die dem Probenahmezeitraum (Jahreszeit) des Doubs am nächsten liegen: Doubs (JU), 19.08-30.09.2019; Ballmoosbach (BE), 05.09-10.10.2018; Beggingerbach (SH), 13.08-24.09.2018; Boiron de Morges (VD), 20.08-01.10.2018; Chrümmlisbach (BE), 05.09.-10.10.2018; Le Bainoz (FR), 20.08-01.10.2018; Ron (LU), 20.08-01.10.2018. Die Bedeutung der Zahlen über den Analytnamen ist wie folgt: Anzahl der Proben mit positiven Detektionen/Anzahl der Fließgewässer mit positiven Detektionen.

Abbildung 15 zeigt die Konzentration der Pyrethroid- und Organophosphat-Insektizide mit positiven Befunden in drei gemittelten 2-Wochenmischproben (berechnet aus vier aufeinanderfolgenden 3.5-Tagesmischproben) im Doubs im Vergleich zu 2-Wochenmischproben aus 6 kleinen und mittelgrossen Fließgewässer der Schweiz für die gleiche Jahreszeit in 2018 (Spätsommer bis Frühherbst) [14].

Das Spektrum der im Doubs detektierten Insektizide stimmt nur zum Teil mit dem nachgewiesenen Substanzspektrum der anderen Fließgewässer überein. Insbesondere Transfluthrin und Tefluthrin,

welche im Doubs während der Feldstudie 2019 detektiert wurden, wurden 2018 in keinem anderen Fließgewässer nachgewiesen. Permethrin wurde im Doubs in höheren Konzentrationen als in jedem anderen Fließgewässer detektiert. Diese Unterschiede könnten auf die Art der Landnutzung in den verschiedenen Einzugsgebieten zurückzuführen sein. Geographische Wirkstoffpräferenzen könnten ebenfalls eine Rolle spielen. Beim Vergleich der Einzugsgebiete ist zu beachten, dass der Doubs mit einer Einzugsgebietsfläche von 1280 km² (Ocourt; 30% in CH) und einem durchschnittlichen Abfluss von 7 m³/s während der Probenahme ein viel größeres Fließgewässersystem darstellt als die sechs referenzierten Fließgewässer, bei welchen es sich um kleine Bäche mit Einzugsgebietsflächen zwischen 1 und 34 km² handelt. Die Gesamtfracht der detektierten Pyrethroid- und Organophosphat-Insektizide im Doubs belief sich über die sechs Wochen dauernde Feldstudie im 2019 auf 58 g.

Vergleich der Konzentration einzelner Stoffe mit Ergebnissen vorheriger Messkampagnen

Die einzige weitere Studie zu Pyrethroiden im Doubs wurde zur gleichen Jahreszeit Ende September 2015 von ENVIREau (Analyse EPFL) mit PDMS-Passivsammlern durchgeführt (siehe 3.1)[16]. Es wurden sieben Pyrethroide untersucht, wovon fünf mit dieser Studie überlappten. In Ocourt wurde in 2015 Permethrin (cis+trans) mit 14 pg/L, Cypermethrin mit <LOQ (26.6 pg/L), Deltamethrin <LOQ (13.9 pg/L), Chlorpyrifos-methyl <LOQ (6 pg/L), Chlorpyrifos-ethyl (Chlorpyrifos) mit 27.1 pg/L sowie *Pendimethalin* mit 53.1 pg/L in der einen 2-Wochenprobe detektiert und zum Teil quantifiziert. Damit wurden Permethrin, Cypermethrin, Deltamethrin und Chlorpyrifos-ethyl sowohl im Jahr 2015 als auch im Jahr 2019 im Doubs an der Station Ocourt nachgewiesen. Allerdings fielen die Befunde im Jahr 2015 mit den Passivsammlern deutlich tiefer aus. Ein Grund hierfür könnte darin liegen, dass methodenbedingt mit Passivsammlern lediglich die zeitlich gemittelte Konzentration der im Wasser gelösten Insektizide ermittelt werden konnte (erfasst in 2 Wochenproben). Die hier verwendete Pyrethroid-Analytik im Jahr 2019 hat jedoch die Summe der gelösten und partikulär gebundenen Insektizidkonzentration in 3.5-Tagesmischproben erfasst, was in der Regel zu höheren Konzentrationen führt.

Die Studie 2015 beprobte weitere Orte entlang des Doubs, wobei maximale Konzentrationen von 125 pg/L *Cypermethrin*, 124 pg/L *Permethrin* und 62 pg/L *Deltmethrin* im Aval Morteau gemessen wurden [16]. Die höchste Konzentration von *Pendimethalin* wurde am Messort Ruisseau des Moulins, Soubey gefunden mit 72 pg/L sowie 28 pg/L *Chlorpyrifos-methyl*. Die höchsten Konzentrationen für *Chlorpyrifos-ethyl* wurde mit 35 pg/L bei Soubey gemessen (Details siehe [16]).

4 Zusammenfassung & Fazit

Es wurden mit dem MS²field hochauflösende Messungen alle 20 min über sechs Wochen am Doubs in St. Ursanne Ende August bis Anfang Oktober 2019 durchgeführt und die Messergebnisse auf eine Auswahl an Pestiziden sowie die Abwasser-Markersubstanzen ausgewertet. Ausserdem wurden ab Mitte August über sechs Wochen 3.5-Tagesmischproben in Ocourt genommen und auf gängige Pyrethroid- und Organophosphat-Insektizide untersucht.

