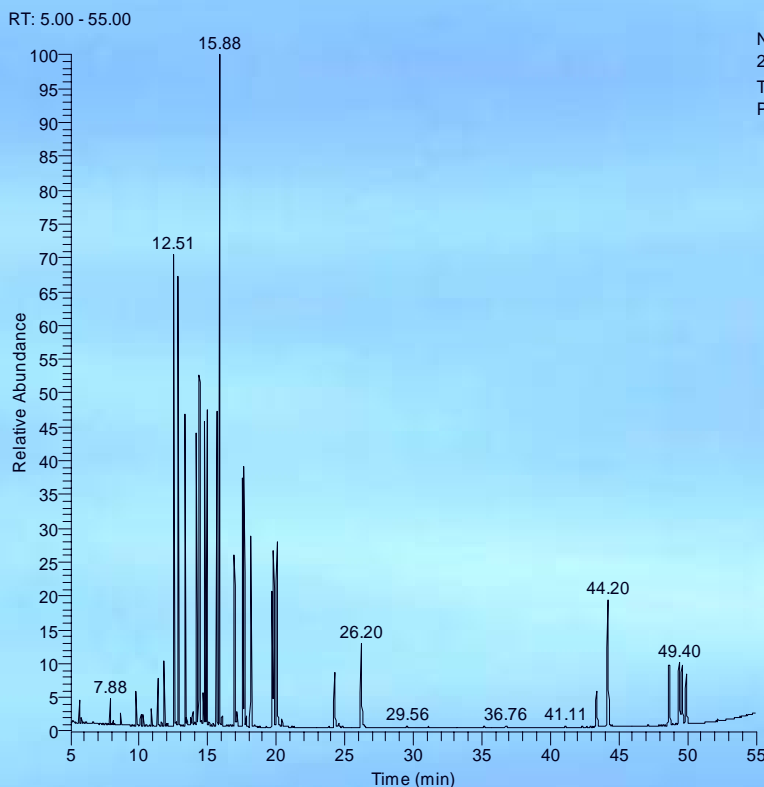




Pestizide in Fließgewässern des Kantons Zürich

Auswertung der Untersuchungen von 1999 bis 2003



NL:
2.20E7
TIC MS
Pe3_24a

1999

2000

2001

2002

2003



Zürich, August 2004

Bericht: Christian Balsiger
Dr. Pius Niederhauser
Oliver Jäggi
Dr. Walo Meier
Analytik: Oliver Jäggi
Hedy Pfister
Robert Schönhauser
Stephan Huber

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. EINLEITUNG	1
1.1 Einsatz, Wirkung und Grenzwerte	1
2. UNTERSUCHUNGSKONZEPT UND METHODEN.....	3
2.1 Probenahmestellen.....	3
2.2 Probenahme	4
2.3 Untersuchte Pestizide.....	5
2.4 Analysenmethoden	7
2.5 Qualitätssicherung.....	7
3. RESULTATE UND DISKUSSION.....	8
3.1 Belastung der einzelnen Untersuchungsstellen.....	8
3.2 Eintrag von Pestiziden über Abwasserreinigungsanlagen.....	11
3.3 Stoffspezifische Auswertung.....	13
Atrazin.....	15
Desethylatrazin	16
Bentazon.....	17
DEET	18
Diazinon	19
Diuron	20
Ethofumesat.....	21
Isoproturon.....	22
Linuron.....	23
MCPA.....	24
Mecoprop	25
Metalaxyl.....	26
Metamitron	27
Metazachlor	28
Metobromuron	29
Metolachlor	30
Primicarb.....	31
Propachlor	32
Simazin	33
Terbutylazin	34
2,4-D	35
4. SCHLUSSFOLGERUNGEN	36
5. LITERATURVERZEICHNIS	38
ANHANG A: Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse der Jahre 1999 bis 2003.	39

1. EINLEITUNG

Gewässeruntersuchungen auf Mikroverunreinigungen wie Pestizide gewinnen in der Umweltbeobachtung zunehmend an Bedeutung. Seit 1999 untersucht das Gewässerschutzlabor des AWEL daher im Kanton Zürich systematisch ausgewählte Fliessgewässer auf Pestizide. Die Messungen sollen für den Kanton Zürich die Belastung der Fliessgewässer durch Pestizide aufzeigen und die Wirkstoffe eruieren, die zu den höchsten Belastungen führen. Daraus sollen Belastungsschwerpunkte erkannt und mögliche Sanierungsmassnahmen abgeleitet werden.

Der vorliegende Bericht fasst die Ergebnisse der jährlichen Messkampagnen zusammen, die zuvor in einzelnen Fachberichten [1] ausgewertet wurden. Basierend auf den Erfahrungen und Resultaten von fünf Messjahren erlaubt der Bericht eine fundierte Einschätzung der Belastung der Fliessgewässer im Kanton Zürich durch Pestizide.

1.1 Einsatz, Wirkung und Grenzwerte

Pestizide sind chemische Substanzen, die als Wirkstoffe in Mitteln zum Pflanzenschutz und zur Schädlingsbekämpfung sowie im Materialschutz zur Anwendung gelangen. Der Einsatz von Pestiziden in Pflanzenschutzmitteln (PSM) ist weit verbreitet. Der Absatz an Pestizidwirkstoffen betrug im Jahr 2003 gemäss Pflanzenschutzmittel-Statistik in der Schweiz total 1476.5 Tonnen [2]. In der Landwirtschaft kommen Pestizide zum Schutze der Pflanzen vor Schädlingen, Unkräutern und Krankheiten in praktisch allen Kulturen zum Einsatz.

Die wichtigsten Wirkstoffgruppen sind:

- Herbizide, welche selektiv gegen Unkraut oder als Totalherbizide gegen jeglichen Pflanzenaufwuchs eingesetzt werden.
- Fungizide/Bakterizide zur Bekämpfung von Pilzen/Bakterien
- Insektizide/Akarizide zur Bekämpfung von Insekten/Spinnentieren

Pestizide gelangen auch ausserhalb der Landwirtschaft zum Einsatz, wie beispielsweise auf Grünflächen, Sportplätzen, in Hausgärten und bei Unterhaltsarbeiten. Zudem werden Pestizide auch im Materialschutz, in Anstrichen, Baumaterialien und Textilien verwendet.

Es handelt sich bei den Pestiziden um hochwirksame Stoffe, die in Gewässern bereits in kleinsten Konzentrationen zu einer Schädigung der aquatischen Lebensgemeinschaft führen können. Auch aus der Sicht der Trinkwasserversorgung ist die Anwesenheit von Pestiziden in Grund- wie Oberflächengewässern höchst unerwünscht.

In der Gewässerschutzverordnung vom 28. Oktober 1998 (GSchV) sind die Anforderungen für Pestizide in Grundwässern, welche als Trinkwasser genutzt werden und in Fliessgewässern auf 0.1 µg/l je Einzelstoff festgelegt. Vorbehalten bleiben andere Werte auf Grund von Einzelstoffbeurteilungen im

Rahmen des Zulassungsverfahrens. Der numerische Wert von 0.1 µg/l wurde vorsorglich im Hinblick auf das Schutzziel Trinkwasser gewählt.

Für Oberflächengewässer fehlen in der Schweiz Zielwerte zum Schutze der aquatischen Lebensgemeinschaft, welche die stark unterschiedlichen ökotoxikologischen Eigenschaften der einzelnen Wirkstoffe berücksichtigt würden. Solche Zielvorgaben, wie sie zum Beispiel von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser in Deutschland und der internationalen Kommission zum Schutze des Rheins [3] [4] erarbeitet wurden, dienen im benachbarten EU-Raum als Grundlage zur Beurteilung der in den Gewässern gemessenen Konzentrationen und der daraus resultierenden Gefährdung der aquatischen Lebensgemeinschaften.

Bei den nachfolgenden Auswertungen werden sowohl die in der Schweiz geltenden Anforderungen gemäss GSchV von 0.1 µg/l je Einzelstoff sowie vorhandene ökotoxikologisch begründete Zielvorgaben als Bewertungsmaßstäbe beigezogen.

2. UNTERSUCHUNGSKONZEPT UND METHODEN

2.1 Probenahmestellen

In jedem Untersuchungsjahr wurden 19 bis 22 Probenahmestellen festgelegt. Es wurden dabei Stellen berücksichtigt, welche auch im Rahmen des Routineprogramms zur Überwachung der Wasserqualität beprobt und auf die „klassischen“ Parameter untersucht wurden.

In den einzelnen Untersuchungsjahren wurden verschiedene Schwerpunkte gesetzt in Bezug auf die Gewässergrösse und die Einzugsgebiete. Viele Probenahmestellen wurden im Laufe der Jahre mehrmals beprobt. Der Furtbach vor der ARA Otelfingen und der Näfbach vor Neftenbach wurden über den gesamten Zeitraum analysiert und geben Aufschluss über die Unterschiede zwischen den einzelnen Untersuchungsjahre.

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, welche Stellen in welchen Jahren untersucht wurden. Als Grössenkriterium enthält die Tabelle zudem Angaben über eine Schätzung des mittleren Abflusses (Q_{mittel}).

Tabelle 1: Untersuchungsstellen

Stellenbezeichnung	Untersuchungsjahr					Q_{mittel} [m ³ /s]
	99	00	01	02	03	
Aa bei Niederuster						1.58
Aabach Horgen vor Zürichsee						0.40
Aabach nach Gossauerbach (Gossau)						0.57
Aabach Silberweid						1.32
Alter Ellikerbach vor Binnenkanal						0.10
Chriesbach vor Glatt						0.57
Dorfbach Windlach vor ARA Stadel						0.17
Ellikerbach vor ARA Ellikon						0.36
Ellikerbach nach ARA Ellikon						0.37
Eulach nach Rümikon						0.73
Eulach vor Töss						1.50
Feldbach vor Zürichsee						0.34
Flaacherbach vor ARA Flaach						0.34
Flaacherbach nach ARA Flaach						0.36
Furtbach vor Trockenloo-Kanal						0.13
Furtbach vor ARA Regensdorf						0.16
Furtbach nach ARA Regensdorf						0.17
Furtbach nach ARA Buchs						0.38
Furtbach vor ARA Otelfingen						0.59
Furtbach bei Würenlos						0.91
Glatt Abfluss Greifensee						4.07
Glatt vor Chriesbach						4.59
Glatt bei Oberglatt						6.79
Glatt bei Niederhöri						7.55
Glatt bei Hochfelden						7.78
Glatt vor Rhein						8.26
Glatt ZSZ Hagenholz						5.34
Haselbach vor Lorze						0.33
Himmelbach vor Glatt						0.70

Fortsetzung Tabelle 1: Untersuchungsstellen

Stellenbezeichnung	Untersuchungsjahr					Q _{mittel} [m ³ /s]
	99	00	01	02	03	
Hofibach nach Hedingen						0.17
Jonen vor ARA Rifferswil						0.33
Jonen vor Affoltern						0.44
Jonen nach Affoltern						0.50
Jonen vor ARA Zwillikon						0.62
Jonen nach ARA Zwillikon						0.72
Kempt Pegel Illnau						0.85
Kempt vor Töss						1.31
Leutschenbach vor Glatt						0.32
Limmat bei Oetwil						96.7
Lindenbach Obfelden						0.21
Lorze bei Maschwanden						7.30
Mederbach vor ARA Marthalen						0.28
Mettlenbach vor Aabach						1.00
Mülibach bei Furtmüli						0.19
Näfbach vor Neftenbach						0.53
Reppisch vor Rummelbach						0.90
Schwarz vor Jona						0.61
Sihl bei Hütten						5.12
Sihl vor ARA Adliswil						6.82
Surb vor Niederwenigen						0.25
Thur bei Altikon						45.0
Thur vor Rhein						46.8
Töss bei Rämismühle (Zell)						3.41
Töss Brücke Neupfungen						8.93
Töss vor ARA Winterthur						8.22
Töss vor Rhein (Tössegg)						9.83
Töss vor Winterthur						5.13
Wiesenbach Oberwinterthur						0.22
Wildbach nach ARA Hinwil						0.42
Wildbach Rorbas						0.48

2.2 Probenahme

An den ausgewählten Probenahmestellen der Fliessgewässer wurden vom Frühjahr bis Herbst monatlich Stichproben erhoben. Aufgrund der Erfahrungen der Vorjahre wurde der Beginn der Messkampagne ab 2000 auf April und ab 2002 auf März vorgezogen. In den Untersuchungsjahren 1999 bis 2003 ergab dies total 653 Proben.

Tabelle 2: Untersuchungsperiode, Anzahl Probenahmen und Probenahmestellen sowie Anzahl der untersuchten Proben pro Jahr.

Untersuchungsjahr	1999	2000	2001	2002	2003
Zeitraum	Mai - Sept.	April - Sept.	April - Sept.	März - Sept.	März - Sept.
Anzahl Probenahmen	5	6	6	7	7
Anzahl Probenahmestellen	19	22	22	20	22
Anzahl Proben pro Jahr	95	132	132	140	154

2.3 Untersuchte Pestizide

In der Schweiz sind mehrere hundert Wirkstoffe zum Gebrauch als Pestizide zugelassen. Die analytische Untersuchung der Wirkstoffe in den Gewässern, in denen kleinste Spuren nachgewiesen werden müssen, ist sehr aufwändig. Mit einem vertretbaren Aufwand lässt sich daher nur eine Auswahl dieser Wirkstoffe analysieren. Seit Beginn des Untersuchungsprogramms im Jahr 1999 wurde die Anzahl der untersuchten Pestizide laufend erweitert. Im Jahr 2003 umfasste das Untersuchungsprogramm eine Auswahl von 52 Pestiziden (Tab. 3). Darin enthalten sind Herbizide, Fungizide und Insektizide sowie ein Abbauprodukt. Bei der Auswahl wurde darauf geachtet, soweit möglich die gebräuchlichsten Vertreter der einzelnen Gruppen zu erfassen. Neben ausschliesslich in der Landwirtschaft eingesetzten Pestiziden wie Atrazin und Isoproturon wurden auch Wirkstoffe untersucht, welche in Anwendungen ausserhalb der Landwirtschaft zum Einsatz kommen. Beispiele dazu sind die Herbizide Mecoprop und Diuron, welche als Biozide auch in Baumaterialien verwendet werden. Ebenfalls in diese Gruppe gehören das Insektizid Diazinon, welches verbreitet in Publikumsprodukten eingesetzt wird oder das in Mückenmitteln enthaltene Diethyltoluamid (DEET) sowie das Antifoulingmittel Igarol 1051.

Tabelle 3: Untersuchte Pestizide

Verbindung	Substanzklasse	Wirkstoffgruppen	Beispiele für den Einsatz	analy- siert seit
Alachlor	Chloracetanilid	Herbizid	Mais	2002
Ametryn	Methylthiotriazin	Herbizid	Gemüse, Kartoffeln	2002
Atrazin	Triazin	Herbizid	Mais	1999
Bentazon	Phenoxykarbonsäure	Herbizid	Getreide, Mais, Kartoffeln	2002
Chlortoluron	Phenylharnstoff	Herbizid	Wintergetreide	1999
Cyanazin	Triazin	Herbizid	Mais, Erbsen, Bohnen	1999
Cypermethrin	Pyrethroid	Insektizid	Raps	1999
DEET	Diethyltoluamid	Repellent	Gegen Stechmücken	1999
Desethylatrazin	Triazin		Abbauprodukt von Atrazin	1999
Diazinon	Organothiophosphat	Insektizid	Obst, Gemüse	1999
Dichlorprop	Phenoxykarbonsäure	Herbizid	Getreide	2002
Dimethachlor	Chloracetanilid	Herbizid	Winterraps	2003
Dimethenamid	Amid	Herbizid	Mais	2002
Dimethoat	Organothiophosphat	Insektizid	Gegen Insekten u. Spinnmilben	1999
Diuron	Phenylharnstoff	Herbizid	Obst, Reben, Spargel, Sträucher	1999
Ethofumesat	Sulfonat	Herbizid	Zucker- und Futterrüben	1999
Fenoprop	Phenoxykarbonsäure	Herbizid	Zier- und Sportrasen	2002
Fenpropimorph	Morpholin	Fungizid	Gelbrost, Braunrost, Mehltau	2002
Fluroxypyr	Phenoxykarbonsäure	Herbizid	Getreide, Mais	2002
Hexazinon	Triazin	Herbizid	Totalherbizid	1999
Irgarol 1051	Methylthiotriazin	Antifouling	Anstriche	2003
Isoproturon	Phenylharnstoff	Herbizid	Getreide	1999
Linuron	Phenylharnstoff	Herbizid	Mais, Soja, Reben, Obst, Gemüse	1999
Malathion	Organothiophosphat	Insektizid	Obst, Gemüse, Zierpflanzen	2002
MCPA	Phenoxykarbonsäure	Herbizid	Getreide, Zier- und Sportrasen	2002
MCPB	Phenoxykarbonsäure	Herbizid	Wiesen, Weiden und Beeren	2002
Mecoprop	Phenoxykarbonsäure	Herbizid	Getreide, Rassen, Flachdächer	2002
Metalaxyl	Acyilanilid	Fungizid	Kartoffeln, Hopfen	1999
Metamitron	Triazin	Herbizid	Zucker- und Futterrüben	1999
Metazachlor	Chloracetanilid	Herbizid	Raps, Kohl	1999
Methabenzthiazuron	Harnstoffderivat	Herbizid	Weizen	1999
Metobromuron	Phenylharnstoff	Herbizid	Feldsalat, Kartoffeln	1999
Metolachlor	Chloracetanilid	Herbizid	Mais	1999
Metoxuron	Phenylharnstoff	Herbizid	Wintergetreide	1999
Monolinuron	Phenylharnstoff	Herbizid	Kartoffeln, Spargeln, Bohnen	1999
Oxadixyl	Acylianilid	Fungizid	Reben, Kartoffeln, Tabak	1999
Penconazol	Triazol	Fungizid	Reben, Kernobst	1999
Pendimethalin	Dinitroanilin	Herbizid	Mais, Gerste, Soja, Kartoffeln, Erbsen	1999
Permethrin	Pyrethroid	Insektizid	Mais, Kartoffeln, Raps, Rüben, Insektenspray	1999
Pirimicarb	Carbamat	Insektizid	Gegen Blattläuse	1999
Propachlor	Chloracetanilid	Herbizid	Kohl, Raps, Lauch, Fenchel, Radischen	1999
Propazin	Triazin	Herbizid	Totalherbizid (in Kombination)	2002
Propiconazol	Triazol	Fungizid	Gelbrost, Braunrost, Mehltau	2002
Sebuthylazin	Triazin	Herbizid	Nichtkulturland	1999
Simazin	Triazin	Herbizid	Kernobst, Gemüse, Beeren, Gehölz, Mais	1999
Tebutam	Amid-Herbizid	Herbizid	Raps	2003
Terbuthylazin	Triazin	Herbizid	Mais, Kartoffeln, Erbsen, Getreide	1999
Terbutryn	Triazin	Herbizid	Wintergetreide, Kartoffeln	1999
Triclopyr	Phenoxykarbonsäure	Herbizid	Nichtkulturland	2002
2,4,5-T	Phenoxykarbonsäure	Herbizid	Getreide, Forst, Rasen	2002
2,4-D	Phenoxykarbonsäure	Herbizid	Getreide, meist in Kombination	2002
2,4-DB	Phenoxykarbonsäure	Herbizid	Getreide, Sojabohnen	2002

2.4 Analysenmethoden

Aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften der verschiedenen Pestizide erfolgte die Anreicherung der Proben im neutralen und ab 2002 zusätzlich im sauren Milieu. Der neutrale Extrakt wurde mittels gekoppelter Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) und Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) analysiert. Die saure Anreicherung der Proben wurde zur Bestimmung der Phenoxykarbonsäuren mittels Flüssigchromatographie und gekoppelter Massenspektrometrie (LC-MS) untersucht. Durch die Anwendung verschiedener Analysetechniken konnte ein sehr breites Spektrum von Wirkstoffen bestimmt werden.

Neutrale Aufarbeitung

1 Liter Probe wurde filtriert (0.45 µm) und anschliessend auf einer konditionierten Festphasenkartusche Lichrolut EN angereichert. Die getrocknete Kartusche wurde mit 3 ml Ethylacetat eluiert und der Extrakt je zur Hälfte für die Bestimmung mittels GC-MS und HPLC eingesetzt.

Die GC-MS Analyse erfasst die Verbindungen aus den Klassen Triazine (Atrazin, Terbutylazin, Simazin, Metamitron, und Terbutryn), Chloracetanilide (Metolachlor, Metazachlor und Propachlor) sowie N-, P- und S-haltige Pestizide (DEET, Dimethoat, Ethofumesat, Diazinon und weitere). Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit Elektronenstossionisierung im Totalionenstrom-Modus.

Die HPLC-Analytik erlaubt die Bestimmung der thermolabilen Phenylharnstoffe ohne vorgängige Derivatisierung. Zusätzlich können die Triazine und Chloracetanilide mitbestimmt werden, um die GC-MS Resultate zu verifizieren. Die HPLC-Analyse erfolgte mit Reversed-Phase Chromatographie und Dioden-Array-Detektion. Die Verwendung eines Dioden-Array Detektors ermöglichte wie bei der GC-MS Analyse die Identifikation der Verbindungen mit Bibliotheksspektren.

Saure Aufarbeitung

1 Liter Probe wurde filtriert (0.45 µm), auf pH 2 eingestellt und auf einer konditionierten Oasis Festphasenkartusche angereichert. Die getrocknete Kartusche wurde mit 3 ml Ethylacetat eluiert und der Extrakt mittels LC-MS analysiert. Mit LC-MS und Elektrospray-Ionisation können die Phenoxykarbonsäuren ohne vorgängige Derivatisierung mit hoher Selektivität bestimmt werden.

2.5 Qualitätssicherung

Die Wiederfindung der Festphasenextraktion wurde überprüft, indem allen Proben für die neutrale Anreicherung deuteriertes Atrazin und für die Anreicherung unter sauren Bedingungen deuteriertes Mecoprop zugegeben wurde. Einzelne Pestizide (Triazine und Chloracetanilide) wurden sowohl mit GC-MS wie auch mit HPLC analysiert.

Das AWEL Labor nahm mehrmals erfolgreich am Ringversuch des CIPEL, Commission Internationale pour la Protection des Eaux de Léman, zur Bestimmung von Pestiziden in Oberflächengewässern teil.

3. RESULTATE UND DISKUSSION

3.1 Belastung der einzelnen Untersuchungsstellen

Da für die Schweiz noch keine verbindlichen stoffspezifischen Zielwerte verfügbar sind, welche die unterschiedliche Ökotoxizität der einzelnen Wirkstoffe berücksichtigen, wurde für die nachfolgende Auswertung der Wert von 0.1 µg/l als Kriterium zur Beurteilung der gemessenen Stoffkonzentrationen verwendet. Dieser Wert gilt gemäss GSchV als Anforderung für die Konzentration von Einzelstoffen.

Für jede Untersuchungsstelle wurde die Anzahl der Messwerte über 0.1 µg/l, bestimmt, welche in den fünf Untersuchungsjahren gemessen wurden. Diese wurde durch die Anzahl Proben geteilt. Die erhaltene Kenngrösse wird nachfolgend als **Belastungsindex** bezeichnet. Dieser dient als relatives Mass zur Bewertung der quantitativen Pestizidbelastung einer Untersuchungsstelle.

$$\text{Belastungsindex} = \frac{\text{Anzahl Messwerte} > 0.1 \mu\text{g/l}}{\text{Anzahl Proben}}$$

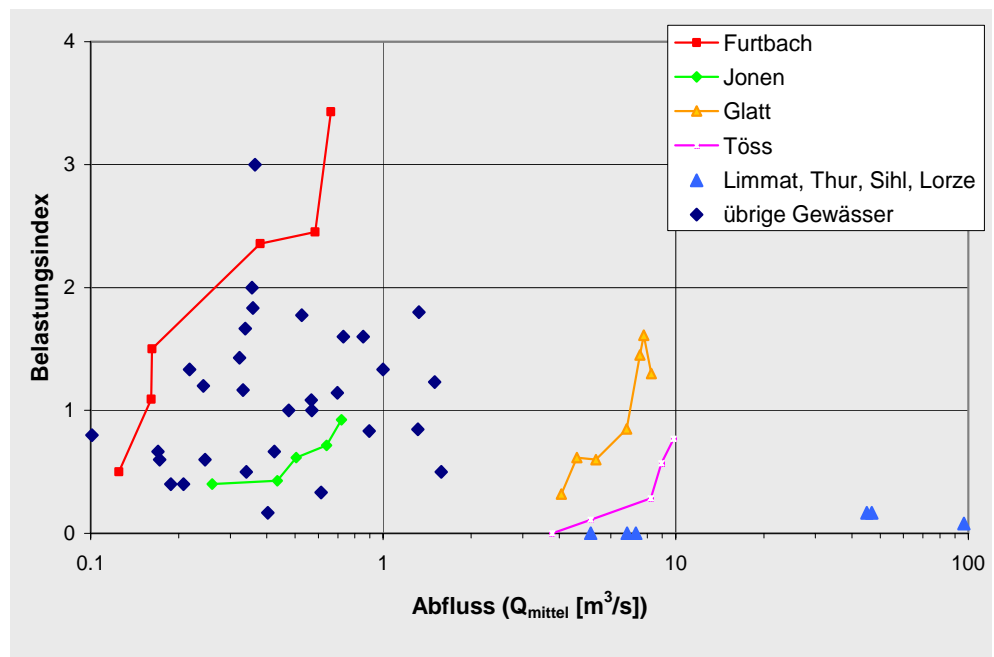


Abb. 1: Zusammenhang zwischen dem Belastungsindex und dem mittleren Abfluss dargestellt für die 60 untersuchten Probenahmestellen (Daten 1999 bis 2003).

In Abbildung 1 ist der Belastungsindex gegen den mittleren Abfluss als Kriterium der Gewässergösse dargestellt. Die Untersuchungsstellen am Furtbach, an der Jonen, an der Glatt und an der Töss, wo jeweils mehrere Stellen beprobt wurden, sind in der Grafik mit Linien verbunden, die im Flussverlauf der Gewässer wegen der Zunahme der abfliessenden Wassermengen jeweils von links nach rechts führen. Mit Ausnahme der Messstelle an der

Glatt vor der Mündung in den Rhein nimmt bei allen vier Gewässern die Pestizidbelastung im Fliessverlauf zu.

Die unterschiedliche Pestizidbelastung der einzelnen Gewässer kommt ebenfalls klar zum Ausdruck. Der intensive Gemüseanbau im Furttal führt im Furtbach zu einer deutlich stärkeren Belastung mit Pestiziden, als die eher durch Milchwirtschaft dominierte Landwirtschaft im Einzugsgebiet der Jonen. Im Glatttal, welches durch intensive Landwirtschaft, Industrie, diverse Siedlungen und den Flughafen geprägt wird, ist wie zu erwarten die Pestizidbelastung deutlich stärker als im Tössstal, welches oberhalb von Winterthur wesentlich extensiver bewirtschaftet wird und weniger dicht besiedelt ist als das Glatttal.

An zwei Stellen in der Sihl und in der Lorze wurden keine Werte über 0.1 µg/l gemessen. An zwei Untersuchungsstellen an der Thur wurde jeweils in sechs Proben nur eine Überschreitung nachgewiesen. Und in der Limmat bei Oetwil wurden in 25 Proben zwei Werte über 0.1 µg/l ermittelt.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass der hier verwendete Belastungsindex für die Pestizidbelastung der einzelnen Untersuchungsstellen eine plausible Kenngrösse darstellt. Dies obwohl nur Stichproben erhoben wurden und die Daten zudem aus verschiedenen Untersuchungsjahren stammen.

Die hier dargestellte Auswertung sagt noch wenig über die ökologische Bedeutung der ermittelten Belastung aus. Dafür wäre, wie eingangs erwähnt, die Berücksichtigung ökotoxikologisch begründeter, stoffspezifischer Werte unerlässlich, da nur so die unterschiedliche Toxizität der Stoffe und damit die Auswirkung auf das Gewässer berücksichtigt werden könnte.

In Abbildung 2 ist der Belastungsindex für die 60 untersuchten Stellen als geografische Übersicht dargestellt. Es handelt sich also um die gleichen Werte, auf denen auch die Abbildung 1 basiert. Auch in dieser Abbildung lässt sich die zunehmende Belastung einzelner Gewässer im Fliessverlauf verfolgen (Furtbach, Jonen, Glatt, Töss). Die verwendete Farbskala wurde so festgelegt, dass sie zu einer möglichst guten Differenzierung der Belastung der Gewässer durch Pestizide führt.

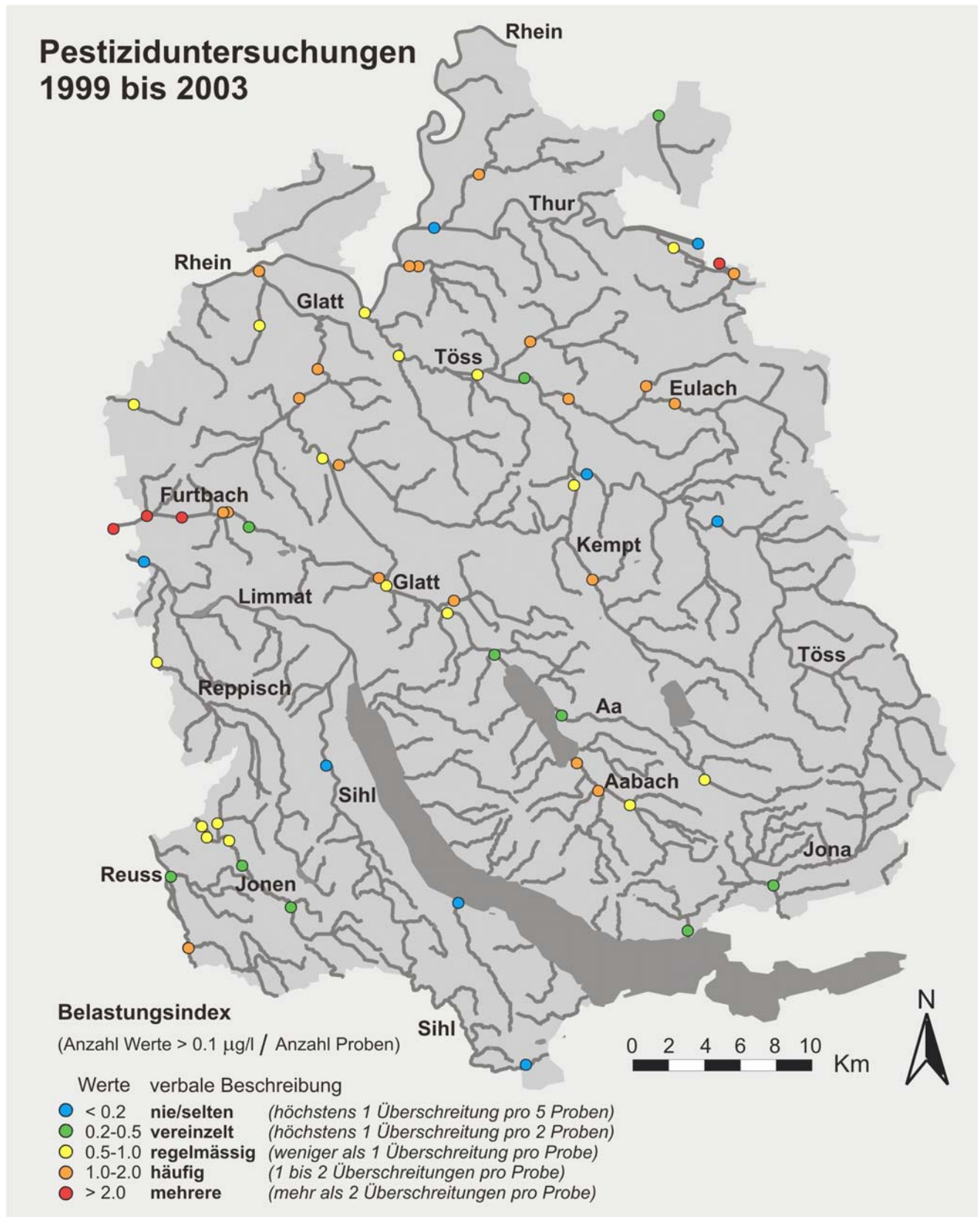


Abb. 2: Geografische Übersicht der Pestizidbelastung von Fliessgewässern im Kanton Zürich.

3.2 Eintrag von Pestiziden über Abwasserreinigungsanlagen

Pestizide werden in kommunalen ARAs schlecht abgebaut. Schmutz- und Mischwasser aus der Siedlungsentwässerung, welche über die ARA oder bei Regenereignissen direkt über Entlastungen in den Vorfluter gelangen, stellen daher einen wichtigen Eintragspfad für Pestizide in die Gewässer dar.

In Untersuchungen aus Deutschland wurden ARAs als Haupteintragspfad für Pflanzenschutzmittel bezeichnet [5]. In einer Studie der EAWAG im Einzugsgebiet des Greifensees [6] wurde der Anteil, der bei Pestiziden mit landwirtschaftlicher Anwendung über die Kläranlagen in die Gewässer gelangt, mit 14 % für Atrazin, 18 % für Isoproturon und 29 % für Metolachlor bedeutend niedriger beziffert. Bei Pestiziden mit urbaner Anwendung (Schutz von Baumaterialien, Konservierung usw.) wurden hingegen bis 75 % der eingetragenen Stoffmengen über Kläranlagen eingeleitet.

Bei den meisten Untersuchungsstellen unseres Messprogramms kann nicht auf den Eintragspfad geschlossen werden. An drei kleineren Fließgewässern wurden aber unmittelbar vor der Einleitung aus einer ARA und nach Durchmischung des gereinigten Abwassers mit dem Wasser des Vorfluters Proben entnommen. Es handelt sich dabei um die Stellen vor und nach ARA Ellikon und ARA Flaach sowie um die Stellen an der Jonen vor und nach ARA Affoltern a. A.-Zwillikon.

Abbildung 3 zeigt die Veränderung der Konzentrationen durch die Einleitung des gereinigten Abwassers. Die Werte liegen unterhalb der Diagonalen, wenn der Wirkstoff im Vorfluter durch Wasser aus der ARA verdünnt wurde, weil die entsprechenden Substanzen im Ablauf der ARA nicht oder in tieferen Konzentration vorhanden war. Liegen die Werte oberhalb der Diagonalen, wurde der entsprechende Stoff über die ARA eingetragen oder die bereits vorhandene Konzentration erhöht. Es ist zu beachten, dass logarithmische Skalen verwendet wurden und die Messfehler im unteren Bereich der gemessenen Konzentrationen entsprechend gross sind, respektive die dargestellten Werte zum Teil sogar unter der Bestimmungsgrenze liegen.

Die Messungen zeigen, dass in den erfassten Stichproben einzelne Pestizide in relevanten Konzentrationen über Kläranlagen eingetragen wurden. Metamitron ist der Stoff, der mit 2.58 µg/l die höchste Konzentration unterhalb einer ARA aufwies. Mit 0.82 µg/l lag die Konzentration aber bereits vor der ARA deutlich über der Qualitätsanforderung. Metamitron ist ein Herbizid, welches im Anbau von Rübenkulturen Verwendung findet. Weitere Herbizide mit Konzentrationen über 0.1 µg/l unterhalb der ARAs waren Atrazin, Ethofumesat, Linuron, Mecoprop, Metoxuron, MCPA und Simazin. Während Mecoprop auch in Baumaterialien zum Beispiel auf Flachdächern verwendet wird, handelt es sich bei den übrigen Substanzen um Stoffe, welche in der Landwirtschaft verwendet werden. Ein erheblicher Anteil davon ist vermutlich auf die Reinigung der Spritzgeräte zurückzuführen, welche nicht der „guten landwirtschaftlichen Praxis“ entsprach. Das heisst, das Spülwasser wurde nicht auf dem Feld versprüht, sondern in die Kanalisation entleert.

Ebenfalls eine Konzentration über 0.1 µg/l wurde beim Insektizid Pirimicarb (Einsatz gegen Blattläuse) festgestellt. Schliesslich ist DEET zu nennen,

welches als Repellent beispielsweise in Mitteln gegen Mücken verwendet wird. Die höchste DEET-Konzentration wurde bei diesen Probenahmestellen mit 1.05 µg/l am 12. Mai 2003 unterhalb der ARA Affoltern a. A.-Zwillikon gemessen.

Auch bei Konzentrationen von unter 0.1 µg/l ergeben die Daten wichtige Hinweise auf den Eintragspfad. So weisen die Befunde der Insektizide Diazinon und Primicarb eindeutig auf relevante Einträge über die ARA hin. Beide Insektizide sind in Publikumsprodukten enthalten, die als Insektenmittel im Haushalt und Garten verbreitet eingesetzt werden. Im Falle von Diazinon ist bekannt, dass bereits Konzentrationen im unteren Spurenbereich von 0.01 bis 0.1 µg/l toxisch auf die aquatische Umwelt wirken können.

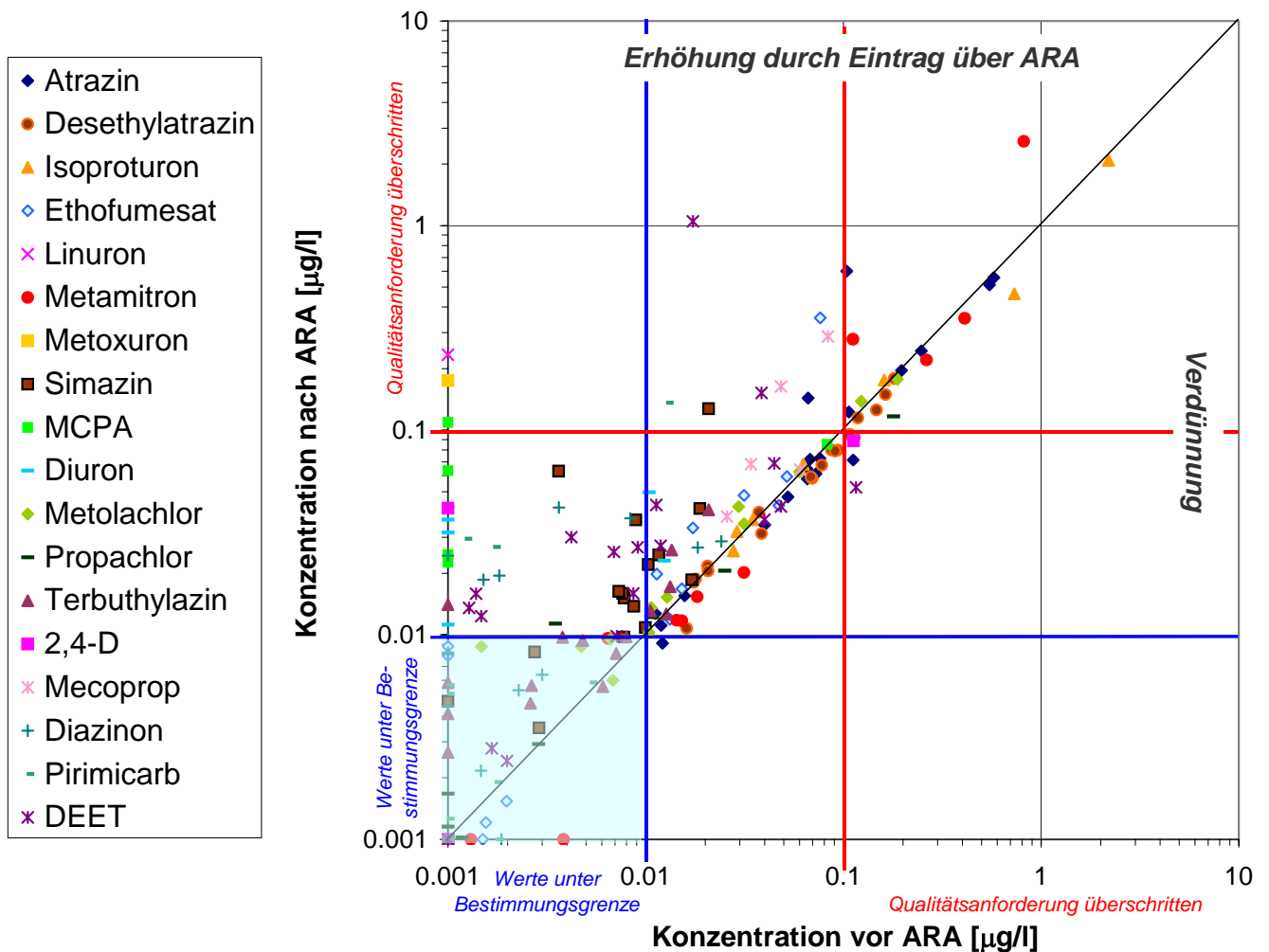


Abb. 3: Eintrag von Pestiziden über ARA's. Untersuchungsstellen vor und nach ARA Ellikon, Flaach und Affoltern a. A.-Zwillikon (Ellikon und Flaach je 6 Probenahmen 2001; Affoltern a. A.-Zwillikon 7 Probenahmen 2003).

3.3 Stoffspezifische Auswertung

Von den 52 untersuchten Wirkstoffen wurden in den fünf Jahren insgesamt 28 Wirkstoffe und ein Abbauprodukt einmal oder mehrmals in Konzentrationen über 0.1 µg/l nachgewiesen. Die Häufigkeit der Überschreitung der Qualitätsanforderung und die gemessenen Maximalwerte sind in den Tabellen 4 und 5 für 20 Wirkstoffe und 1 Abbauprodukt zusammengefasst. Es handelt sich um die Stoffe, welche bei mindestens einem Prozent der Messungen die Qualitätsanforderung von 0.1µg/l nicht erfüllen konnten.

Tabelle 4: Herbizide in Fliessgewässern (1999 - 2003).