Ergebnisse der hochauflösenden Pestizidmessungen mit dem MS²field

Das Pestizid *Mecoprop* sowie die ARA Leitsubstanzen *5-Methyl-Benzotriazol*, *Benzotriazol*, *Irbesatan*, *Candesartan*, *Carbamazepin*, *Metoprolol* und *Venlafaxin* wurden im Doubs in St. Ursanne in relativ konstanten Konzentrationen nachgewiesen, welche meist nur geringfügig über den Bestimmungsgrenzen des MS²field lagen. Von den auf Applikationsdaten basierten, sorgfältig ausgewählten Pflanzenschutzmittel, wurde nur eine der 17 Substanzen in sehr niedrigen Konzentrationen detektiert (*Mecoprop*; möglicherweise auch kommunaler Herkunft). Die Konzentrationen aller Zielanalyten waren sehr gering und lagen ein Vielfaches unter den Qualitätskriterien. Ähnlich wie in Messungen aus Vorjahren ist die Belastungssituation des Doubs in Bezug auf diese ausgewählten Pflanzenschutzmittel gering und die Wasserqualität sehr gut. Mit den zeitlich hochaufgelösten Messungen konnte ausserdem gezeigt werden, dass plötzlich auftretenden, kurzzeitige Konzentrationsspitzen für die erfassten PSM und Abwasser-Markersubstanzen während des Untersuchungszeitraum im Doubs bei St. Ursanne nicht auftraten.

Ergebnisse der 3.5-Tagesmischproben Analyse auf Pyrethroide und Organophosphatinsektizide

In den Mischproben in Ocourt wurden fünf verschiedene Pyrethroide (*Cypermethrin*, *Deltamethrin*, *Permethrin*, *Tefluthrin* und *Transfluthrin*) sowie das Organophosphatinsektizid *Chlorpyrifos* oberhalb ihrer Bestimmungsgrenzen detektiert und quantifiziert. *Transfluthrin*, *Chlorpyrifos* und *Permethrin* wurden in allen 12 Proben gefunden und grundsätzlich stiegen die Konzentrationen nach Niederschlagsereignissen an.

In einer der 3.5-Tagesmischproben lag die Deltamethrin-Konzentration über dem akuten Qualitätskriterium. Die chronischen Qualitätskriterien wurden für die Pyrethroide *Permethrin* und *Transfluthrin* in allen gemittelten 2-Wochenmischproben um den Faktor 2 bis 7 überschritten. *Tefluthrin* überschritt sein chronisches Qualitätskriterium in zwei der drei gemittelten 2-Wochen-Mischproben um den Faktor 3.5 bis 5.5. Es ist zu beachten, dass die Qualitätskriterien für *Transfluthrin* und *Tefluthrin* nur ad hoc Qualitätskriterien darstellen und mit bestätigten Werten des Ökozentrum weiter überprüft werden sollten (siehe Anhang S.27).

Zusammenfassend zeigt die Messkampagne 2019 keinerlei Überschreitung der Qualitätskriterien in den zeitlich hochaufgelösten Messungen für die untersuchten Pflanzenschutzmittel (exklusiv Pyrethroide und Organophosphate) sowie Abwasser-Markersubstanzen im Doubs.

Demgegenüber überschritten die Konzentrationen von vier Pyrethroiden, wovon zwei nicht als PSM zugelassen sind, wiederholt chronische und zum Teil sogar akute Qualitätskriterien.

4.1 Ausblick

Die Wasserqualität im Doubs ist durch die vorhandenen Pyrethroid Konzentrationen beeinträchtigt. Deshalb sollten in einem nächsten Schritt mögliche Quellen der detektierten Substanzen identifiziert werden. Hierbei sollte berücksichtigt werden, dass zwei der über den Qualitätskriterien gemessenen Pyrethroide nicht als PSM zugelassen sind.



Da die hier durchgeführte Studie ausserhalb der landwirtschaftlichen Hauptapplikationsperiode mit einer eingeschränkten Vorauswahl von PSM durchgeführt wurde, könnte mit einer stark erweiterten PSM-Wirkstoffliste während der Hauptapplikationsperiode im Frühjahr und Sommer eine ergänzende Belastungsanalyse im Doubs durchgeführt werden. Möglicherweise könnte ein Non-target Screening mittel hochauflösender Massenspektrometrie gekoppelt an die Flüssigchromatographie auf bisher unbekannte organische Substanzen weitere Anhaltspunkte für bisher nicht erkannte Belastungen im Doubs geben. Allerdings gilt es zu berücksichtigen, dass solche Untersuchungen sehr aufwändig sind.

5 Referenzen

- [1] Office fédéral de l'environnement (OFEV), Canton de Neuchâtel (SENE), Canton du Jura (ENV), Plan d'action national en faveur du Doubs - Démarche générale, 2015
- [2] OFEV, Canton de Neuchâtel, Canton du Jura, Plan d'action national en faveur du Doubs Catalogue de mesures - version 2019, 2019
- [3] Office de l'environnement Kanton Jura (ENV), Monitoring de la Qualité des Eaux des Surface Campagne 2018 Rapport, Mai 2019
- [4] <https://www.eawag.ch/en/departement/sww/projects/ms2field/>
- [5] NAWA SPEZ 2012, Vollständiges Pestizidscreening in fünf repräsentativen Einzugsgebieten im Schweizer Mittelland, BAFU/Eawag, 2012
- [6] Holinger & EnviLab, Apports vers le Doubs de polluants et nutriments à partir du bassin versant Suisse, März 2016
- [7] EPTB, Projet integre Doubs franco-suisse - Etat des lieux / diagnostic du bassin versant, Mai 2011
- [8] Stravs, M., Stamm, C., Ort, C., Singer, H., P., Deep mass spectrometric live view in the water cycle with a mobile HRMS platform, in Vorbereitung zur Publikation, geplant März 2020
- [9] Mechelke, J., Longrée, P., Singer, H., Multikomponenten-Screening von organischen Mikroverunreinigungen im Doubs 2014, Eawag/BAFU, März 2015
- [10] Rösch, A., Beck, B., Hollender, J., & Singer, H. (2019). Picogram per liter quantification of pyrethroid and organophosphate insecticides in surface waters: a result of large enrichment with liquid-liquid extraction and gas chromatography coupled to mass spectrometry using atmospheric pressure chemical ionization. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 411 (14), 3151–3164. <https://doi.org/10.1007/s00216-019-01787-1>
- [11] BAFU, Abteilung Hydrologie, Abflussdaten Ocourt sowie Niederschlagsdaten Delémont, August – Oktober 2019
- [12] Moschet, C., Deola, L., et al., Task Force Pyrethroide, *Aqua & Gas* (11), S. 68-73, 2019
- [13] Gewässerschutzverordnung (GSchV), vom 28. Oktober 1998 (Stand 01.01.2020). SR 814.201
- [14] Rösch, A., Beck, B., Hollender, J., Stamm, C., & Singer, H., Geringe Konzentrationen mit grosser Wirkung. *Aqua & Gas* (11), S. 54–66, 2019
- [15] Langer, M., Junghans, M., et al., Hohe Ökotoxikologische Risiken in Bächen, NAWA Spez untersucht Bäche in Gebieten mit intensiver landwirtschaftlicher Nutzung, *Aqua & Gas* (4), S. 58-68, 2017
- [16] ENVIREau, Walther, J.-L., Qualité du Doubs Franco-Suisse, März 2017
- [17] Amt für Umwelt und Energie des Kantons St. Gallen, Mikroverunreinigungen in Abläufen von Abwasserreinigungsanlagen – Suche nach relevanten Emissionsquellen, Ergebnisse der Messkampagne 2016, Februar 2017

Anhang

Tabelle A1: Liste der eingegangenen Proben mit Bezeichnung für die Analyse auf Pyrethroide und Organophosphate

Probenidentifizier	Ort	Probenahmezeitraum	Volumen
JU DU 01	Jura, Ocourt	19.08.2019 06:30-22.08.2019 18:30	1L
JU DU 02	Jura, Ocourt	22.08.2019 18:30-26.08.2019 06:30	1L
JU DU 03	Jura, Ocourt	26.08.2019 06:30-29.08.2019 18:30	1L
JU DU 04	Jura, Ocourt	29.08.2019 18:30-02.09.2019 06:30	1L
JU DU 05	Jura, Ocourt	02.09.2019 06:30 -05.09.2019 18:30	1L
JU DU 06	Jura, Ocourt	05.09.2019 18:30-09.09.2019 06:30	1L
JU DU 07	Jura, Ocourt	09.09.2019 06:30 -12.09.2019 18:30	1L
JU DU 08	Jura, Ocourt	12.09.2019 18:30-16.09.2019 06:30	1L
JU DU 09	Jura, Ocourt	16.09.2019 06:30 -19.09.2019 18:30	1L
JU DU 10	Jura, Ocourt	19.09.2019 18:30-23.09.2019 06:30	1L
JU DU 11	Jura, Ocourt	23.09.2019 06:30 -26.09.2019 18:30	1L
JU DU 12	Jura, Ocourt	26.08.2019 18:30-30.09.2019 06:30	1L

Hintergrundinformationen zur Herleitung der Qualitätskriterien des Oekotoxenzentrums