Wirkstoff	Häufigkeit ¹⁾ Werte > 0.1 µg/l	Maximalwert [µg/l]
Triazine		
Atrazin	22 %	1.49
Desethylatrazin	12 %	0.30
Metamitron	6 %	2.58
Simazin	2 %	0.65
Terbuthylazin	1 %	1.23
Phenylharnstoffe		
Isoproturon	12 %	8.44
Linuron	3 %	0.69
Metobromuron	2 %	0.56
Diuron	1 %	1.12
Phenoxycarbonsäuren		
Mecoprop	33 %	3.89
MCPA	3 %	0.35
2,4-D	3 %	1.14
Bentazon	2 %	0.64
Chloracetanilide		
Metazachlor	4 %	1.78
Metolachlor	3 %	1.34
Propachlor	2 %	1.89
Sulfonate		
Ethofumesat	2 %	0.87

¹⁾ Anzahl Werte > 0.1 µg/l in % von 653 Proben (Phenoxycarbonsäuren: 294 Proben)

Tabelle 5: Insektizide, Fungizide und andere Wirkstoffe in Fliessgewässern (1999 bis 2003; 653 Proben).

Wirkstoff	Häufigkeit Werte > 0.1 µg/l	Maximalwert [µg/l]
DEET /Repellent)	9 %	7.31
Diazinon (Insektizid)	2 %	0.30
Metalaxyl (Fungizid)	2 %	0.35
Primicarb (Insektizid)	1 %	3.47

Für die stoffspezifische Auswertung dienen die nachfolgenden, alphabetisch geordneten Datenblätter, in denen die Messergebnisse zusammengefasst werden.

Neben der Substanzklasse, der Wirkstoffgruppe und dem Haupteinsatzgebiet ist - dort wo vorhanden - auch die Zielvorgabe gemäss der deutschen Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) angegeben. Es handelt sich dabei um einen stoffspezifischen Wert, der in Fliessgewässern zum Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaften nicht überschritten werden soll. Für die Schweiz werden im Auftrag des BUWAL an der EAWAG gegenwärtig Grundlagen zu stoffspezifische Anforderungen erarbeitet. Stehen diese Angaben zur Verfügung, kann aufgrund der nachfolgenden Grafiken schnell ermittelt werden, ob die einzelnen Stoffe in Gewässern des Kantons Zürich in relevanten Konzentrationen vorliegen und somit eine Gefährdung der aquatischen Organismen darstellen. Zur Orientierung sind zudem die Anforderung gemäss GSchV von 0.1 µg/l und die Bestimmungsgrenze in den Grafiken eingetragen.

Die Abbildung in der linken unteren Ecke zeigt jeweils eine Häufigkeitsverteilung nach Wertebereichen. Es ist ebenfalls ersichtlich, wie viele Messwerte unter der Bestimmungsgrenze lagen und in wie vielen Proben die Substanz insgesamt analysiert wurde. Die Grafiken auf der rechten Seite mit logarithmischen Skalen der gemessenen Konzentrationen zeigen, ob ein saisonales Auftreten vorlag, ob eine Abhängigkeit der Konzentrationen zur Grösse der Gewässer vorhanden war und ob die Abflussverhältnisse zum Zeitpunkt der Probenahme einen Zusammenhang mit den gemessenen Konzentrationen aufweist.

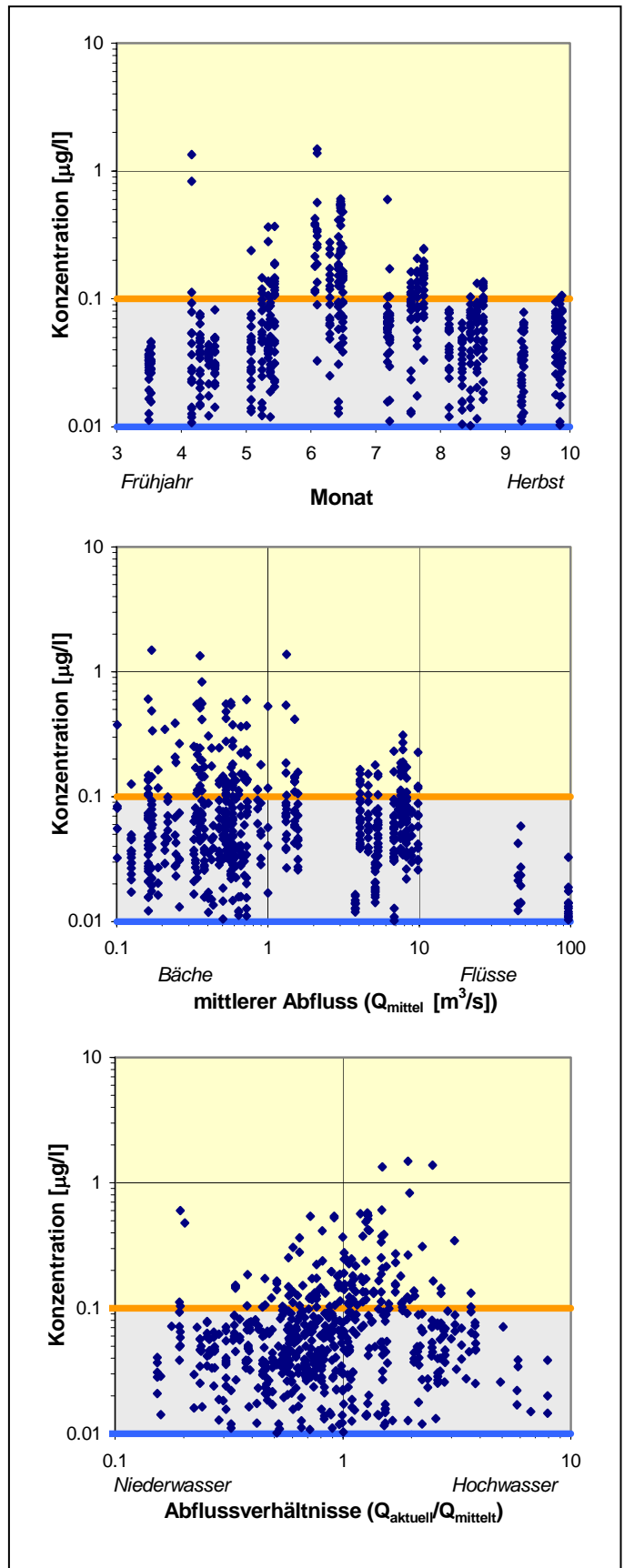
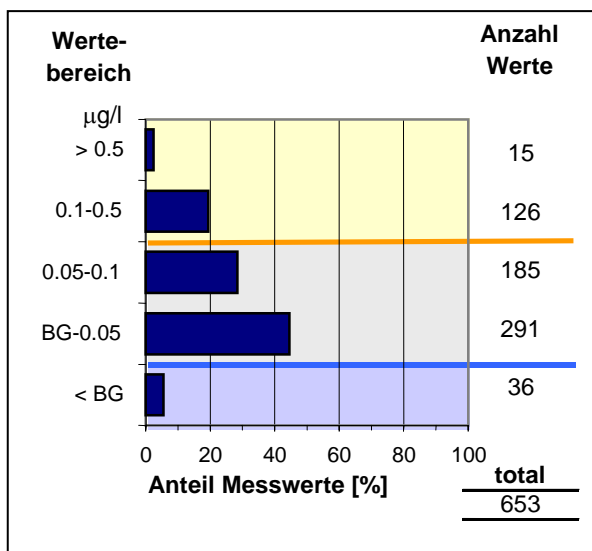
Atrazin

Substanzklasse	Triazine
Wirkstoffgruppe	Herbizid
Einsatzgebiet	Landwirtschaft
Zielvorgabe LAWA	- █
Anforderung GSchV	0.1 µg/l █
Bestimmungsgrenze (BG)	0.01 µg/l █

Atrazin ist das in Fließgewässern am häufigsten nachgewiesene Pestizid. 94.5 % aller untersuchten Proben enthielten Atrazin in Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze. Auch in Monaten, in denen kein Atrazin ausgetragen wurde, war der Wirkstoff nachweisbar. Da Atrazin über Jahre in beachtlichen Mengen in die Umwelt ausgebracht wurde, ist anzunehmen, dass aus tieferen Bodenschichten der Stoff langsam ausgeschwemmt wird, was zu einer ubiquitären Hintergrundkonzentration führt.

Die Konzentrationen von Atrazin weisen einen saisonalen Verlauf mit Höchstwerten im Juni auf. Die erhöhten Werte fallen damit in die Hauptapplikationsperiode, während der Atrazin als Herbizid im Maisanbau in der Schweiz noch zugelassen ist. In kleinen und mittelgrossen Fließgewässern wurden wiederholt Konzentrationen über 0.1 µg/l gemessen.

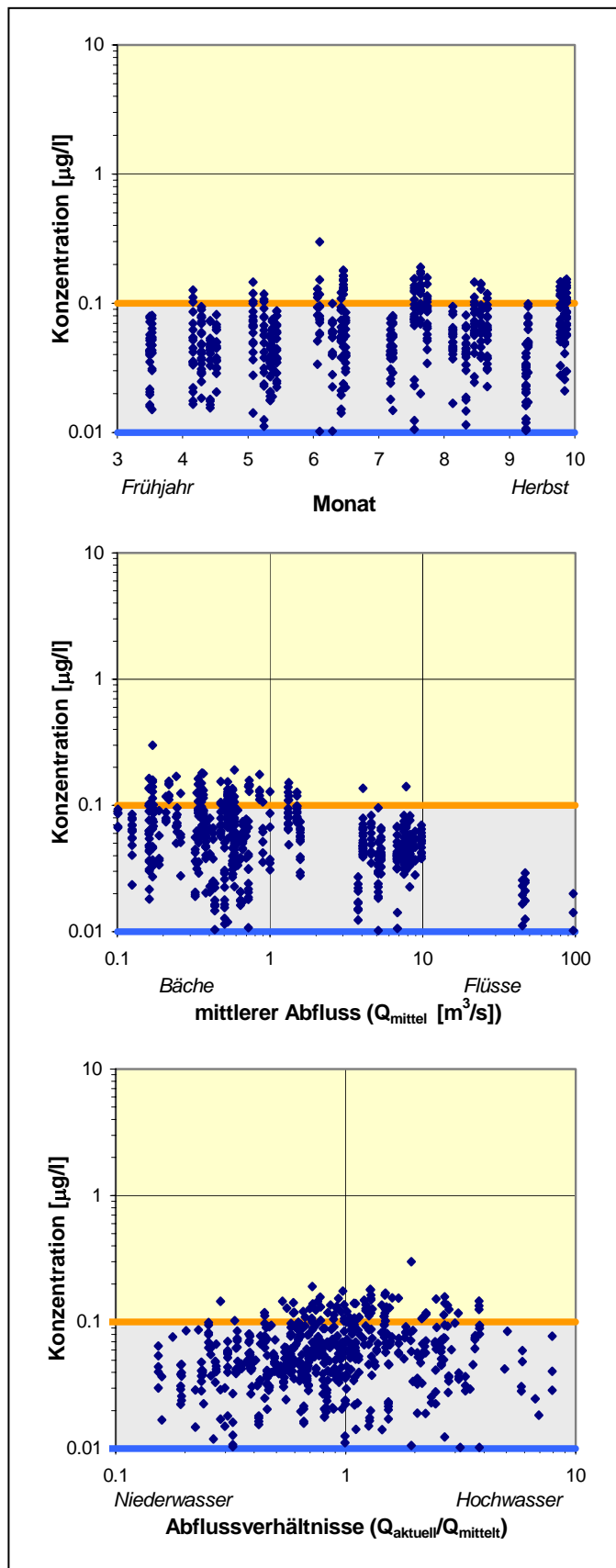
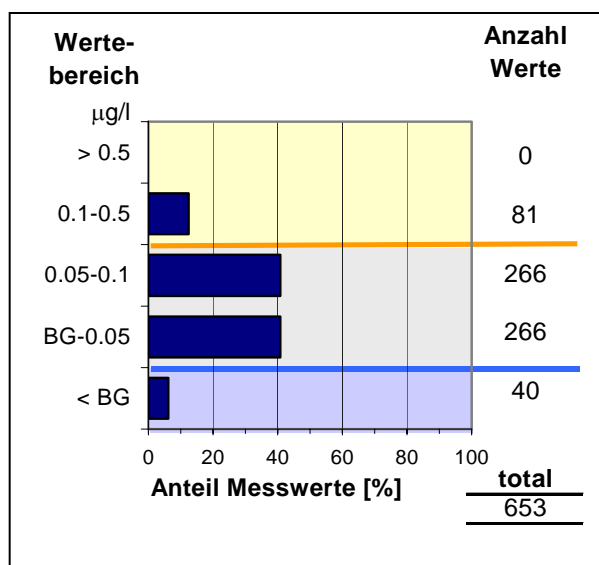
Die im Rahmen von Risikobeurteilungen verwendeten Nicht-Effektkonzentration (PNEC) zum Schutze der aquatischen Lebensgemeinschaft für Atrazin von 0.05 bis 0.2 µg/l [7] liegen im Bereich des Grenzwertes und werden ebenfalls regelmässig überschritten. In der EU wird Atrazin als prioritär gefährlicher Stoff zur Prüfung eingestuft und ab Herbst 2004 als Pflanzenschutzmittel verboten.



Desethylatrazin

Substanzklasse	Triazin
Wirkstoffgruppe	Abbauprodukt
Einsatzgebiet	
Zielvorgabe LAWA	-
Anforderung GSchV	0.1 µg/l
Bestimmungsgrenze (BG)	0.01 µg/l

Desethylatrazin ist ein wichtiges Abbauprodukt von Atrazin. Der Stoff wurde ebenfalls während der gesamten Untersuchungsdauer in fast allen Proben (93,9 %) nachgewiesen. Damit wird das ubiquitäre Vorkommen von Atrazin bestätigt. Als Abbauprodukt unterliegen die Konzentrationen von Desethylatrazin erwartungsgemäss keinen so grossen saisonalen Schwankungen wie diejenige des Atrazins. Über alle Untersuchungsmonate wurde Desethylatrazin daher in einem vergleichbaren Konzentrationsbereich gefunden. Erhöhte Konzentrationen von Desethylatrazin, die über den Anforderungen von 0.1 µg/l lagen, waren in 81 von 653 Proben (12,4 %) nachweisbar wobei die höchsten Konzentrationen vorwiegend in kleineren Fließgewässern gemessen wurden. In diesen Bächen wurden auch die höchsten Atrazin-Konzentrationen bestimmt.



Bentazon

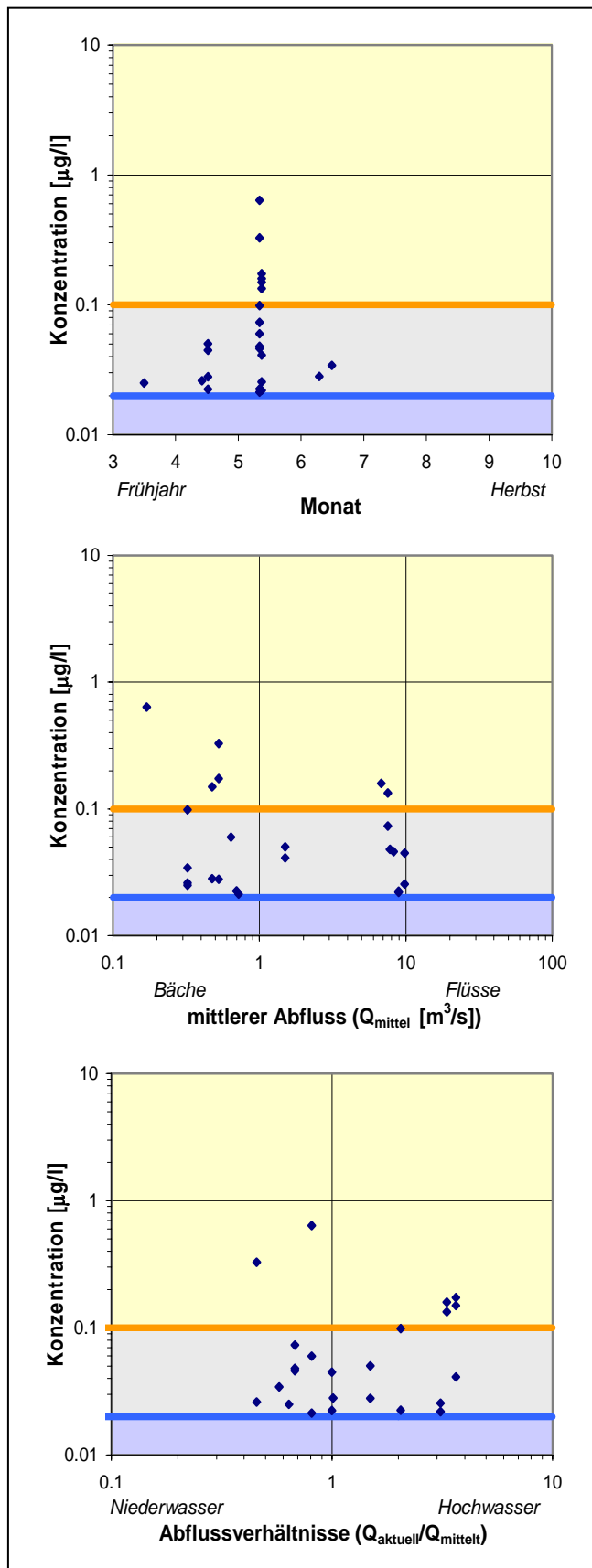
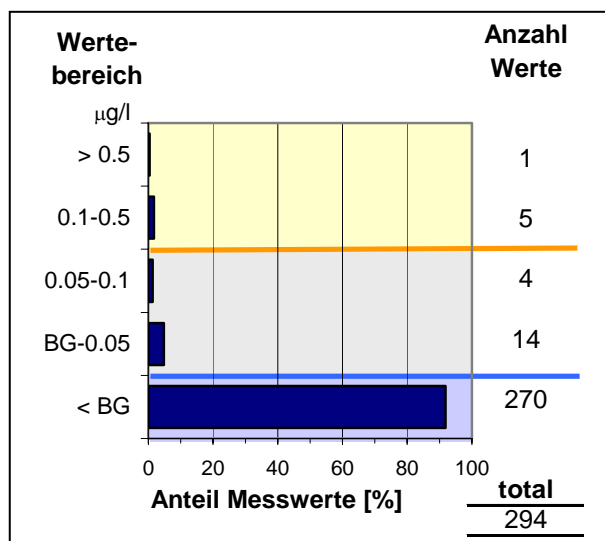
Substanzklasse	Phenoxykarbonsäure
Wirkstoffgruppe	Herbizid
Einsatzgebiet	Landwirtschaft
Zielvorgabe LAWA	70 µg/l —
Anforderung GSchV	0.1 µg/l —
Bestimmungsgrenze (BG)	0.02 µg/l —

Als Phenoxykarbonsäure wird Bentazon erst seit 2002 mit der Einführung der LC-MS Messtechnik untersucht, was die geringere Anzahl Proben in der Auswertung erklärt.

Im Frühjahr und Frühsommer wurde Bentazon vereinzelt in kleineren und mittleren Fließgewässern nachgewiesen. Werte über 0.1 µg/l wurden im Mai festgestellt.

Bentazon wird vorwiegend im Feldbau (Getreide, Kartoffeln, Mais, Klee, Soja), und im Gemüsebau (Erbsen, Buschbohnen) eingesetzt. Das saisonale Auftreten in den Gewässern deckt sich mit der Hauptanwendungsperiode von Bentazon als Pflanzenschutzmittel in der Landwirtschaft.

Wie andere Phenoxykarbonsäuren wird auch Bentazon als ökotoxikologisch weniger problematisch eingestuft. Die von der LAWA festgelegte Zielvorgabe für Bentazon von 70 µg/l liegt um ein Vielfaches über den Anforderungen der GSchV. In allen untersuchten Proben konnte diese Zielvorgabe zum Schutze der aquatischen Umwelt eingehalten werden.