Für *Permethrin* wurde mit dem in England und Wales gesetzlich gültigen AA-EQS von 1 ng/l verglichen, der im Jahr 2012 hergeleitet wurde. Der tiefste verlässliche chronische Datenpunkt stammt aus einer Studie mit der Steinfliege *Pteronarcys dorsata*. Der NOEC aus dieser Studie liegt mit 29 ng/l ca. 30-fach über dem CQK (AA-EQS). Dieser erhöhte Sicherheitsfaktor wurde gewählt, da für einige Arten bereits die akuten LC50-Werte in einem ähnlichen Bereich lagen wie der tiefste chronische NOEC. Die Überschreitung des CQK von Permethrin kann also als robuster Hinweis auf ein Risiko für empfindliche Gewässerorganismen gewertet werden. *Transfluthrin* und *Tefluthrin* wurden in der Studie von Rösch et al. nicht nachgewiesen [10]. Daher wurde vom Oekotoxenzentrum auch kein ad hoc Werte hergeleitet. Stattdessen wurden bereits von RIVM veröffentlichte ad hoc Werte angegeben [10]. Für *Transfluthrin* beruht dieser auf den Daten aus dem Zulassungsdossier (Biozide). Es liegen nur akute Daten vor, daher wurde bei der Zulassung ein Sicherheitsfaktor von 1000 gewählt. RIVM hat noch einen zusätzlichen Sicherheitsfaktor von 10 verwendet, da *Transfluthrin* bioakkumulierend ist. In Anbetracht dieses enormen Sicherheitsfaktors sollte das Risiko für die Gewässerorganismen sehr vorsichtig interpretiert werden. Es wäre gut, nach weiteren Daten zu suchen und zumindest das Risiko der Bioakkumulation in der Nahrungskette genauer zu überprüfen. Wenn dies nicht möglich ist, könnte man versuchen, aufgrund von anderen Pyrethroiden eine «Read-Across» Beurteilung zu machen. Für *Tefluthrin* wurde von RIVM ein Sicherheitsfaktor von 500 verwendet. Inzwischen liegen von der EFSA neue Daten vor. Vor einer abschliessenden Beurteilung der Messwerte sollte daher der ad hoc Wert überarbeitet werden. Der CQK von Deltamethrin liegt unterhalb des MLQC und kann daher nicht zufriedenstellend überprüft werden. Der AQK (17 pg/l) stammt aus einem Dossier des Oekotoxenzentrums aus dem Jahr 2019 und beruht auf einer Zulassungsstudie für den Flohkreb *Hyaella azteca* und einem Sicherheitsfaktor von 10.

Tabelle A2: Messergebnisse der quantifizierten Pyrethroide und Organophosphate am Doubs in Ocourt (JU). Angegeben sind die Bestimmungsgrenzen (MLOQ), akute Qualitätskriterien (AQK) sowie deren Überschreitungen, minimale und maximale gemessene Konzentrationen, Anzahl der Befunde und Konzentrationen in jeder Probe für alle quantifizierten Insektizide. Substanz **fett** geschrieben = Substanz wurde mit strukturidentischem isopenmarkiertem internen Standard quantifiziert, alle anderen Substanzen mit einem geeigneten, isopenmarkierten internen Standard. Achtung Konzentrationen in pg/L. a) Die Überschreitungen der chronischen Qualitätskriterien (CQK) wurden aus dem Durchschnitt von vier aufeinanderfolgenden 3.5-Tagesmischproben ermittelt, Werte unter dem LOQ wurden auf 0 gesetzt. CQK sollen gemittelt über einen Zeitraum von 2 Wochen eingehalten werden. b) Qualitätskriterienvorschläge des Oekotoxizentrums (siehe [Webpage](#); Stand 05.03.2020). Alle anderen Qualitätskriterien sind Werte aus der internationalen Literatur oder vorläufige «ad hoc» Werte [14].

Substanz	LOQ [pg/L]	GSchV (April 2020), Trinkwassernutzung		CQK [pg/L]	Anzahl Überschreitungen CQK ^{a)}	AQK [pg/L]	Anzahl Überschreitungen AQK	Min. Konz. [pg/L]	Max. Konz. [pg/L]	Wiederfindungsrate [%]	JU DU 01	JU DU 02	JU DU 03	JU DU 04	JU DU 05	JU DU 06	JU DU 07	JU DU 08	JU DU 09	JU DU 10	JU DU 11	JU DU 12	Anzahl Befunde (x/12)
		Andauernd ^{b)} [pg/L]	Akut [pg/L]								Konzentration [pg/l]												
Acrinathrin	12.5	100'000	100'000							91	<12.5	<12.5	<12.5	<12.5	<12.5	<12.5	<12.5	<12.5	<12.5	<12.5	<12.5	<12.5	0
Bifenthrin	25	100'000	100'000	95	0	11000	0			55	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	0
Chlorpyrifos	12.5	460	4400	460 ^{b)}	0	4400 ^{b)}	0	32	220	83	39	42	220	200	45	80	160	46	37	54	32	38	12
Chlorpyrifos-methyl	5	100'000	100'000	1000 ^{b)}	0	7300 ^{b)}	0			107	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
Cyfluthrin	5	100'000	100'000	200	0					110	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
λ-Cyhalothrin	5	100'000	100'000	22 ^{b)}	0	190 ^{b)}	0			95	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
Cypermethrin	12.5	30	440	30 ^{b)}	0	440 ^{b)}	0	18	18	91	<12.5	<12.5	18	<12.5	<12.5	<12.5	<12.5	<12.5	<12.5	<12.5	<12.5	<12.5	1
Cyphenothrin	5	100'000	100'000							118	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
Deltamethrin	12.5	100'000	100'000	1.7 ^{b)}	0	17 ^{b)}	1	76	76	100	<12.5	<12.5	76	<12.5	<12.5	<12.5	<12.5	<12.5	<12.5	<12.5	<12.5	<12.5	1
Empenthrin	125	100'000	100'000							93	<125	<125	<125	<125	<125	<125	<125	<125	<125	<125	<125	<125	0
Etofenprox	2.5	100'000	100'000	5400	0	120000	0			81	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5	0
Fenvalerate	5	100'000	100'000	100	0	850	0			98	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
t-Fluvalinate	5	100'000	100'000							73	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0
Metofluthrin	12.5	100'000	100'000							112	<12.5	<12.5	<12.5	<12.5	<12.5	<12.5	<12.5	<12.5	<12.5	<12.5	<12.5	<12.5	0
Permethrin	125	100'000	100'000	470	3	10000	0	160	7500	81	160	1600	4000	7500	390	3100	2300	1000	290	2100	570	690	12
Phenothrin	25	100'000	100'000	1	0					91	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	0
Tefluthrin	5	100'000	100'000	16	2			5.8	190	111	<5	<5	140	190	<5	120	140	5.8	<5	8.3	<5	<5	6
Transfluthrin	5	100'000	100'000	70	3			44	650	94	44	140	550	650	190	490	560	310	140	360	290	190	12

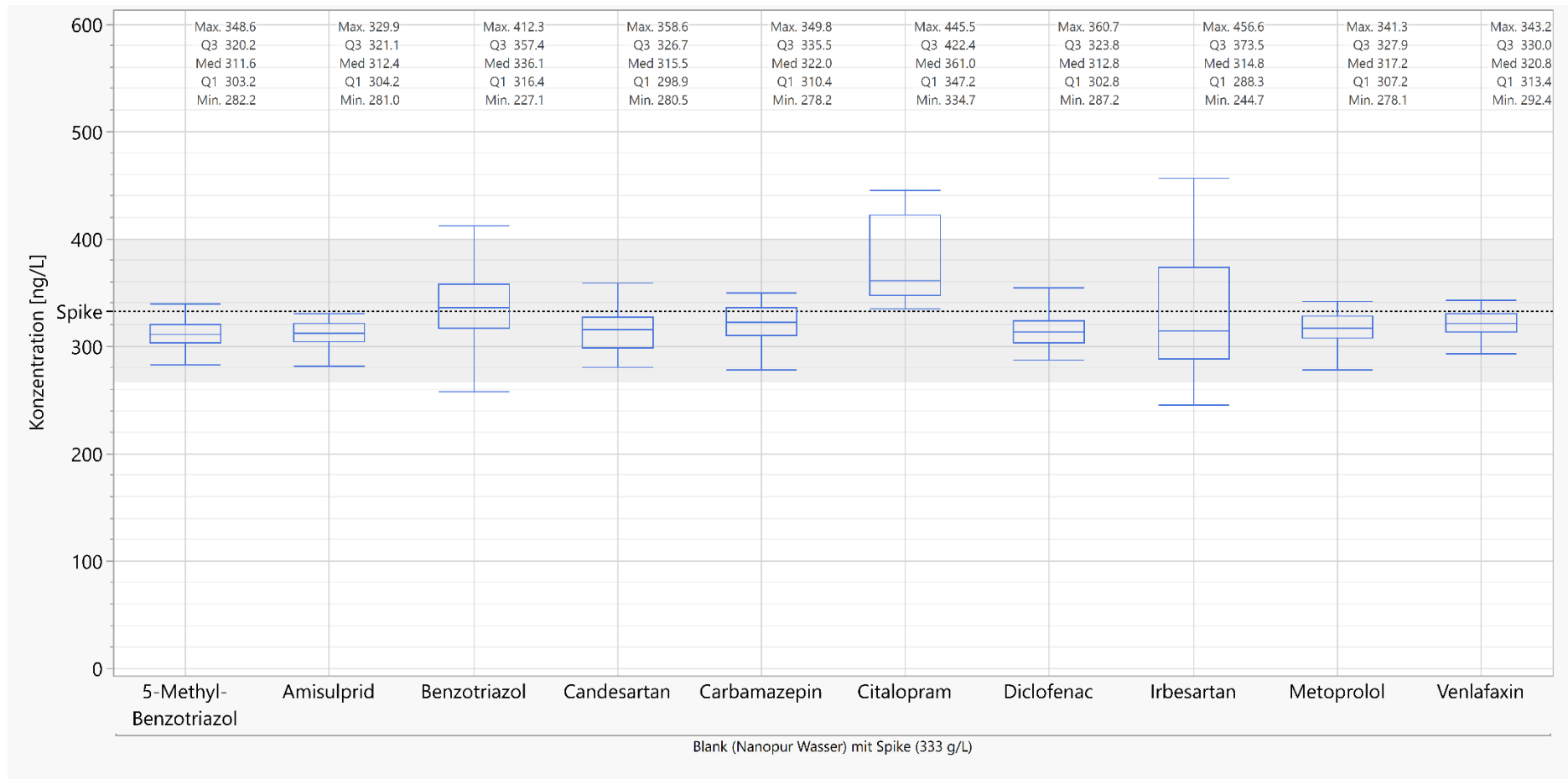


Abbildung A 1: Qualitätskontrollen der MS²field Abwasser-Markersubstanzen Messungen im Doubs –Konzentrationen der gespikten Nanopur Wasser (Blank) Proben. Zielkonzentration 333 ng/L mit einer Unsicherheit von 20% (graue Schattierung).