DEET

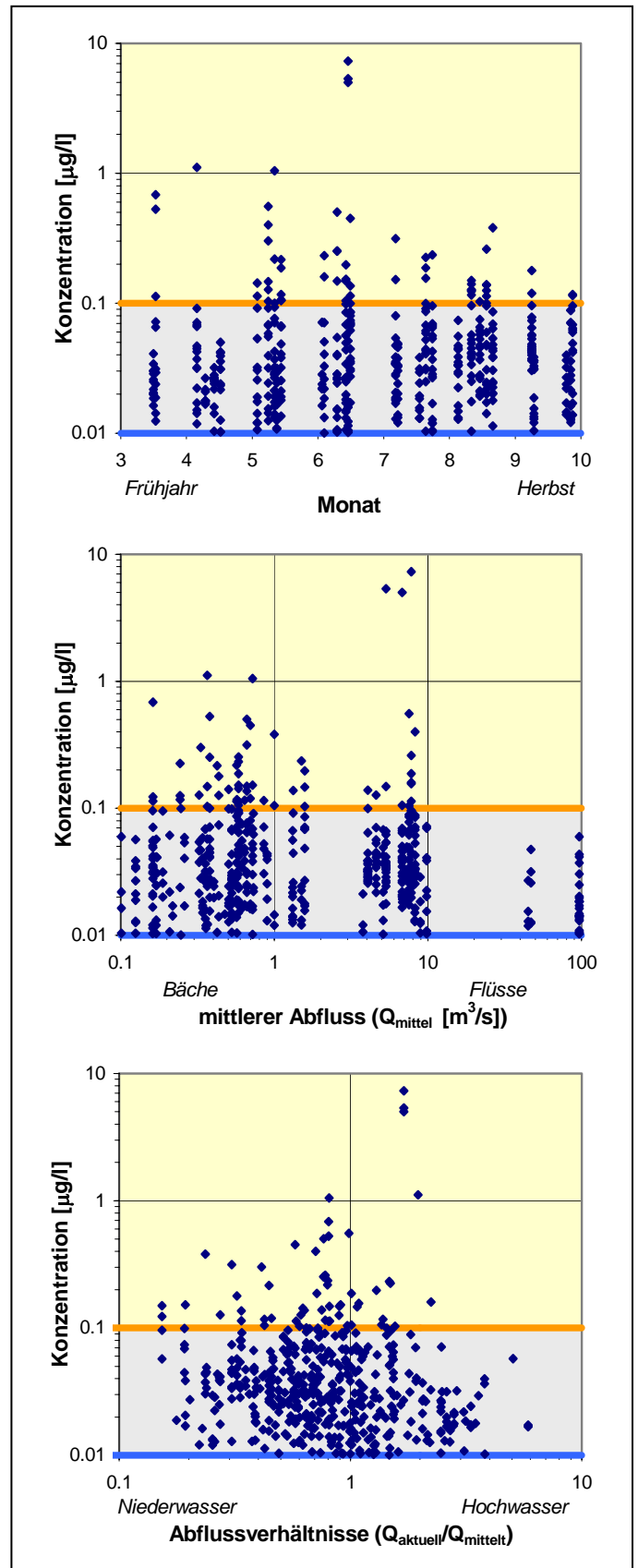
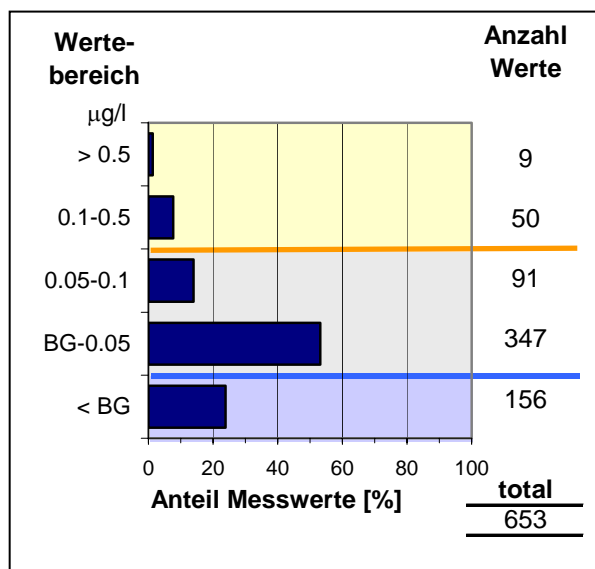
Substanzklasse	Diethyltoluamid
Wirkstoffgruppe	Repellent
Einsatzgebiet	Publikumsprodukt
Zielvorgabe LAWA	- █
Anforderung GSchV	0.1 µg/l █
Bestimmungsgrenze (BG)	0.01 µg/l █

Bei Diethyltoluamid, mit der üblichen Abkürzung DEET, handelt es sich nicht um ein Pestizid im eigentlichen Sinn, sondern um ein Repellent. Man versteht darunter Mittel, die auf Schädlinge und Lästlinge abwehrend oder vertreibend wirken. Die Anwendung von DEET in Publikumsprodukten wie Insektensprays oder Sonnenschutzmittel ist weit verbreitet. Auch zum Schutz von Haus- und Nutztieren wird DEET eingesetzt.

DEET wurde sehr häufig in kleineren, aber auch in grossen Fließgewässern nachgewiesen. In insgesamt 497 von 653 Proben (76 %) war DEET enthalten. Konzentrationen von über 0.1 µg/l wurden in 59 Proben (9 %) festgestellt. Als Repellent ist DEET kein eigentliches Pestizid, für welche die Anforderungen der GSchV von 0.1 µg/l gelten.

Für DEET gibt es auch keine expliziten Zielvorgaben oder Richtwerte zum Schutze der aquatischen Umwelt. Obwohl es in Bezug auf die Toxizität auf die aquatische Umwelt als eher unproblematisch beurteilt wird [8], sind die erhöhten Werte, die ab Frühjahr bis in den Sommer zunehmen, doch beachtenswert.

DEET gelangt vorwiegend über die Abwasserreinigungsanlagen in die Fließgewässer.

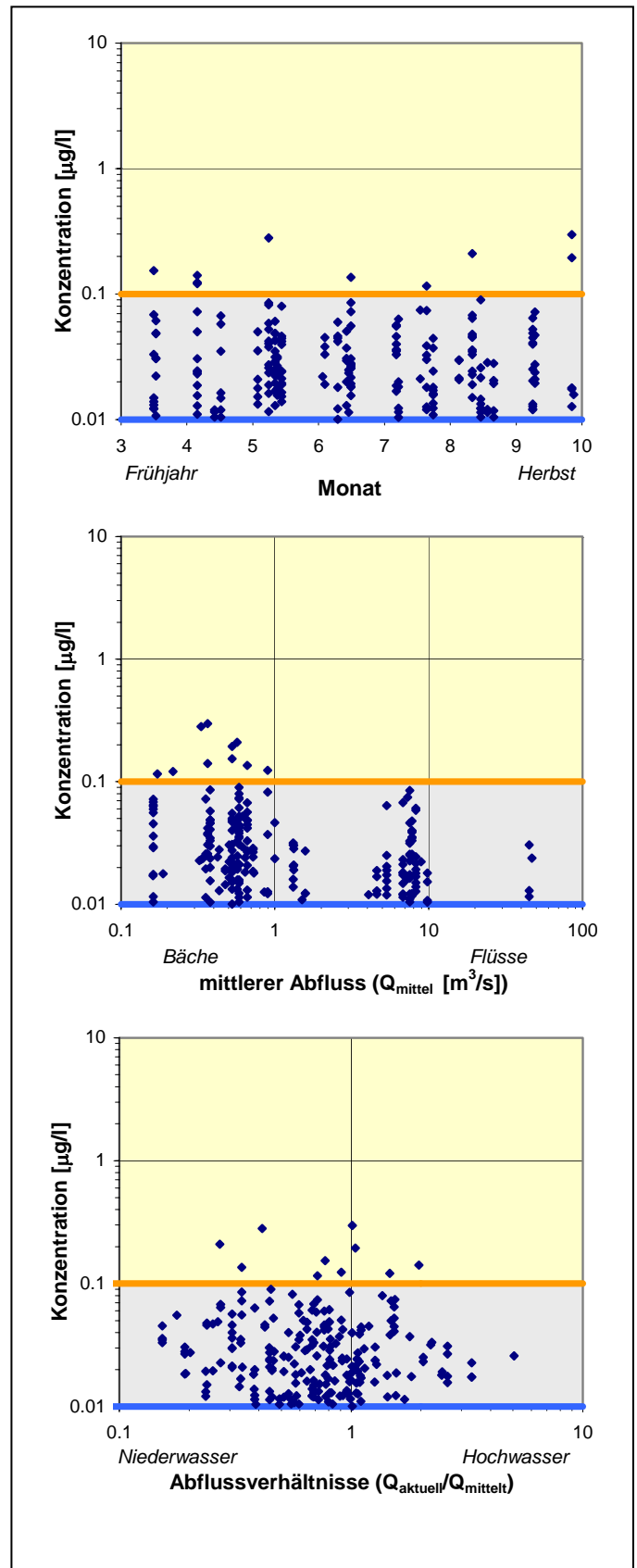
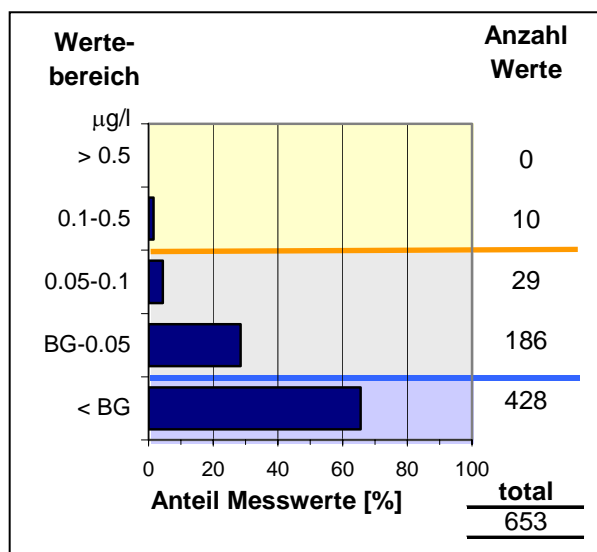


Diazinon

Substanzklasse	Organophosphat
Wirkstoffgruppe	Insektizid
Einsatzgebiet	Publikumsprodukt und Landwirtschaft
Zielvorgabe LAWA	-
Anforderung GSchV	0.1 µg/l
Bestimmungsgrenze (BG)	0.01 µg/l

Das Insektizid Diazinon kann bereits in Konzentrationen unter 0.1 µg/l toxisch auf Lebewesen im Gewässer wirken. Aus diesem Grunde sind alle Befunde, in denen Diazinon nachgewiesen wurde, von Bedeutung. In insgesamt 225 von 653 Proben (34,4 %) war Diazinon nachweisbar. In 10 Proben lagen die ermittelten Konzentrationen gar über 0.1 µg/l.

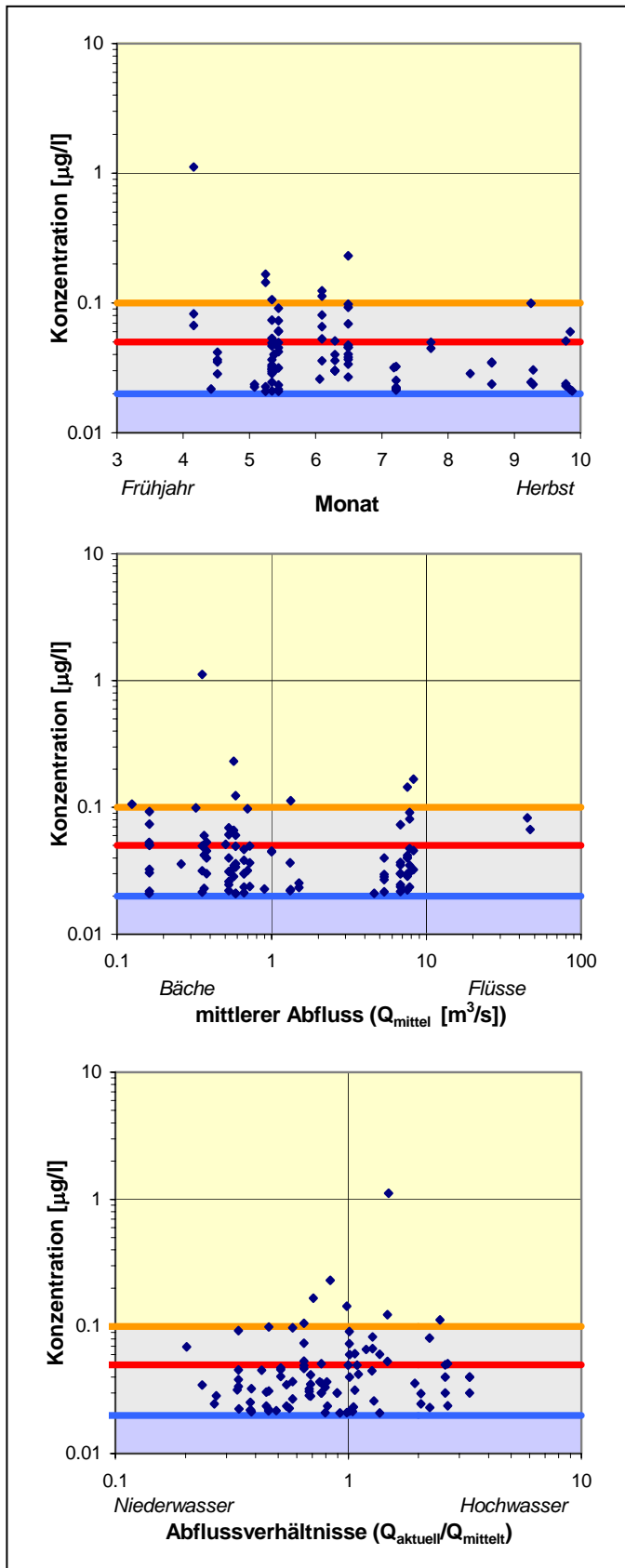
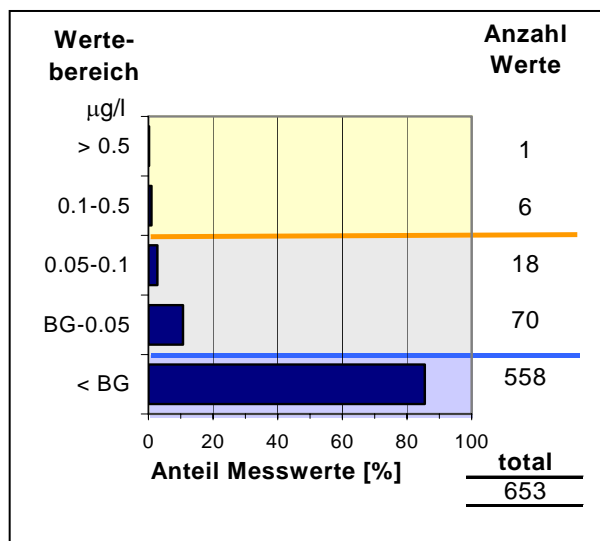
Der Eintrag von Diazinon erfolgt verteilt über alle Untersuchungsmonate. Eigentliche Spitzenbelastungen, wie z.B. bei den Herbiziden, die sich mit der Applikation in der Landwirtschaft decken, liegen nicht vor. Diazinon gelangt vorwiegend über die ARA's in die Fließgewässer. Der Einsatz von Diazinon als Insektizid in Publikumsprodukten im Haushalt und im Garten ist weit verbreitet und wird als Hauptquelle des Eintrages vermutet. Aufgrund von Literaturangaben [9] [10], in denen eine extrem niedrige Nicht-Effektkonzentration von 0.002 µg/l für die chronische Toxizität auf Wasserorganismen als Umweltqualitätsstandard postuliert wird, stellen die gemessenen Konzentrationen ein potentielles Risiko für die aquatische Lebensgemeinschaft dar.



Diuron

Substanzklasse	Phenylharnstoff
Wirkstoffgruppe	Herbizid
Einsatzgebiet	Landwirtschaft und Baumaterialien
Zielvorgabe LAWA	0.05 µg/l —
Anforderung GSchV	0.1 µg/l —
Bestimmungsgrenze (BG)	0.02 µg/l —

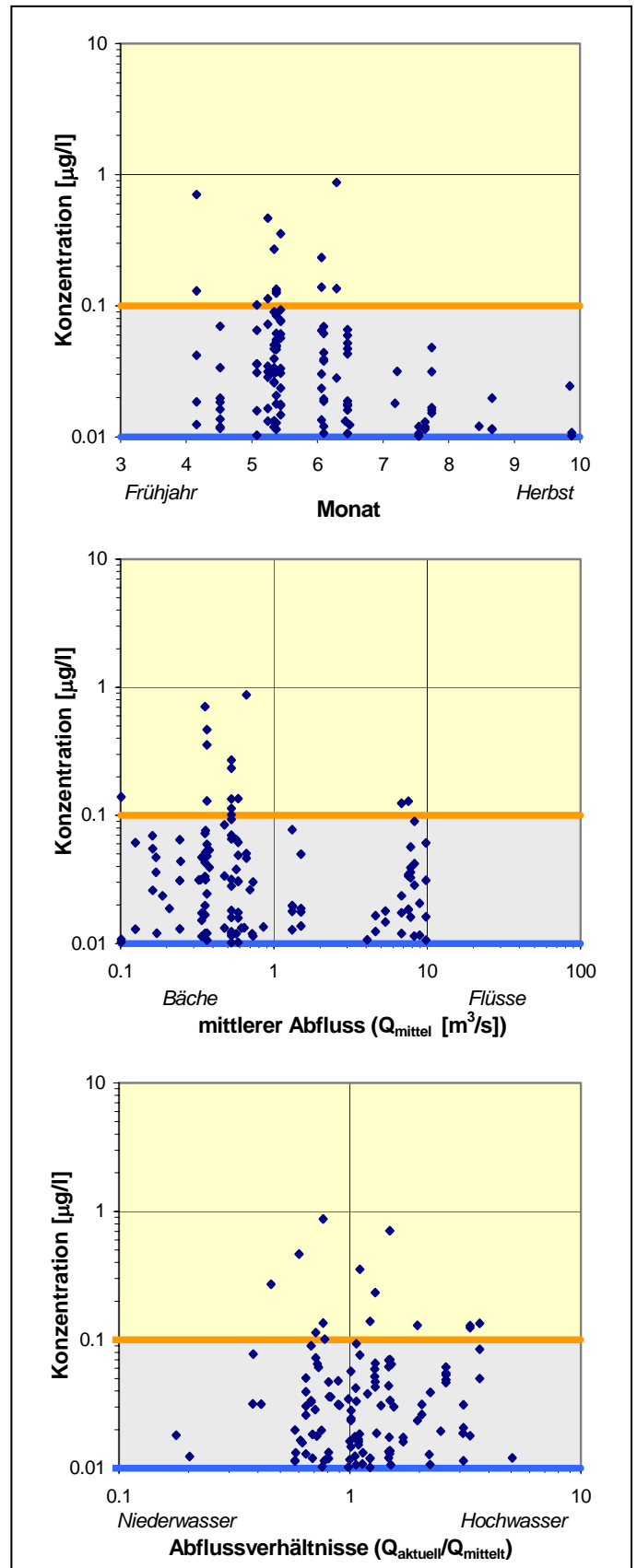
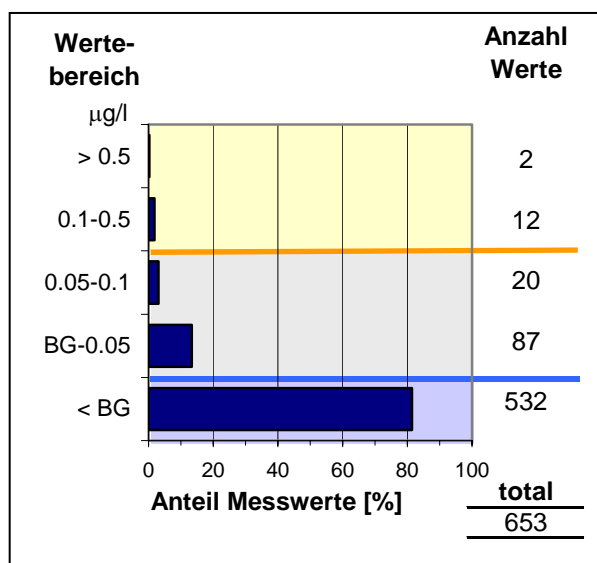
Diuron wurde selten in Konzentrationen über 0.1 µg/l nachgewiesen. Aus ökotoxikologischer Sicht können jedoch auch niedrigere Konzentrationen in Fließgewässern problematisch sein. So gelten für Diuron, ein für Algen sehr toxischer Wirkstoff, in der LAWA strengere Zielvorgaben von 0.05 µg/l zum Schutze der aquatischen Umwelt. Dieser Zielwert wurde in 25 Proben (3.8 %) überschritten, wobei die erhöhten Werte vereinzelt auch in Flüssen auftraten. In der EU ist Diuron zudem als prioritär gefährlicher Stoff zur Prüfung eingestuft. Diuron ist als Bodenherbizid im Obst- und Rebbau sowie im Gemüsebau (Spargeln) und bei Sträuchern zugelassen. In der Landwirtschaft wird Diuron nur auf kleinen Flächen eingesetzt. Als Algizid wird Diuron auch in Baumaterialien wie in Dispersionsfarben und Aussenputzen verwendet und kann auch über diese Anwendungen in die Gewässer gelangen.