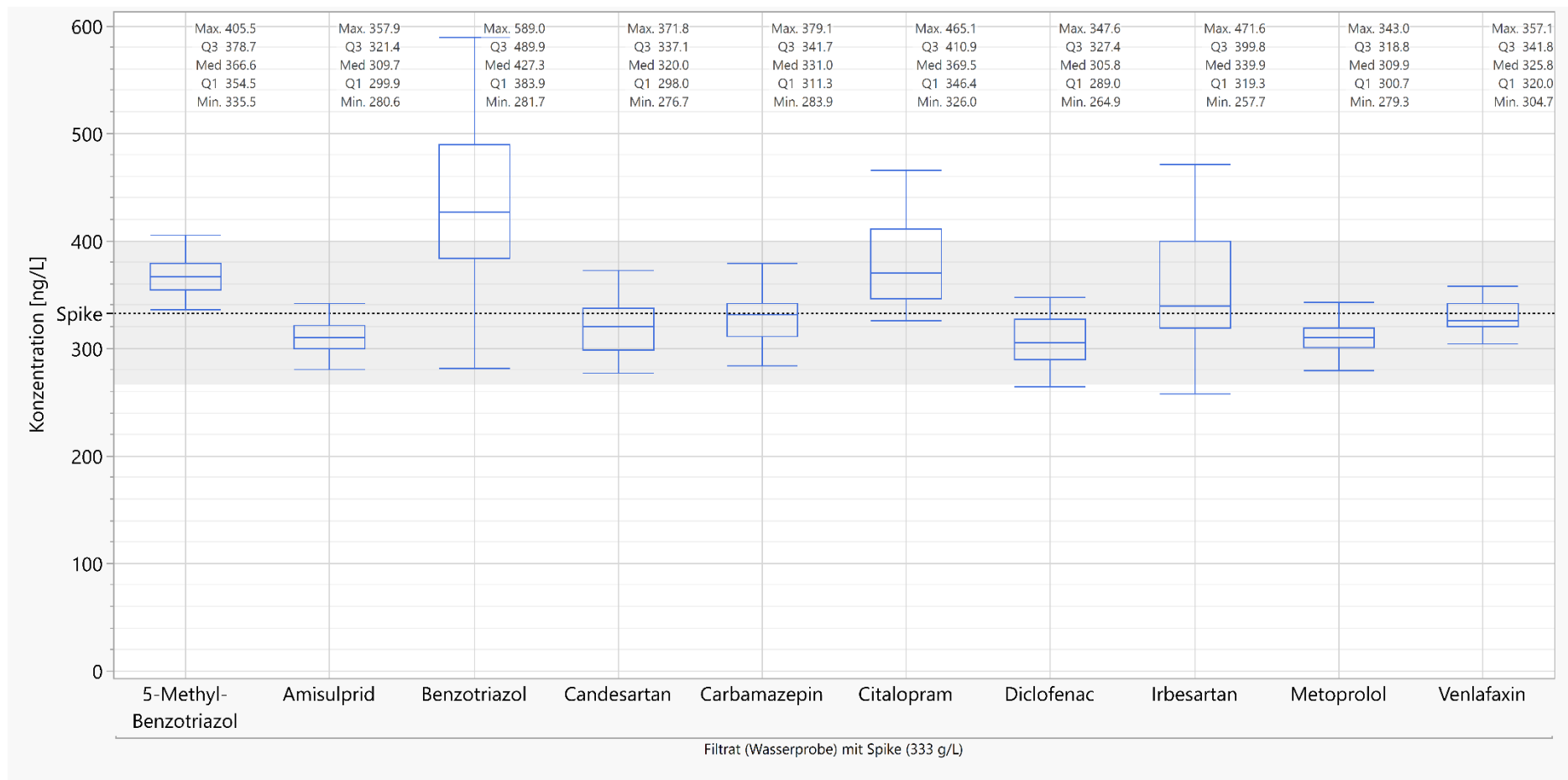


Abbildung A 2: Qualitätskontrollen der MS²field Abwasser-Markersubstanzen Messungen im Doubs – Konzentrationen der gespikten Wasserproben. Spike Konzentration 333 ng/L plus bei einigen Wasserproben die bereits enthalten Analyt Konzentrationen.

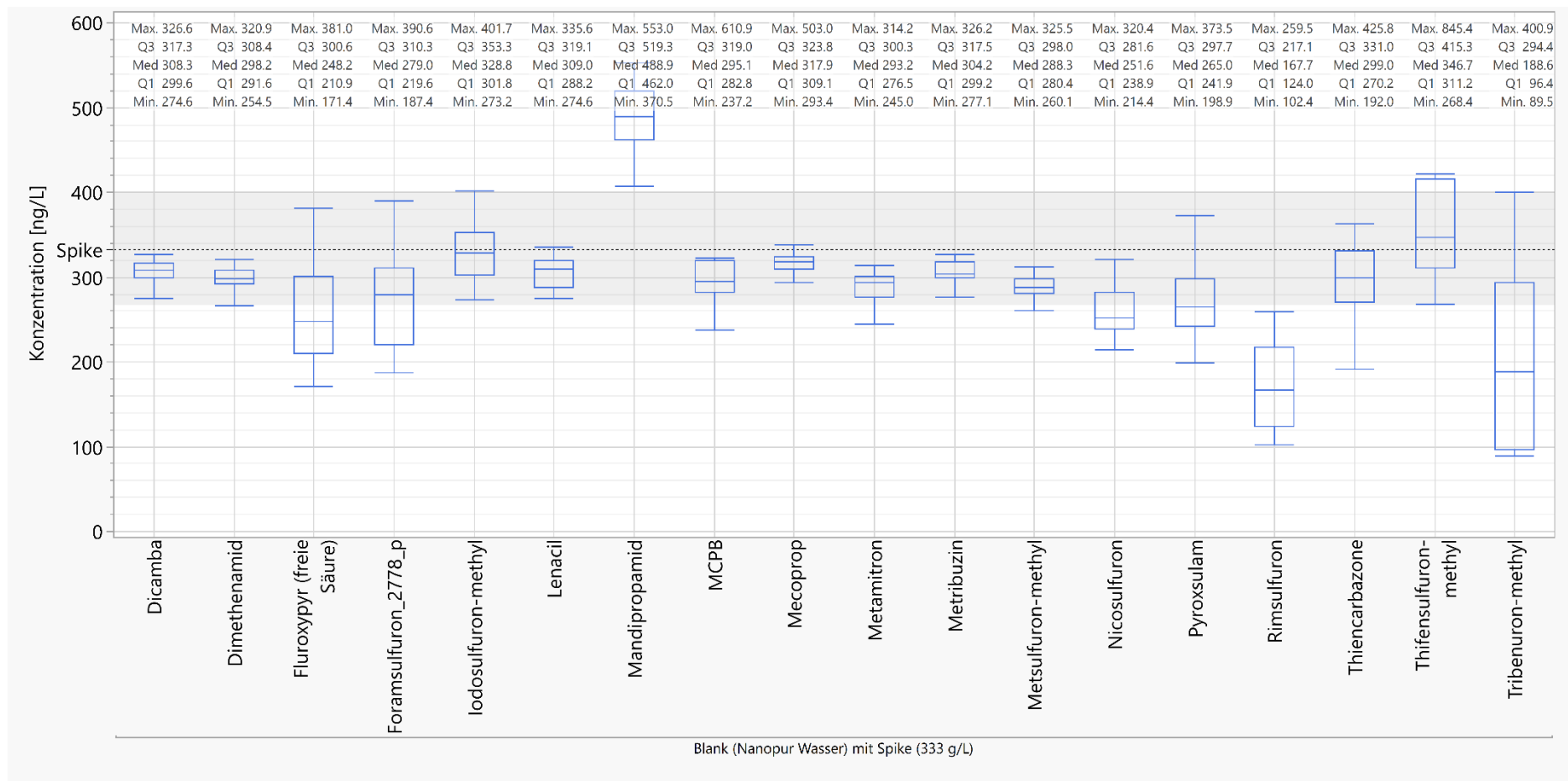


Abbildung A 3: Qualitätskontrollen der MS²feld Pestizid Messungen im Doubs –Konzentrationen der gespikten Nanopur Wasser (Blank) Proben. Zielkonzentration 333 ng/L mit einer Unsicherheit von 20% (graue Schattierung).