Ethofumesat

Substanzklasse	Sulfonat
Wirkstoffgruppe	Herbizid
Einsatzgebiet	Landwirtschaft
Zielvorgabe LAWA	-
Anforderung GSchV	0.1 µg/l
Bestimmungsgrenze (BG)	0.01 µg/l

In 121 von 653 Proben (18.5%) war Ethofumesat nachweisbar. Vereinzelt wurden ab April bis Juni auch Konzentrationen über den Anforderungen der GSchV von 0.1 µg/l gemessen. Die erhöhten Konzentrationen lagen in kleineren Fließgewässern zum Teil deutlich über den Anforderungen. Ethofumesat wird zusammen mit Metamitron als Blattherbizid bei Zucker- und Futterrüben sowie im Gemüseanbau eingesetzt. Die Hauptanwendungen erfolgen im April bis Mitte Mai im Rübenanbau. Das zeitliche Auftreten von Ethofumesat in den Fließgewässern deckte sich wie beim Metamitron mit diesen Anwendungen. Für Ethofumesat fehlen gesicherte Angaben zu ökotoxikologisch begründeten Zielvorgaben zum Schutze der aquatischen Umwelt.

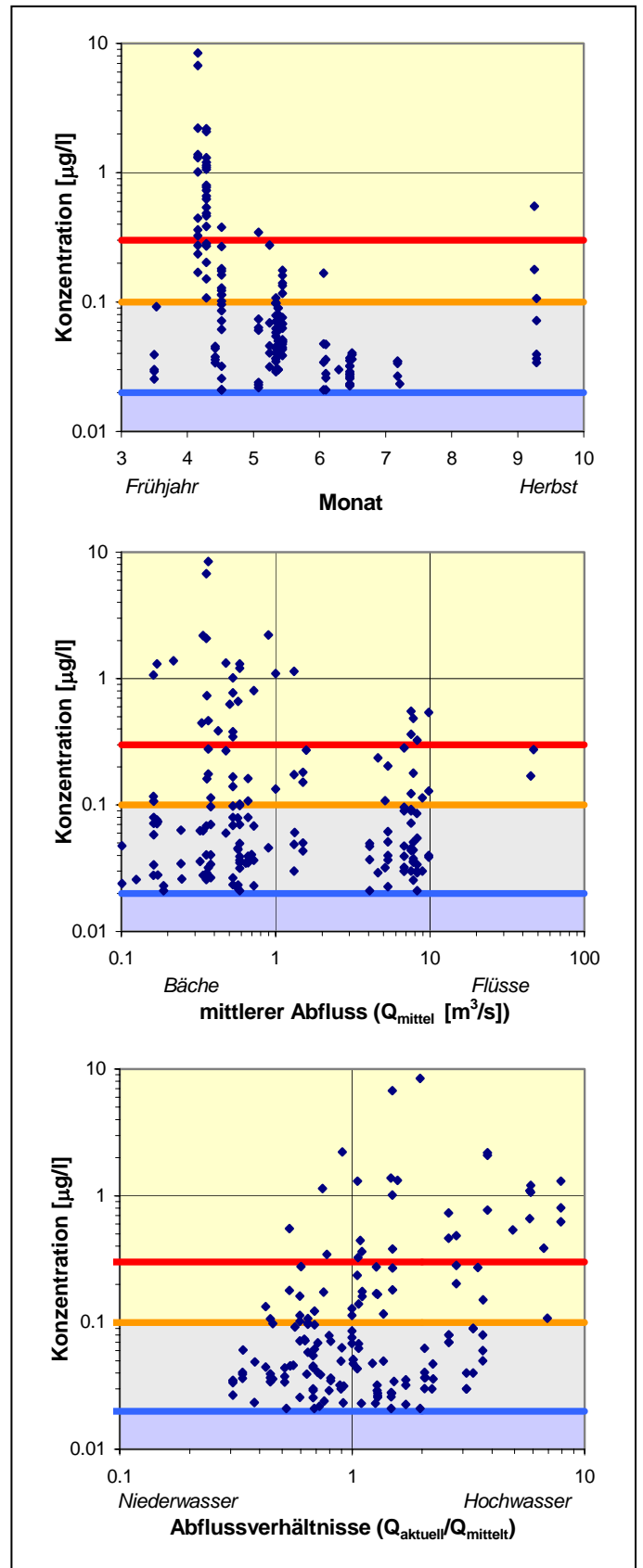
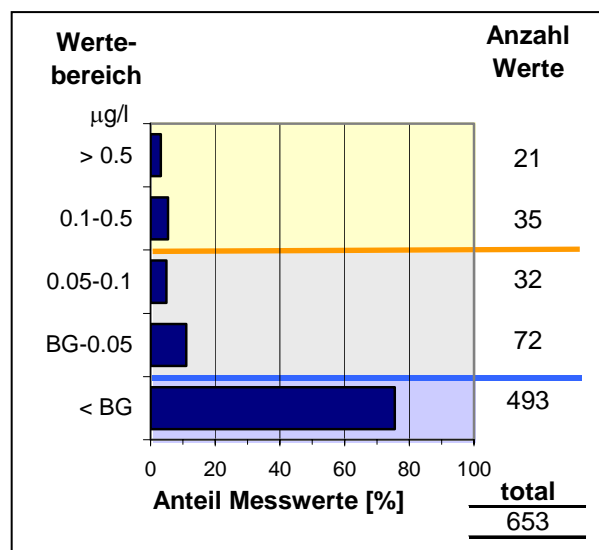


Isoproturon

Substanzklasse	Phenylharnstoff
Wirkstoffgruppe	Herbizid
Einsatzgebiet	Landwirtschaft
Zielvorgabe LAWA	0.3 µg/l ■
Anforderung GSchV	0.1 µg/l ■
Bestimmungsgrenze (BG)	0.02 µg/l ■

Kurze aber zum Teil hohe Belastungsspitzen sind typisch für das Auftreten von Isoproturon in Fließgewässern. Die höchsten Isoproturonkonzentrationen wurden im Frühjahr in den Monaten April und Mai festgestellt. Dies deckt sich mit der Anwendung von Isoproturon bei Wintergetreide in der Landwirtschaft. Im Herbst lag eine zweite niedrigere Belastungsspitze vor, die mit der Herbstanwendung von Isoproturon bei Gerste und Roggen auftrat. Ausserhalb dieser Belastungsperioden wurden im Gegensatz zu anderen Herbiziden kaum erhöhte Werte nachgewiesen.

Die Massierung der erhöhten Werte bei hohen Abflussverhältnissen bestätigen, dass Regenerignisse zu signifikanten Abschwemmungen und erhöhten Gewässerbelastungen führen können. Sehr hohe Belastungsspitzen von grösser als 1 µg/l wurden vor allem in kleineren Fließgewässern festgestellt. Neben den massiven Überschreitungen des Grenzwertes von 0.1 µg/l der GSchV können auch die ökotoxikologisch begründeten Zielvorgaben der LAWA von 0.3 µg/l während den Belastungsspitzen im Frühjahr nicht eingehalten werden. In der EU ist Isoproturon als prioritär gefährlicher Stoff zur Prüfung eingestuft.



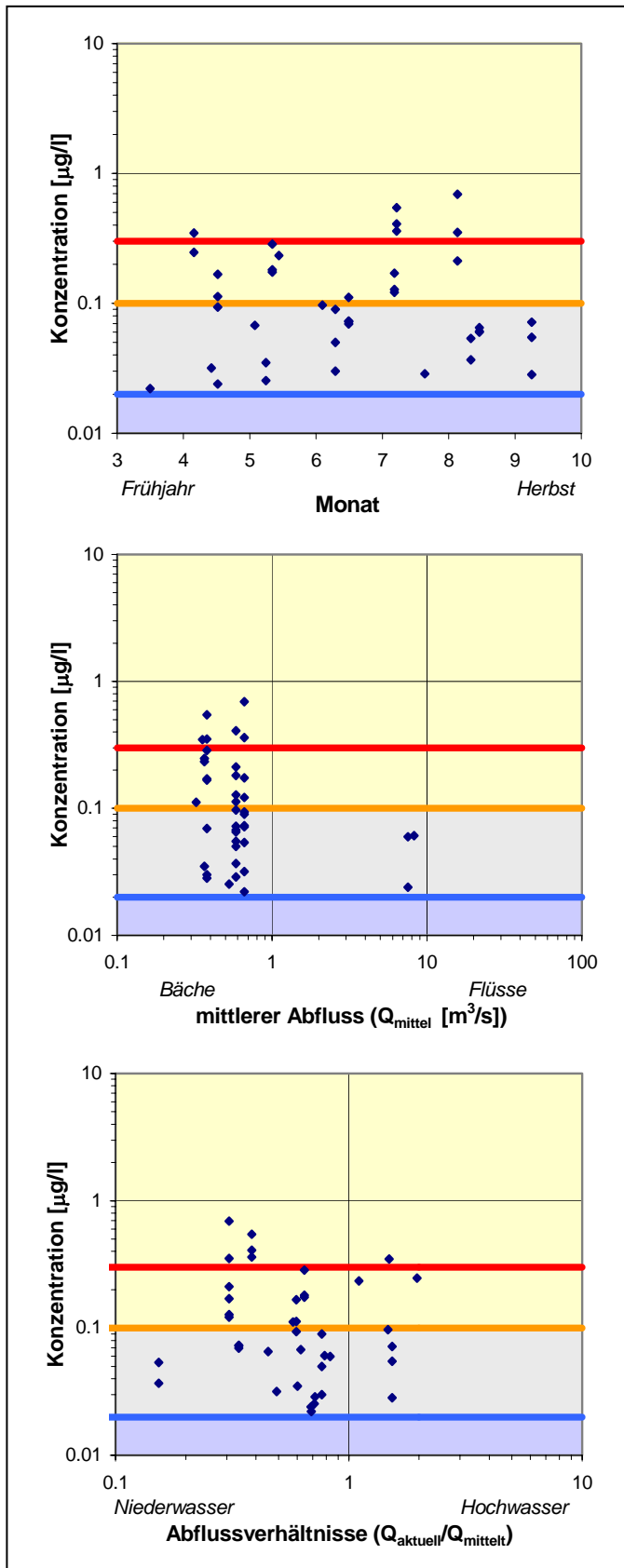
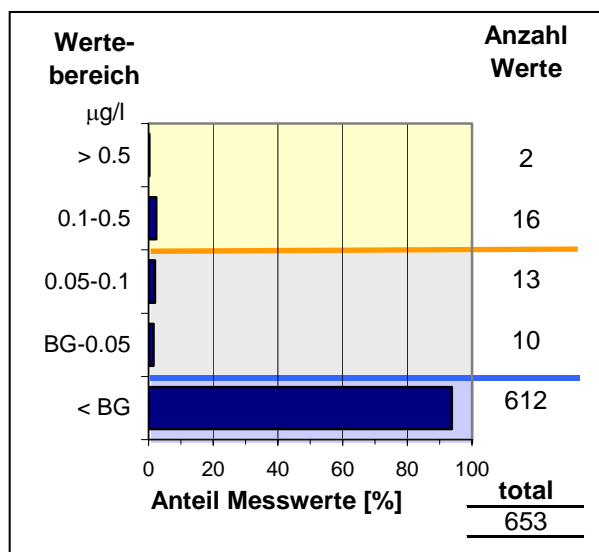
Linuron

Substanzklasse	Phenylharnstoff
Wirkstoffgruppe	Herbizid
Einsatzgebiet	Landwirtschaft
Zielvorgabe LAWA	0.3 µg/l —
Anforderung GSchV	0.1 µg/l —
Bestimmungsgrenze (BG)	0.02 µg/l —

Linuron war vereinzelt in erhöhten Konzentrationen nachweisbar. In 18 Proben (2.8 %) wurden die Anforderungen gemäss GSchV von 0.1 µg/l überschritten. Die Überschreitungen beschränkten sich dabei auf kleinere Fließgewässer. Wie eine gewässerspezifische Auswertung zeigte, wurde Linuron vermehrt im Furtbach nachgewiesen, in dessen Einzugsgebiet intensiver Gemüseanbau betrieben wird.

Linuron ist als Herbizid im Gemüsebau (Karotten, Lauch, Zwiebeln, Sellerie, Bohnen), bei Sträuchern, im Feldbau (Mais, Winterweizen) sowie im Obst- und Weinbau zugelassen. In der Praxis sind vor allem die Anwendungen im Gemüsebau von Bedeutung.

Der LAWA-Zielwert von 0.3 µg/l zum Schutze der aquatischen Lebensgemeinschaft wurde in Einzelfällen überschritten.



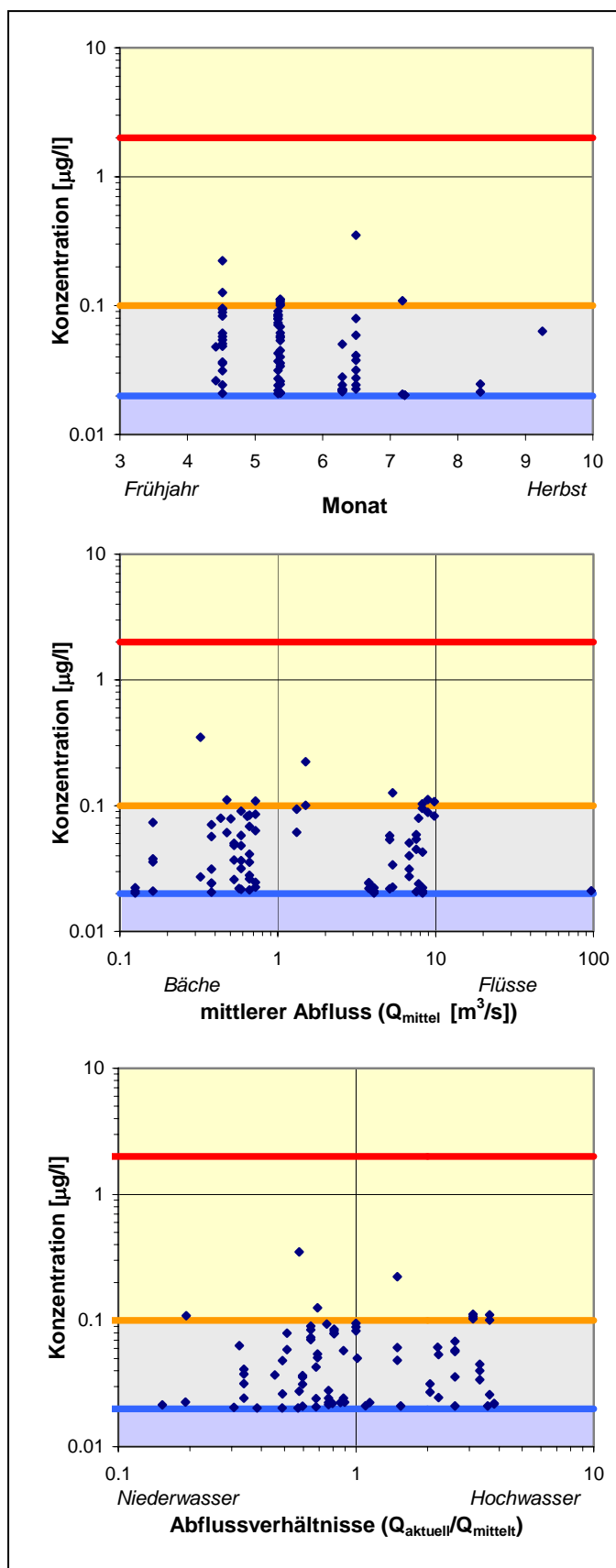
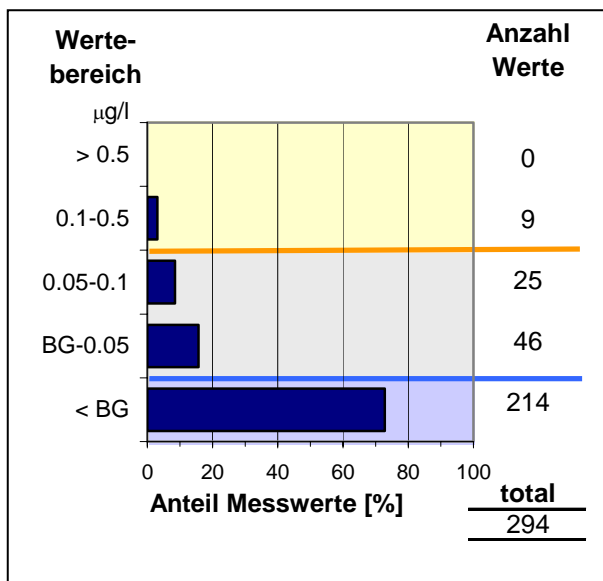
MCPA

Substanzklasse	Phenoxycarbonsäure
Wirkstoffgruppe	Herbizid
Einsatzgebiet	Landwirtschaft
Zielvorgabe LAWA	2 µg/l
Anforderung GSchV	0.1 µg/l
Bestimmungsgrenze (BG)	0.02 µg/l

MCPA (4-Chloro-2-Methylphenoxyessigsäure) wurde nur vereinzelt in Konzentrationen über 0.1 µg/l nachgewiesen. Als Phenoxycarbonsäure ist MCPA analytisch schwer erfassbar und wird erst seit 2002 mit der Einführung der LC-MS Messtechnik untersucht, was die geringere Anzahl Proben in der Auswertung erklärt.

Während im März noch kein Nachweis von MCPA erfolgte, wurden in den Monaten April, Mai und Juni regelmässig Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze nachgewiesen. Ab Juli nahm die Anzahl Nachweise wieder ab. MCPA wird somit vorwiegend während der Hauptanwendungen als Pflanzenschutzmittel in Gewässern nachgewiesen. MCPA oder 2,4-D wird in vielen Herbiziden zusammen mit Mecoprop eingesetzt. Es überrascht daher nicht, dass der saisonale Verlauf jenem von Mecoprop gleicht. MCPA wird nicht nur in der Landwirtschaft verwendet, sondern ist auch in Publikumsprodukten beispielsweise zur Unkrautbekämpfung auf Zier- und Sportrasen enthalten.

Wie andere Phenoxycarbonsäuren wird auch MCPA als ökotoxikologisch weniger problematisch eingestuft. Die von der LAWA festgelegte Zielvorgabe für MCPA von 2 µg/l wurde in keiner der untersuchten Proben überschritten.



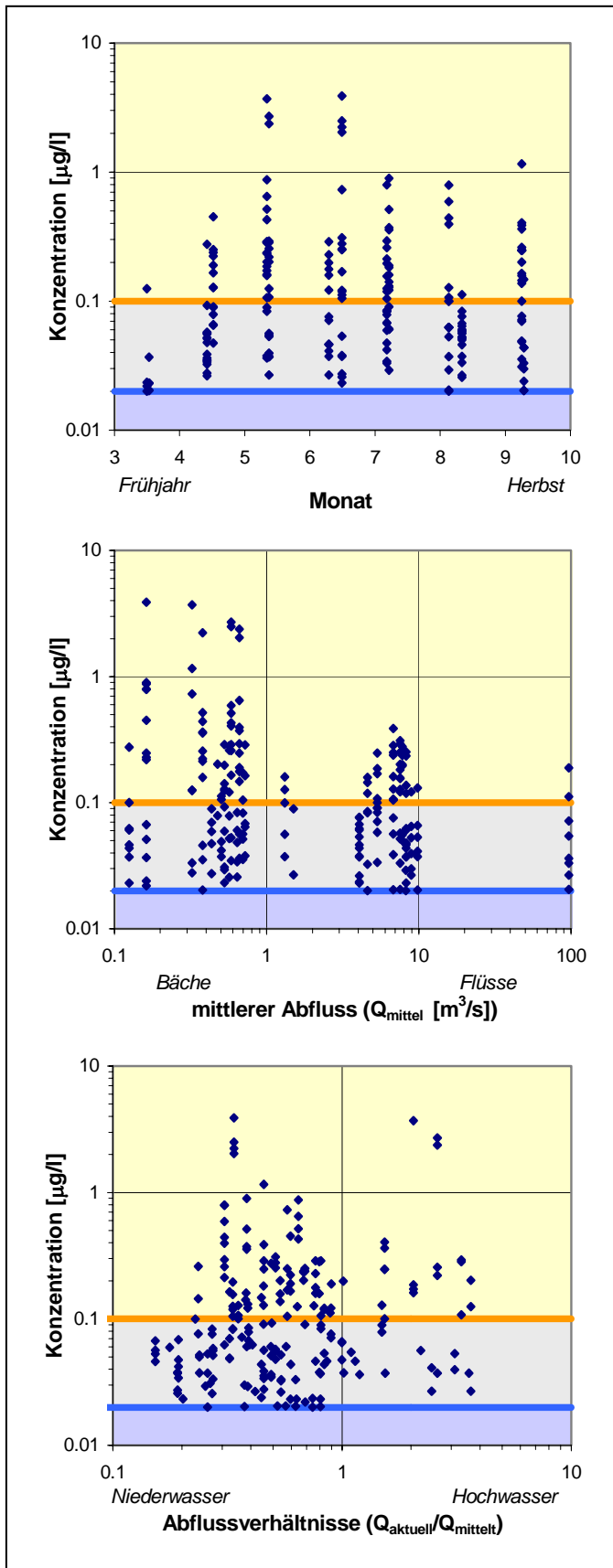
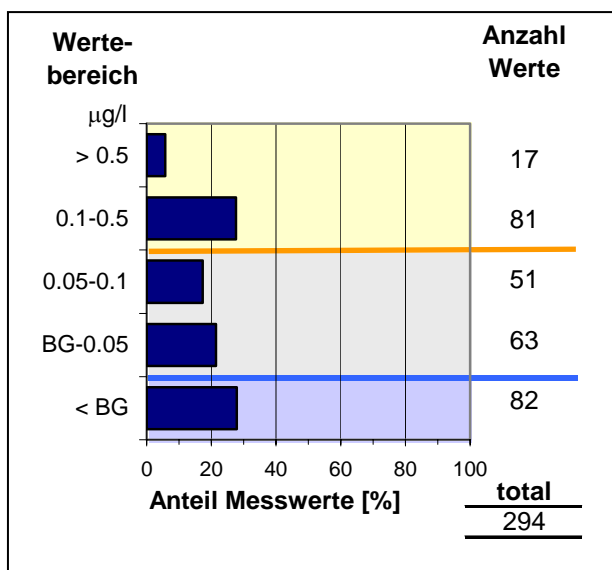
Mecoprop

Substanzklasse	Phenoxycarbonsäure
Wirkstoffgruppe	Herbizid
Einsatzgebiet	Landwirtschaft, Publikumsprodukte und Baumaterialien
Zielvorgabe LAWA	50 µg/l —
Anforderung GSchV	0.1 µg/l —
Bestimmungsgrenze (BG)	0.02 µg/l —

Mecoprop ist der Wirkstoff, der am häufigsten in Konzentrationen über 0.1 µg/l nachgewiesen wurde. Insgesamt 98 von 294 Proben (33 %) überschritten die Anforderungen der GSchV. Als Phenoxycarbonsäure ist Mecoprop analytisch schwer erfassbar und wird erst seit 2002 mit der Einführung der LC-MS Messtechnik untersucht, was die geringere Anzahl Proben erklärt.