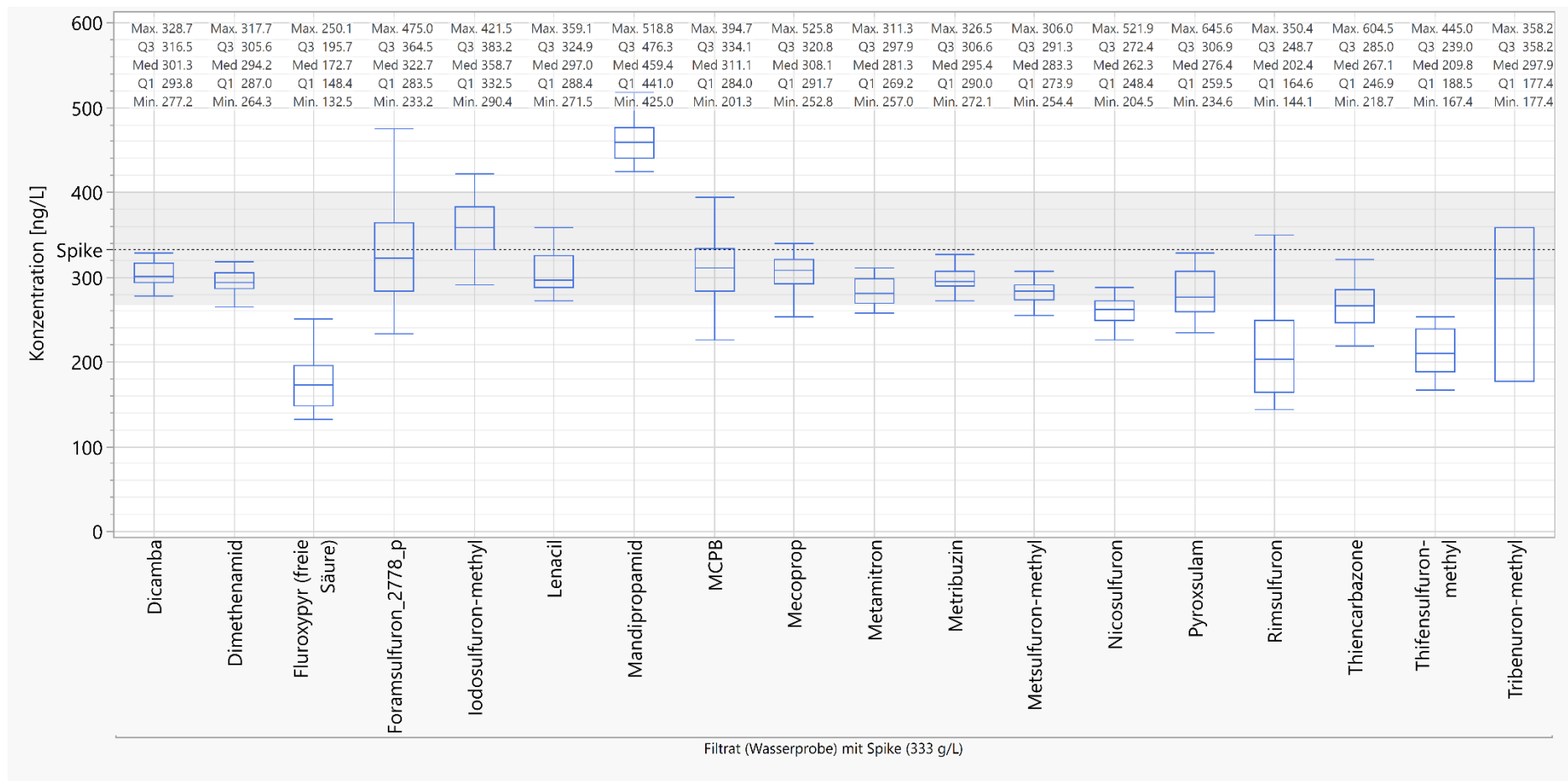


Abbildung A 4: Qualitätskontrollen der MS²field Pestizid Messungen im Doubs – Konzentrationen der gespikten Wasserproben. Spike Konzentration 333 ng/L plus bei einigen Wasserproben die bereits enthalten Analyt Konzentrationen.

Tagesniederschlag in Delémont 2010-2020 und während MS²Field Messkampagne

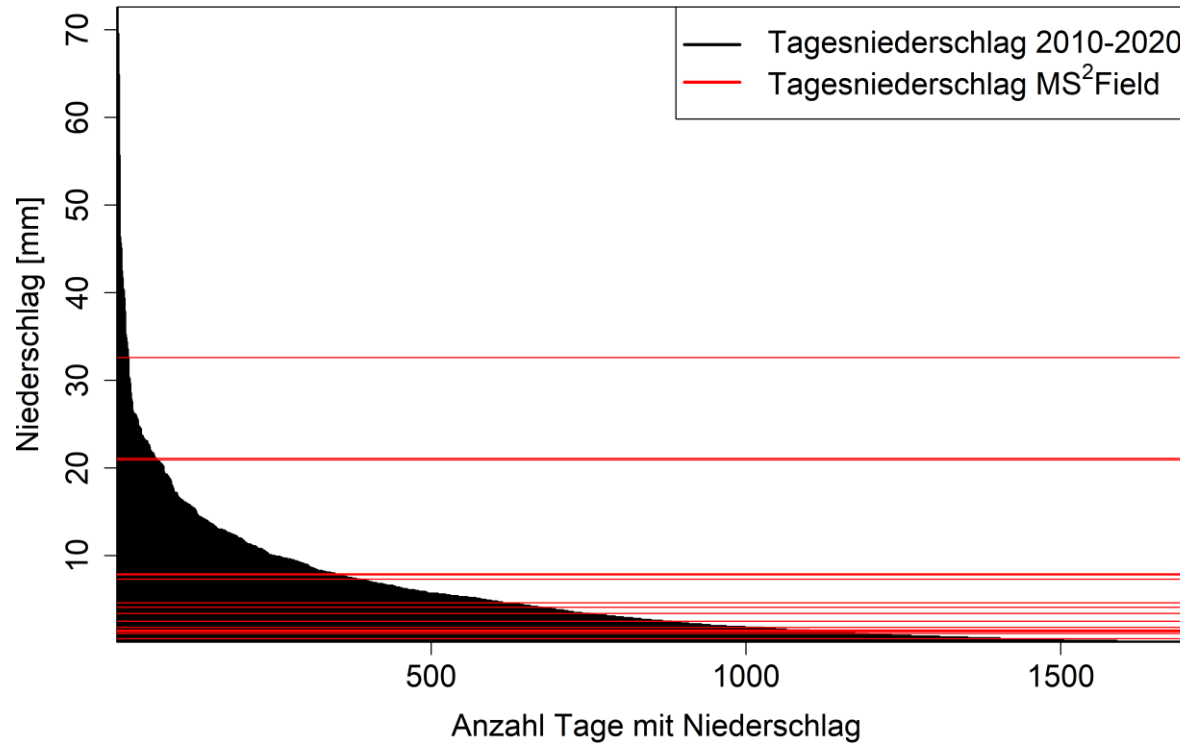


Abbildung A 5: Tagesniederschläge [mm] von 01.01.2010 bis 01.01.2020 in Delémont (JU) sortiert nach der höchsten Niederschlagsmenge in Schwarz [11] im Vergleich zu den Tagesniederschlägen in Delémont (JU) während der 2019 MS²field und Pyrethroid- und Organophosphatinspektizide-Messkampagne in Rot (18.08.2019-08.10.2019).