Im Verlauf des Frühjahrs wurden ansteigende Konzentrationen beobachtet. Nachdem im Mai und Juni die höchsten Werte gemessen wurden nahmen die Konzentrationen gegen den Herbst wieder ab. Die Periode der höchsten Werte fällt zusammen mit der Periode der Hauptanwendung in der Landwirtschaft. Mecoprop wird jedoch nicht nur in der Landwirtschaft eingesetzt, sondern ist auch in Publikumsprodukten (Zier- und Sportrasen) enthalten. Auch in Abdichtmassen im Flachdachbau wird Mecoprop verwendet und kann über die Dachentwässerung in die Gewässer gelangen.

Im Hinblick auf den Schutz der aquatischen Umwelt wird Mecoprop bedeutend weniger problematisch eingestuft, als andere Pestizide. Die Zielvorgabe nach LAWA liegt bei 50 µg/l und wurde in keiner Probe überschritten.



Metalaxyl

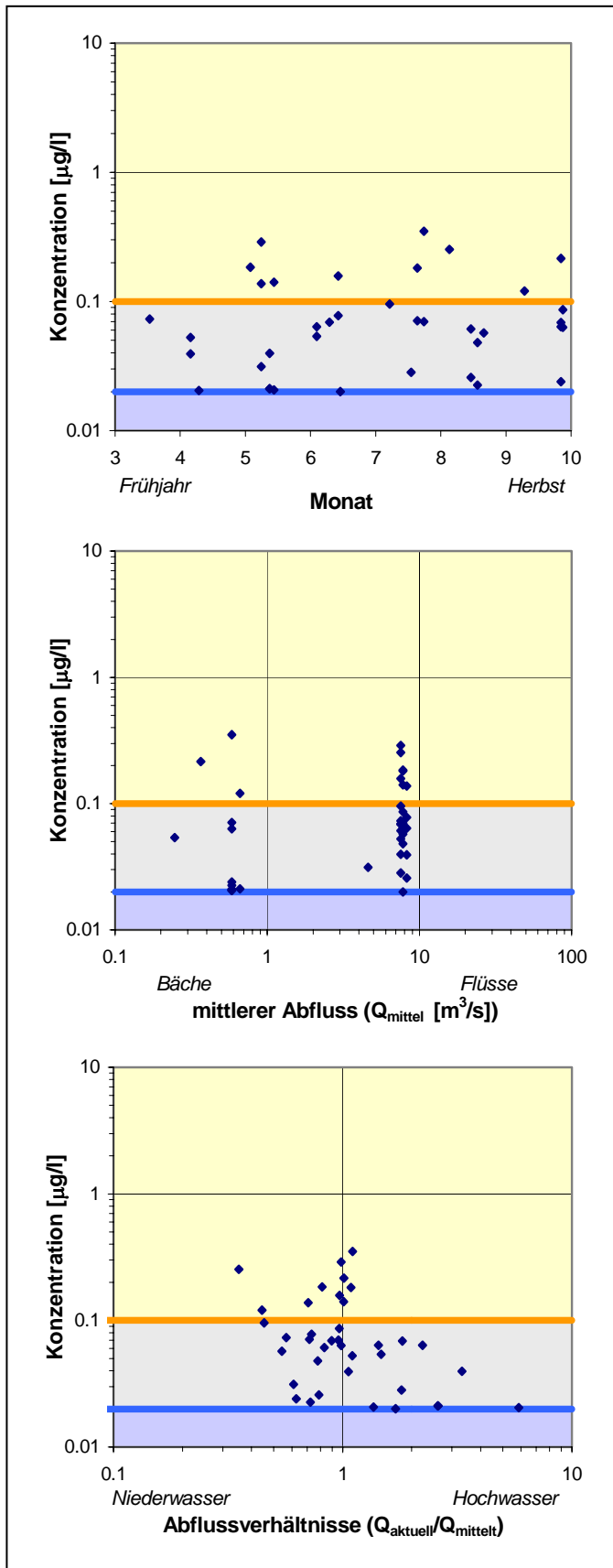
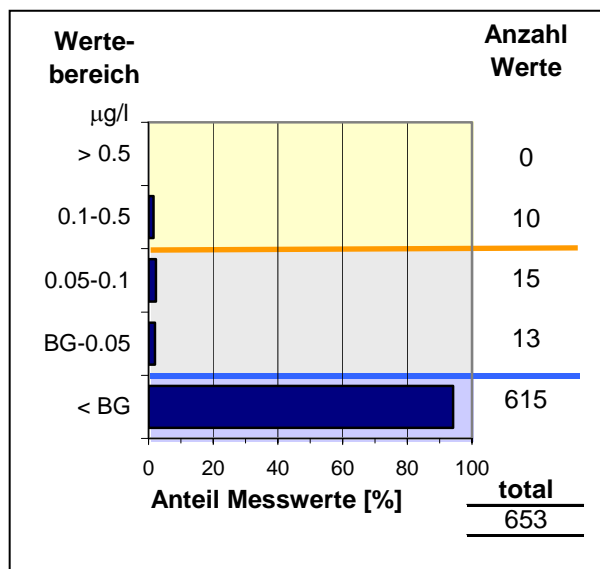
Substanzklasse	Acilanilid
Wirkstoffgruppe	Fungizid
Einsatzgebiet	Landwirtschaft
Zielvorgabe LAWA	-
Anforderung GSchV	0.1 µg/l
Bestimmungsgrenze (BG)	0.02 µg/l

Metalaxyl ist das einzige Fungizid, das vereinzelt in erhöhten Konzentrationen in Fließgewässern nachgewiesen wurde. Bei insgesamt 38 von 653 Proben (6.2 %), in denen das Fungizid nachgewiesen wurde, lagen 10 Proben (1.5 %) über der Anforderung gemäss GSchV von 0.1 µg/l.

Erhöhte Werte wurden auch in einem Gewässer mittlerer Grösse festgestellt. Es handelt sich dabei um die Glatt. Eine Saisonalität ist anhand der wenigen Messwerte nicht zu erkennen.

Metalaxyl wird als Fungizid im Feldbau insbesondere bei Kartoffeln und im Rebbau sowie als Saatgutbeizmittel eingesetzt.

Für Metalaxyl fehlen gesicherte Angaben zu ökotoxikologisch begründeten Zielvorgaben zum Schutze der aquatischen Umwelt.



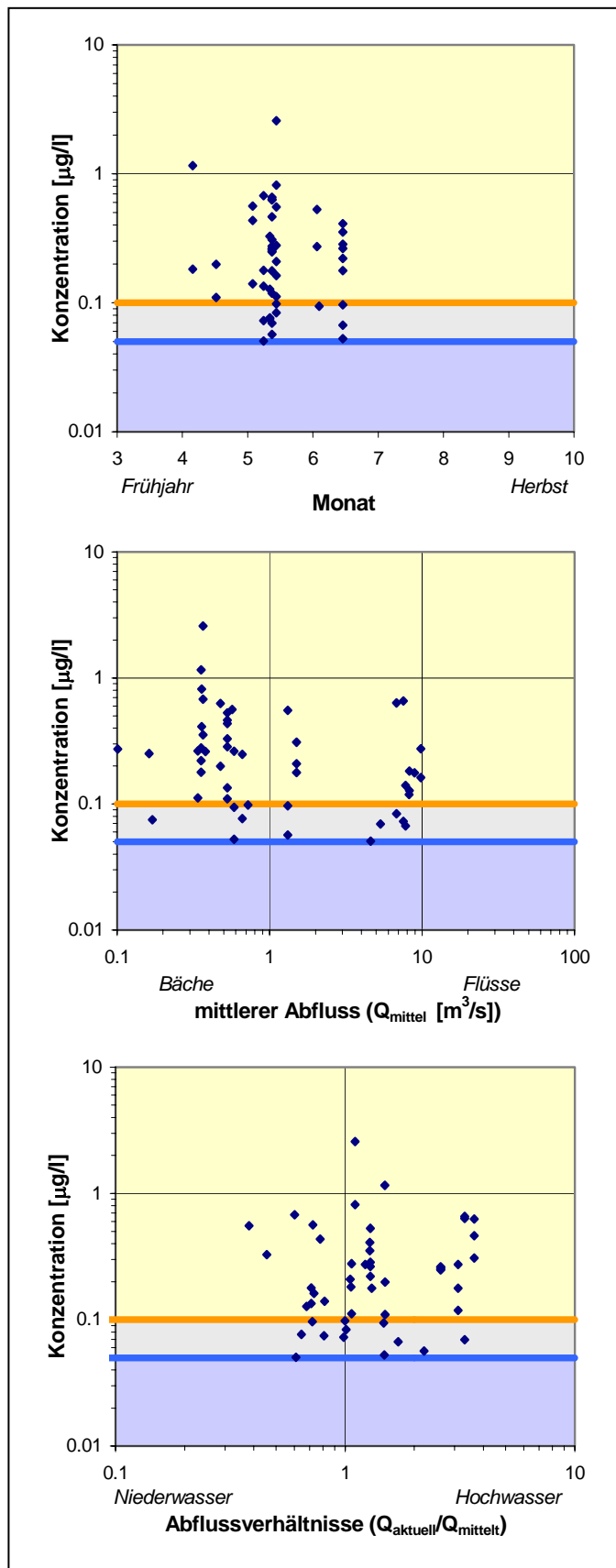
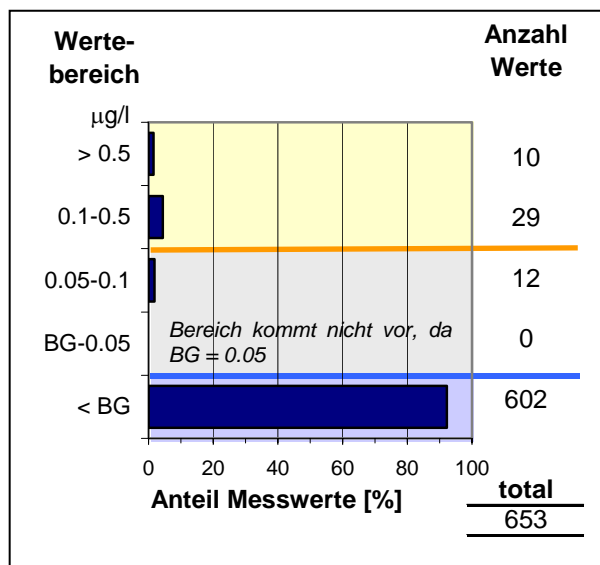
Metamitron

Substanzklasse	Triazin
Wirkstoffgruppe	Herbizid
Einsatzgebiet	Landwirtschaft
Zielvorgabe LAWA	-
Anforderung GSchV	0.1 µg/l
Bestimmungsgrenze (BG)	0.05 µg/l

Metamitron ist ein Triazin, welches nur in den Monaten April bis Juni nachgewiesen wurde. In kleinen und mittleren Fließgewässern wurden aber zum Teil Konzentrationen gemessen, welche deutlich über den Anforderungen der GSchV lagen. Wegen der für Metamitron analytisch bedingten höheren Bestimmungsgrenze ermöglichen die Daten jedoch keine Aussagen zum Vorkommen im Konzentrationsbereich unter 0.05 µg/l.

Metamitron wird als Herbizid vorwiegend zusammen mit Ethofumesat bei Zucker- und Futterrüben eingesetzt. Das zeitliche Auftreten von Metamitron in den Fließgewässern deckt sich wie beim Ethofumesat mit der Periode der Hauptanwendung im Rübenanbau, die im April bis Mitte Mai erfolgen.

Für Metamitron fehlen gesicherte Angaben zu ökotoxikologisch begründeten Zielvorgaben zum Schutze der aquatischen Umwelt.

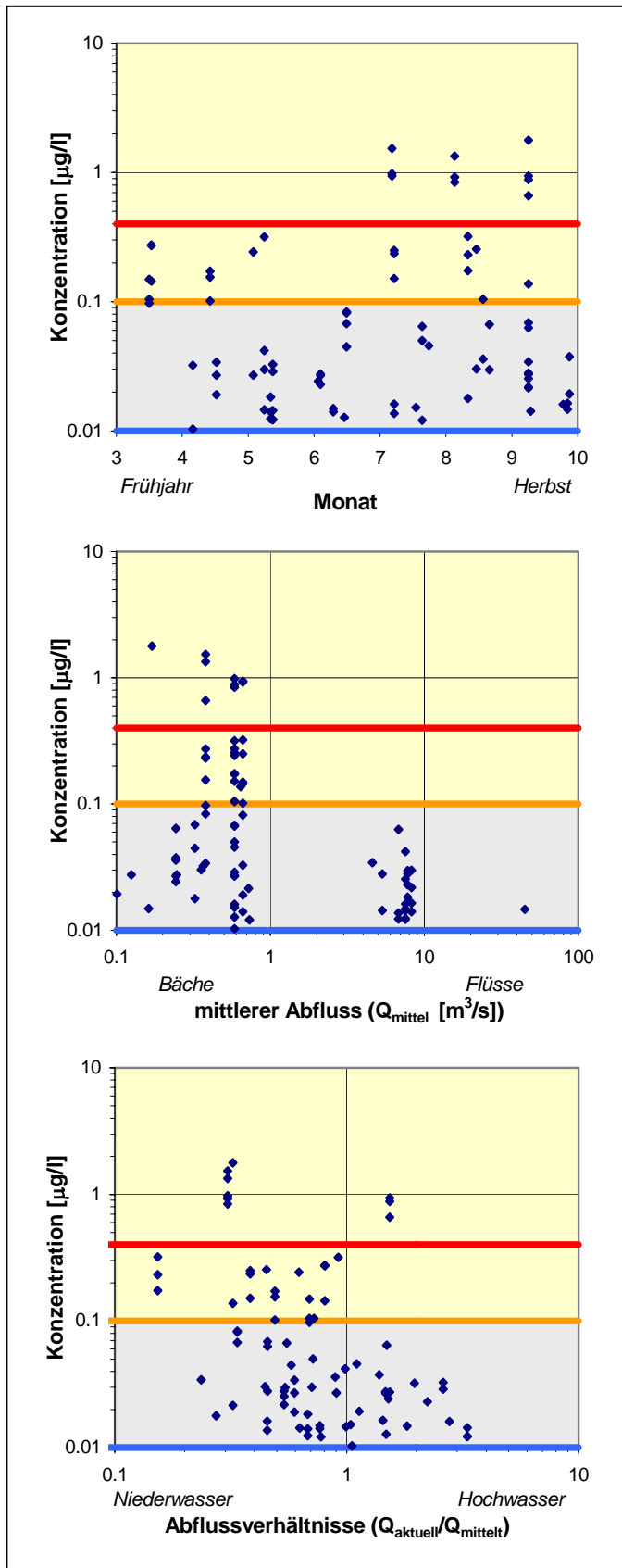
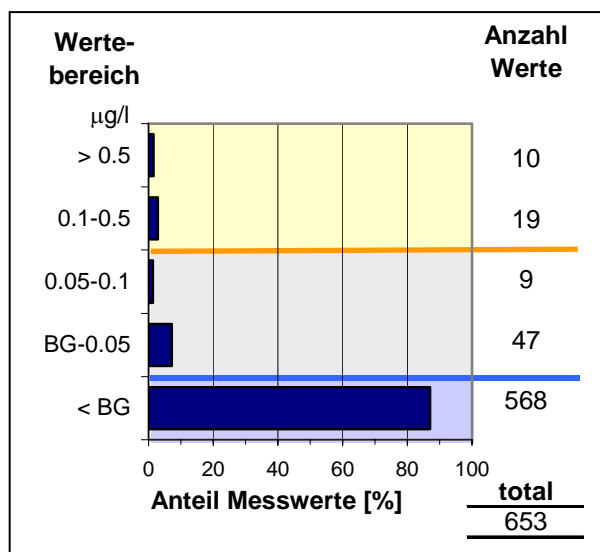


Metazachlor

Substanzklasse	Chloracetanilid
Wirkstoffgruppe	Herbizid
Einsatzgebiet	Landwirtschaft
Zielvorgabe LAWA	0.4 µg/l —
Anforderung GSchV	0.1 µg/l —
Bestimmungsgrenze (BG)	0.01 µg/l —

Metazachlor wurde vereinzelt in kleineren Fließgewässern in erhöhten Konzentrationen nachgewiesen. 29 von insgesamt 653 Proben (5.1 %) entsprachen nicht der Anforderung der GSchV. Die höchsten Konzentrationen lagen in den Monaten Juli bis September vor. In dieser Periode wurden auch die Zielvorgaben der LAWA von 0.4 µg/l zum Schutze der aquatischen Umwelt überschritten.

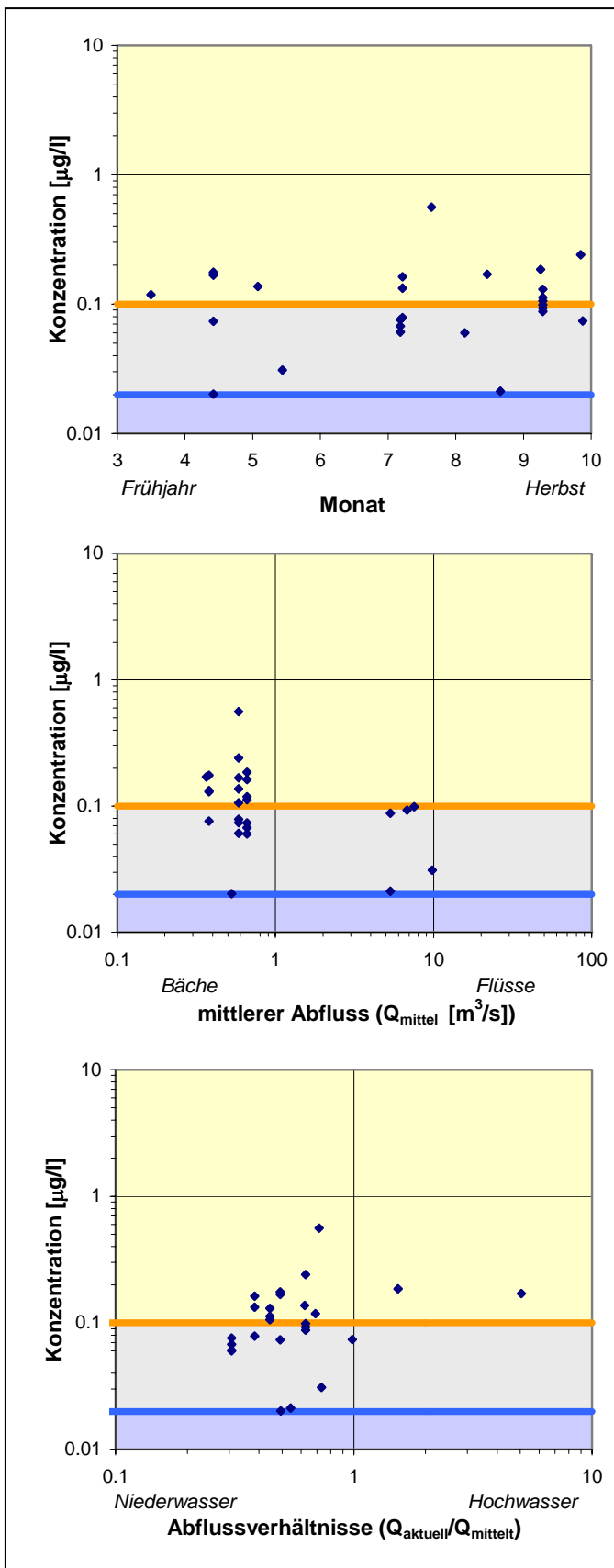
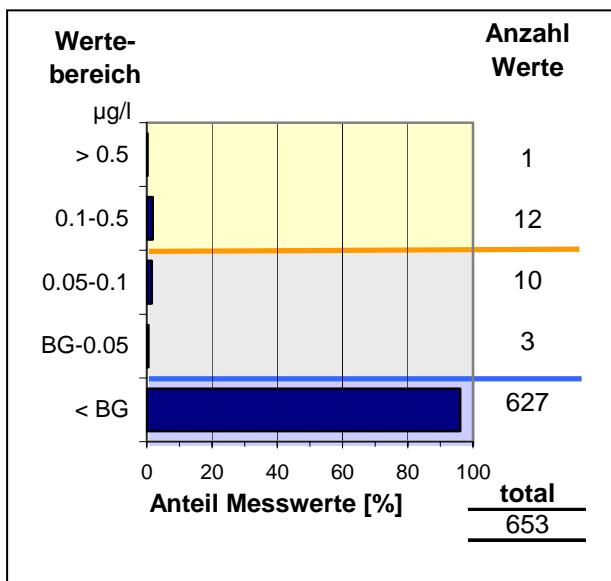
Metazachlor wird wie Propachlor im Rapsanbau eingesetzt und ist ein typisches Herbizid für den Gemüseanbau. Wie eine gewässerspezifische Auswertung aufzeigt, wurden die erhöhten Werte vorwiegend im Furtbach festgestellt, in dessen Einzugsgebiet eine intensiver Gemüseanbau betrieben wird.



Metobromuron

Substanzklasse	Phenylharnstoff
Wirkstoffgruppe	Herbizid
Einsatzgebiet	Gemüsebau
Zielvorgabe LAWA	- █
Anforderung GSchV	0.1 µg/l █
Bestimmungsgrenze (BG)	0.02 µg/l █

Metobromuron war vereinzelt in erhöhten Konzentrationen nachweisbar. In 13 Proben (2 %) konnte die Anforderung gemäss GSchV von 0.1 µg/l nicht erfüllt werden. Die Überschreitungen beschränkten sich dabei auf kleinere Fließgewässer. Wie eine gewässerspezifische Auswertung aufzeigte, wurde Metobromuron vor allem im Furtbach nachgewiesen, in dessen Einzugsgebiet intensiver Gemüseanbau betrieben wird. Eine typische Anwendung von Metobromuron als Bodenherbizid im Gemüsebau ist die Verwendung in Feldsalat-Kulturen. Für Metobromuron fehlen gesicherte Angaben zu ökotoxikologisch begründeten Zielvorgaben zum Schutze der aquatischen Umwelt.

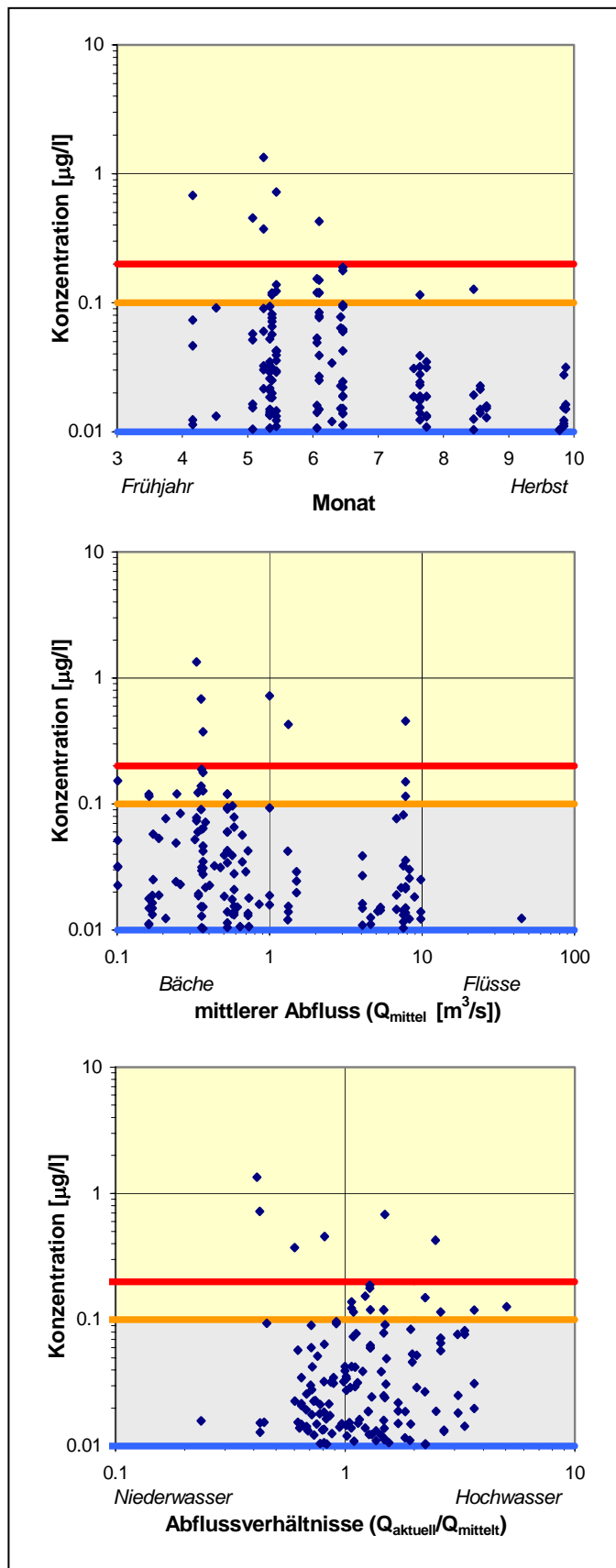
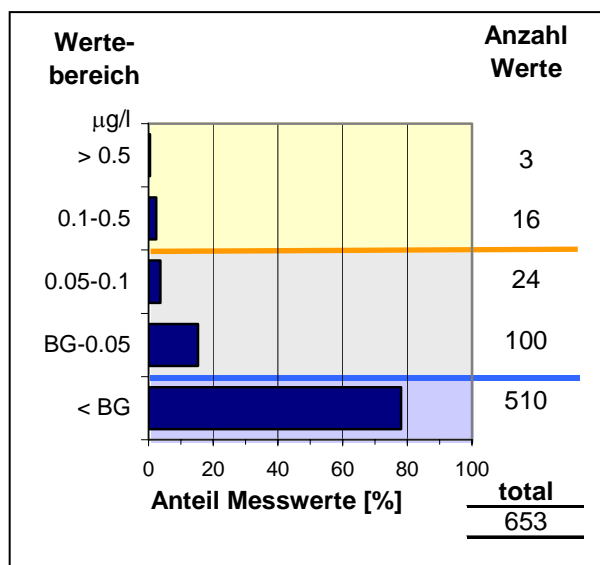


Metolachlor

Substanzklasse	Chloracetanilid
Wirkstoffgruppe	Herbizid
Einsatzgebiet	Landwirtschaft
Zielvorgabe LAWA	0.2 µg/l —
Anforderung GSchV	0.1 µg/l —
Bestimmungsgrenze (BG)	0.01 µg/l —

Metolachlor wurde vereinzelt in kleineren und mittleren Fließgewässern in erhöhten Konzentrationen nachgewiesen. Bei 19 von insgesamt 653 Proben (2.9 %) lagen Konzentrationen vor, welche die Anforderung gemäss GSchV nicht erfüllen.

Die höchsten Konzentrationen wurden von April bis Juni analysiert. In dieser Periode wurde vereinzelt auch die Zielvorgabe der LAWA zum Schutze der aquatischen Umwelt von 0.2 µg/l deutlich überschritten. Zeitlich deckt sich die Periode mit den höchsten Werten mit dem Zeitraum der Hauptapplikationen von Metolachlor im Anbau von Mais, Rüben, Sonnenblumen und Soja.



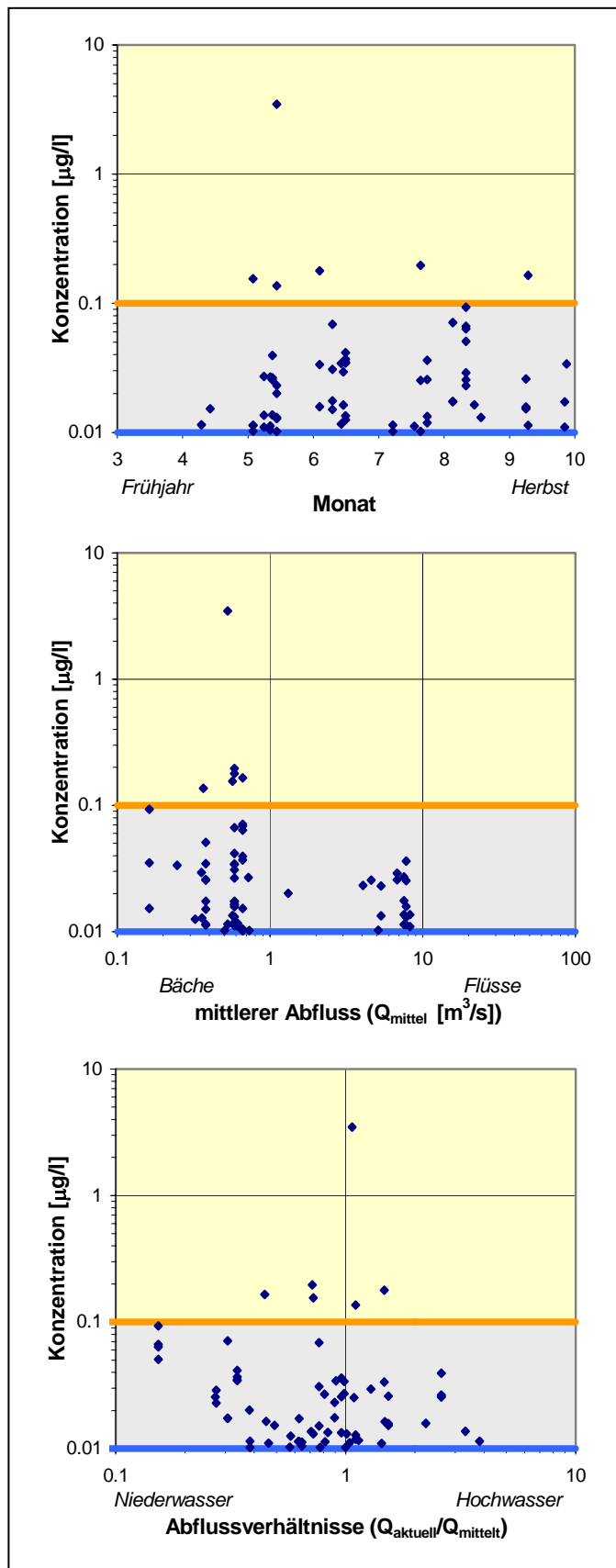
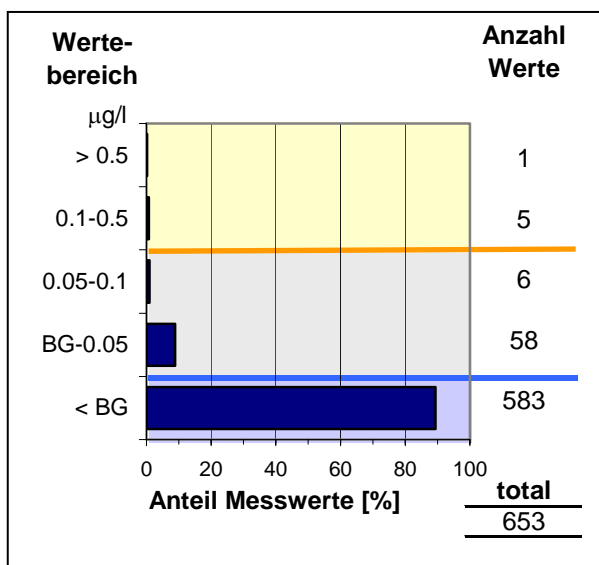
Pirimicarb

Substanzklasse	Carbamat
Wirkstoffgruppe	Insektizid
Einsatzgebiet	Publikumsprodukte und Landwirtschaft
Zielvorgabe LAWA	-
Anforderung GSchV	0.1 µg/l
Bestimmungsgrenze (BG)	0.01 µg/l

Pirimicarb ist ein weiteres Insektizid, welches neben Diazinon wiederholt in Fliessgewässern nachgewiesen wurde. In 70 von insgesamt 653 Proben (10.7%) wurde Primicarb gefunden, wobei in kleineren Fliessgewässern die ermittelte Konzentration vereinzelt über der Anforderung gemäss GSchV von 0.1 µg/l lagen.

Obwohl weniger häufig als Diazinon nachgewiesen, gibt es Parallelen zu Diazinon. Auch Pirimicarb gelangt in relevanten Mengen über die ARA's in die Gewässer und wird als sehr selektives Insektizid gegen Blattläuse in Publikumsprodukten im Garten wie in der Landwirtschaft eingesetzt.

Da verbindliche Angaben zu ökototoxikologisch begründeten Zielvorgaben fehlen, kann das Risiko der vorgefundenen Konzentrationen für die aquatische Lebensgemeinschaft nicht abgeschätzt werden.



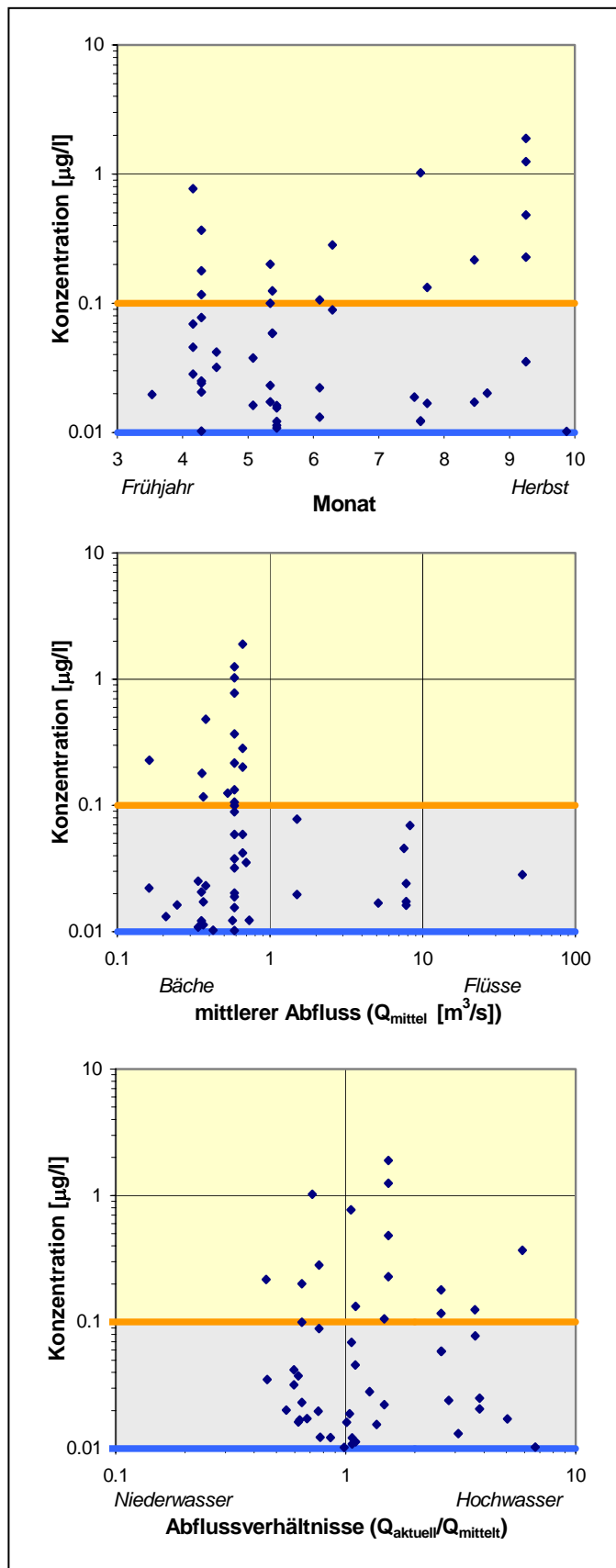
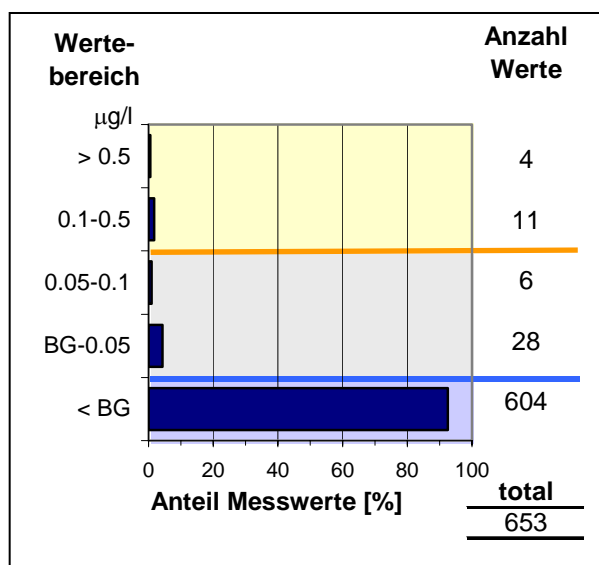
Propachlor

Substanzklasse	Chloracetanilid
Wirkstoffgruppe	Herbizid
Einsatzgebiet	Landwirtschaft
Zielvorgabe LAWA	-
Anforderung GSchV	0.1 µg/l
Bestimmungsgrenze (BG)	0.01 µg/l

Propachlor wurde vereinzelt in kleineren Fließgewässern in erhöhten Konzentrationen nachgewiesen. Bei 15 von insgesamt 653 Proben (2.3 %) lagen Konzentrationen vor, die nicht der Anforderung der GSchV entsprachen.

Propachlor ist ein typisches Herbizid für den Gemüseanbau. Wie eine gewässerspezifische Auswertung aufzeigte, wurden die erhöhten Werte vorwiegend im Furtbach festgestellt, in dessen Einzugsgebiet ein intensiver Gemüseanbau betrieben wird.

Für Propachlor fehlen gesicherte Angaben zu ökotoxikologisch begründeten Zielvorgaben zum Schutze der aquatischen Umwelt.



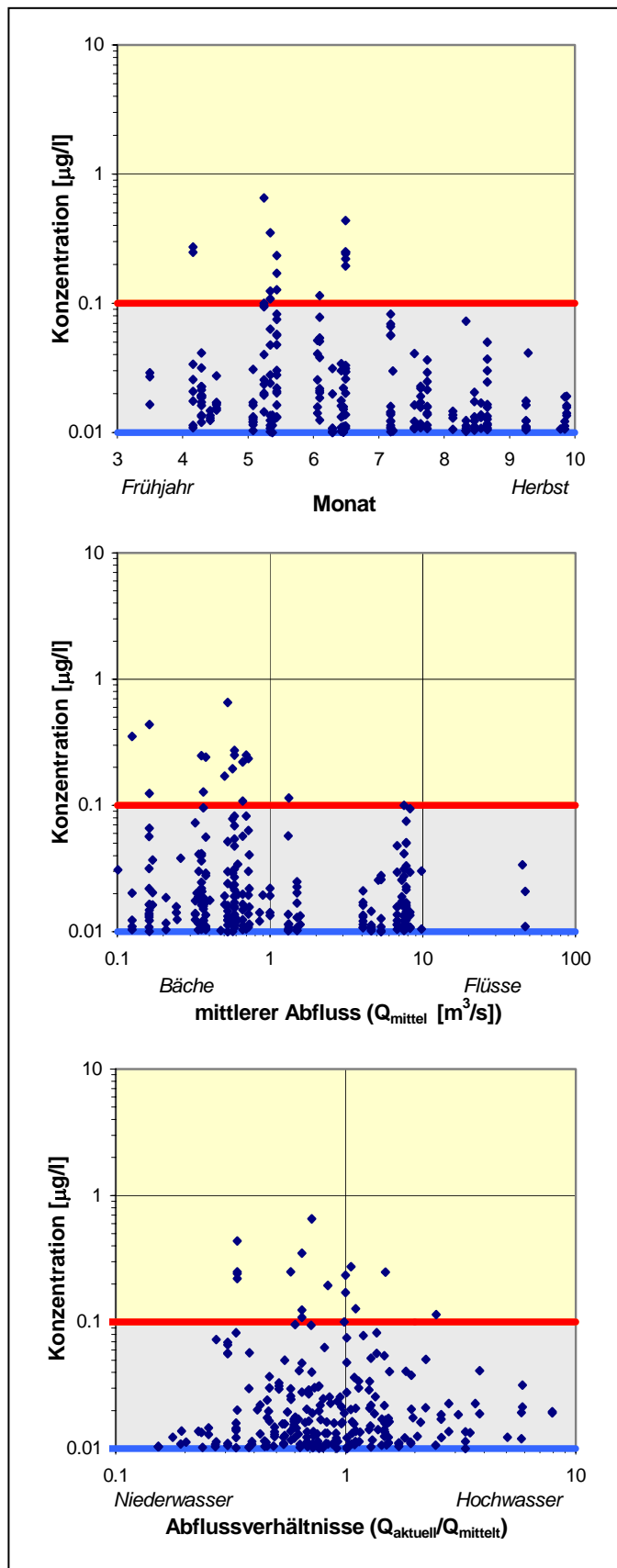
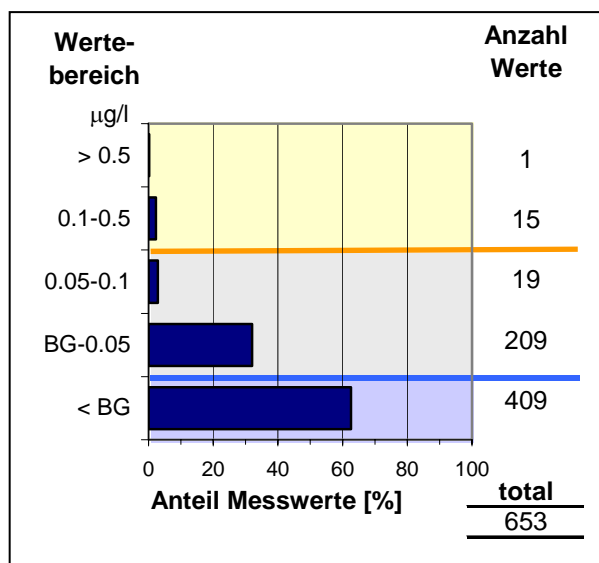
Simazin

Substanzklasse	Triazin
Wirkstoffgruppe	Herbizid
Einsatzgebiet	Landwirtschaft
Zielvorgabe LAWA	0.1 µg/l —
Anforderung GSchV	0.1 µg/l —
Bestimmungsgrenze (BG)	0.01 µg/l —

Simazin wurde in 244 von 653 Proben (37.4 %), gefunden. Obwohl weniger häufig und in kleineren Konzentrationen als Atrazin nachgewiesen, zeigen die beiden Wirkstoffe interessante Parallelen. Auch bei Simazin liegt eine Grundbelastung in den Fließgewässern vor. In den Monaten April bis Juni wurden deutlich erhöhte Werte gemessen, welche in kleineren Fließgewässern die Anforderungen der GSchV von 0.1 µg/l überschritten.

Simazin wird zur Behandlung von Kernobst, Gemüse, Beeren und Gehölz angewendet. Als Totalherbizid wurde Simazin früher verbreitet auch in Hausgärten und bei Unterhaltsarbeiten von Wegen und Plätzen eingesetzt.

Auch die Zielvorgabe der LAWA zum Schutze der aquatischen Lebensgemeinschaft wurde vereinzelt überschritten. Im Falle von Simazin deckt sich diese Zielvorgabe mit der Anforderung der GSchV. Von der EU wird Simazin wie Atrazin als prioritär gefährlicher Stoff zur Prüfung eingestuft.



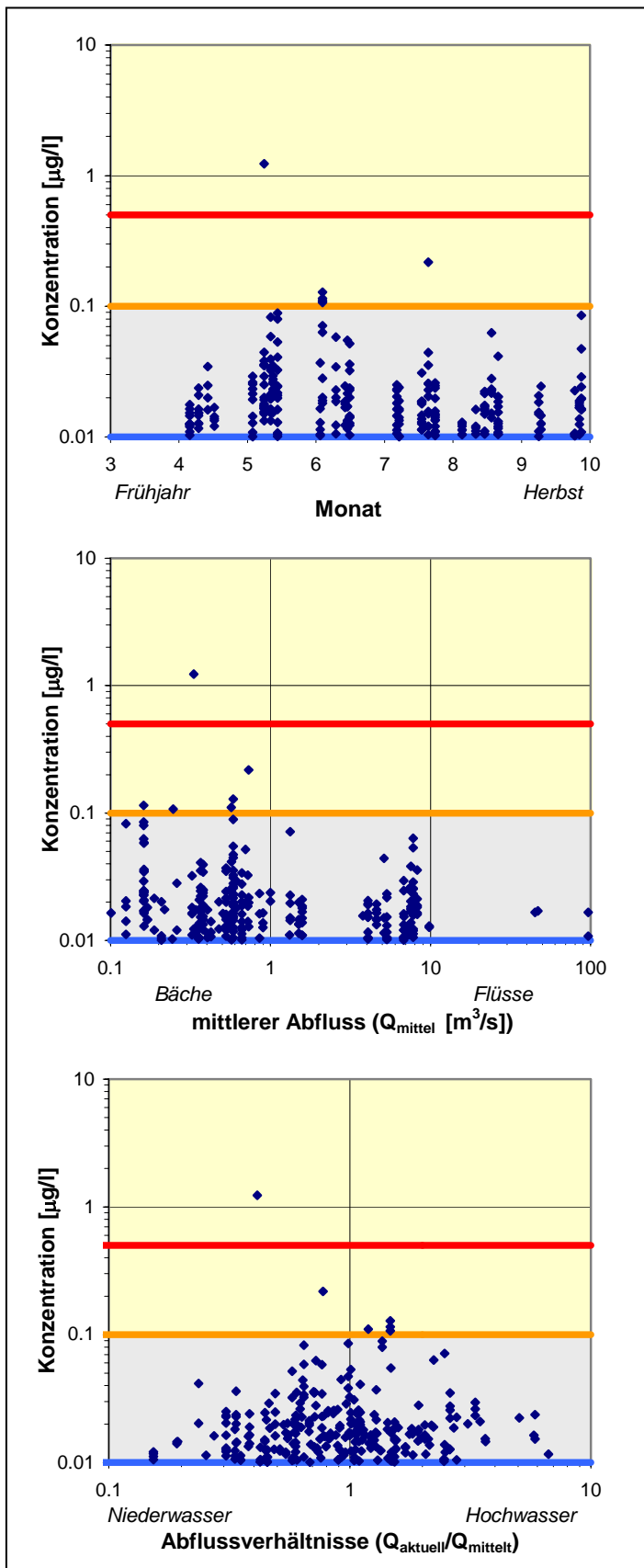
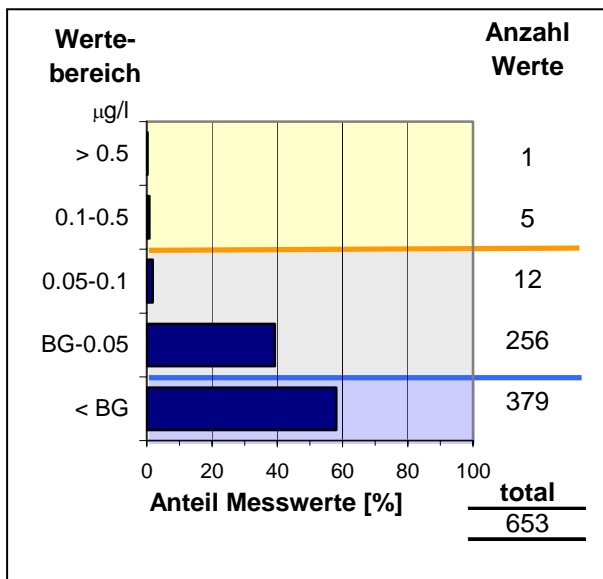
Terbuthylazin

Substanzklasse	Triazin
Wirkstoffgruppe	Herbizid
Einsatzgebiet	Landwirtschaft
Zielvorgabe LAWA	0.5 µg/l —
Anforderung GSchV	0.1 µg/l —
Bestimmungsgrenze (BG)	0.01 µg/l —

Terbuthylazin ist ein weiteres Triazin, welches ab Frühjahr (Mai) bis Herbst vorwiegend in kleineren bis mittleren Fließgewässern nachgewiesen wurde. Abgesehen von wenigen Ausnahmen in kleineren Fließgewässern wurde jedoch die Anforderung der GSchV von 0.1 µg/l eingehalten.

Wie im Falle von Atrazin und Simazin nahmen die Konzentrationen ab Frühjahr (Mai) bis Juni zu. Auch im Falle von Terbuthylazin wiederpiegelt der saisonale Anstieg der Konzentrationen in den Fließgewässern die zeitliche Anwendung von Terbuthylazin in der Landwirtschaft, welche bis Ende Juni erlaubt ist. Auch bei Terbuthylazin weist die gefundene Grundbelastung auf Auswaschungsprozesse aus dem Boden in die Gewässer hin.

Die Zielvorgabe der LAWA zum Schutze der aquatischen Lebensgemeinschaft von 0.5 µg/l wurde eingehalten, womit die gemessenen Konzentrationen kein erhöhtes Risiko für die aquatische Umwelt darstellen. Einzig ein Einzelwert von 1,23 µg/l in einem Bach lag über der LAWA-Zielvorgabe.



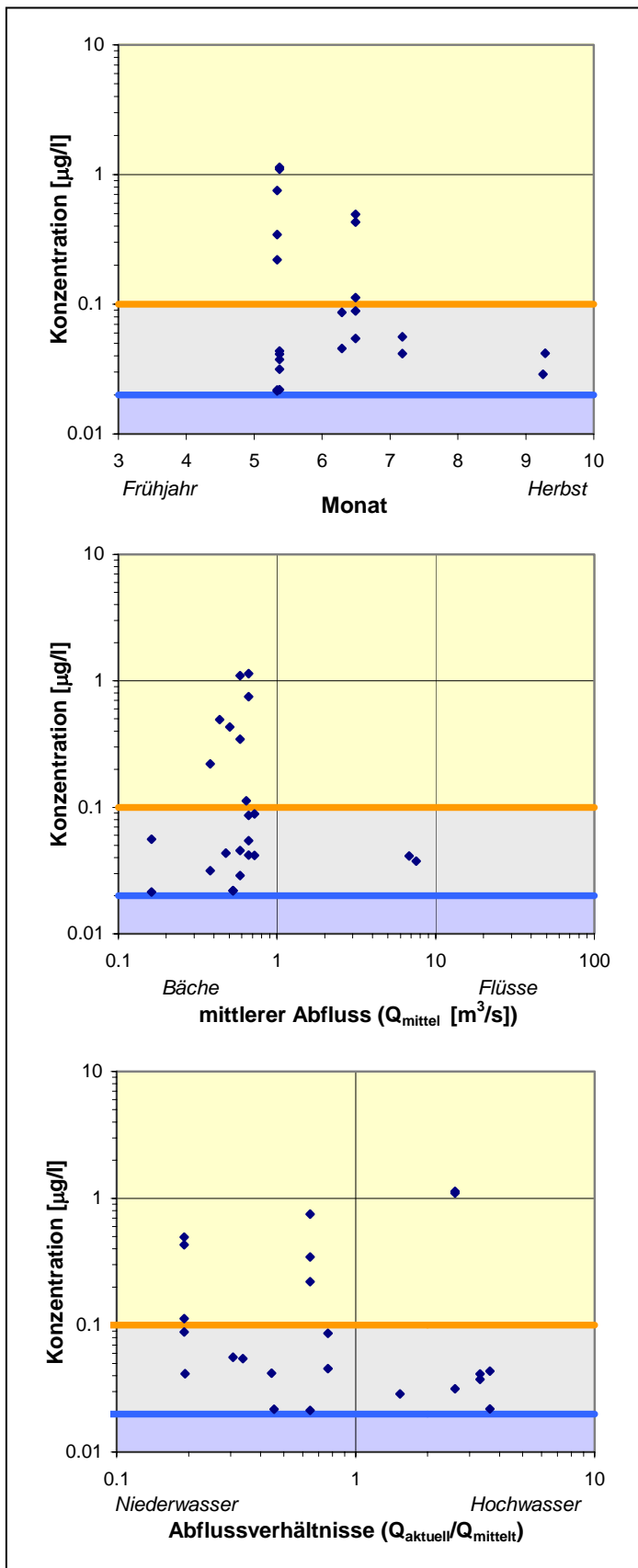
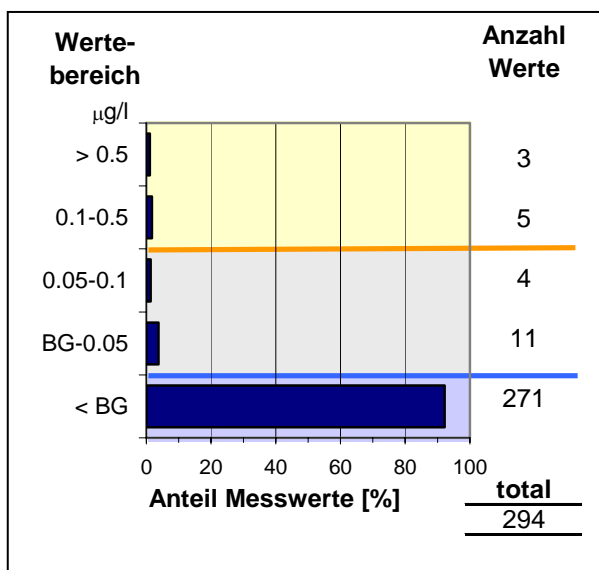
2,4-D

Substanzklasse	Phenoxycarbonsäure
Wirkstoffgruppe	Herbizid
Einsatzgebiet	Landwirtschaft
Zielvorgabe LAWA	- █
Anforderung GSchV	0.1 µg/l █
Bestimmungsgrenze (BG)	0.02 µg/l █

2,4-D (2,4-Dichlorophenoxyessigsäure) wurde nur vereinzelt in erhöhten Konzentrationen von über 0.1 µg/l nachgewiesen. Als Phenoxycarbonsäure ist 2,4-D analytisch schwer erfassbar und wird erst seit 2002 mit der Einführung der LC-MS Messtechnik untersucht, was die geringere Anzahl Proben in der Auswertung erklärt.

Die Auswertungen zeigen interessante Parallelen zu anderen Phenoxycarbonsäuren. Die festgestellten Konzentrationen liegen im Bereich derjenigen von MCPA. 2,4-D wurde ab Mai vorwiegend in kleineren Fließgewässern nachgewiesen. Wie MCPA wird 2,4-D zusammen mit Mecoprop in der Landwirtschaft hauptsächlich im Getreidebau und auf Grünland eingesetzt. Auch in Publikumsprodukten zur Unkrautbekämpfung auf Zier- und Sportrasen kommt 2,4-D meist zusammen mit Mecoprop zur Anwendung.

Explizite Zielvorgaben der LAWA fehlen für diesen Wirkstoff. Für die chemisch verwandte Phenoxycarbonsäure MCPA liegt die LAWA-Zielvorgabe bei 2 µg/l. Unter der Annahme dass auch die ökotoxikologischen Eigenschaften vergleichbar sind, ergeben die gemessenen Konzentrationen keine Hinweise auf ein erhöhtes Risiko für die aquatische Umwelt.



4. SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die Untersuchungen zeigen auf, dass einzelne Pestizide in zu hohen Konzentrationen in die Fliessgewässer gelangen. Insbesondere kleine und mittlere Fliessgewässer weisen während der Anwendungszeit der Pflanzenschutzmittel erhöhte Pestizidkonzentrationen auf. Die gewässerspezifische Auswertung zeigt die unterschiedliche Belastung ausgewählter Fliessgewässer im Kanton Zürich auf, die durch die Art der landwirtschaftlichen Bewirtschaftung und Besiedlung im Einzugsgebiet geprägt wird.

Für 20 Wirkstoffe wurden in stoffspezifischen Datenblättern erstmals alle Messwerte der fünf Untersuchungsjahren umfassend ausgewertet und der saisonale Verlauf, sowie die Abhängigkeiten von der Gewässergösse und den jeweiligen Abflussverhältnissen dargestellt. Diese Auswertungen ergeben wichtige Informationen über Vorkommen, Herkunft und ermöglichen erste Abschätzungen über mögliche Auswirkungen auf die aquatischen Lebensgemeinschaften.

Die Wirkstoffe, die zu den mengenmässig grössten Belastungen führen, konnten eruiert werden. Erhöhte Pestizidkonzentrationen sind vor allem auf Herbizide zurückzuführen. Besonders die Konzentrationen von Atrazin, Isoproturon und Mecoprop überschritten häufig die Qualitätsanforderung von 0.1 µg/l der GSchV. Die höchsten gemessenen Konzentrationen übertrafen mit Werten von 1.5, 8.4 respektive 3.9 µg/l die Qualitätsanforderung um ein Vielfaches. Auch Insektizide, Fungizide und andere Wirkstoffe wie DEET wurden in erhöhten Konzentrationen nachgewiesen.

Die Ergebnisse in den Datenblättern zeigen auf, dass einzelne Wirkstoffe zeitweise in Konzentrationen nachgewiesen wurden, die auch ökotoxikologisch relevant sind. Im Vordergrund stehen dabei die Herbizide Atrazin, Simazin, Diuron, Linuron, Isoproturon, Metolachlor, Metazachlor und das Insektizid Diazinon, die mehrfach in Konzentrationen nachgewiesen wurden, die ein erhöhtes Risiko für einzelne aquatische Organismen darstellen. Zu beachten gilt, dass einzelne Wirkstoffe wie zum Beispiel das Herbizid Diuron und das Insektizid Diazinon bereits in Konzentrationen unter der Anforderung der GSchV von 0.1 µg/l toxisch auf einzelne Organismen im Gewässer wirken können. Im Gegensatz dazu werden andere Wirkstoffe, wie Mecoprop und weitere Phenoxy-carbonsäuren, die mehrfach in Konzentrationen über der Anforderung der GSchV von 0.1 µg/l erfasst wurden, als ökologisch weniger problematisch beurteilt.

Da ökotoxikologisch begründete Zielvorgaben in der Schweiz noch fehlen und auch international nur für ausgewählte Wirkstoffe Zielvorgaben zum Schutze der aquatischen Umwelt vorliegen, ist eine abschliessende Bewertung der Auswirkungen auf die aquatischen Organismen noch nicht möglich.

Die Ergebnisse der fünfjährigen Untersuchungen zeigen jedoch auf, dass zum Schutze der aquatischen Umwelt weitere gezielte Massnahmen zur Reduktion der Pestizideinträge in die Gewässer erforderlich sind. Neben der Verwendung von Pestiziden in der Landwirtschaft, sind auch die nicht-landwirtschaftlichen Quellen von Pestiziden zu berücksichtigen. Beispiele

dazu sind das Herbizid Diuron, welches zum Schutz von Baumaterialien als Biozid verwendet wird und bis vor einigen Jahren als Totalherbizid auf Plätzen und Verkehrswegen eingesetzt wurde sowie das Herbizid Mecoprop, welches auch in Abdichtmassen im Flachdachbau verwendet wird und über die Dachentwässerung in die Gewässer gelangt. Aber auch Publikumsprodukte, welche im Garten und Haushalt verwendet werden, sind in diesem Zusammenhang zu nennen.

Im Rahmen eines neuen Untersuchungskonzepts wird in den Jahren 2004/05 der Schwerpunkt der Untersuchungen auf die Einzugsgebiete der Glatt und des Greifensees gelegt. Neben den Pestiziden wird auch die Biologie untersucht und aufgrund der „klassischen“ chemischen Parameter eine Beurteilung der Wasserqualität vorgenommen. Ziel ist es, einen Gesamtüberblick der Belastung und des Gewässerzustandes in einem ausgewählten Einzugsgebiet zu erhalten.

Verdankung

Herrn G. Popow von der Kantonalen Fachstelle für Pflanzenschutz Strickhof danken wir für die Durchsicht der stoffspezifischen Datenblätter und die wertvollen Hinweise.

5. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] AWEL Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft, Baudirektion Zürich: Fachberichte 1999, 2000, 2001, 2002 und 2003, Untersuchung von Fließgewässern auf Pestizide im Kanton Zürich.
- [2] SGCI, 2004: PSM-Statistik Schweiz 2003, Schweizerische Gesellschaft für chemische Industrie.
- [3] Umweltbundesamt, 1999: Zielvorgaben für Pflanzenschutzmittelwirkstoffe zum Schutze der oberirdischen Binnengewässer, UBA-Texte Nr. 99/76.
- [4] IKSR, 1999: Internationale Kommission zum Schutze des Rheins; Stoffdatenblätter und Zielvorgaben für PSM.
- [5] Seel P., Knepper T.P., Gabriel S., Weber A, Haberer K., 1996, Kläranlagen als Haupteintragspfad für Pflanzenschutzmittel in Fließgewässern, Vom Wasser, 86, 247-262
- [6] Gerecke A. , Müller S., Singer H., Schärer M., Schwarzenbach R., Sägesser M., Ochsenbein U., Popow G., Pestizide in Oberflächengewässern, Einträge via ARA, Bestandesaufnahme und Reduktionsmöglichkeiten, GWA 3/2001
- [7] Chèvre N., 2003: Risikobeurteilung von Pestiziden in Schweizer Oberflächengewässern. Gas, Wasser, Abwasser (gwa), 12, p. 906 - 917.
- [8] Arbeitsgemeinschaft für die Reinerhaltung der Elbe, 2000, Ausgewählte organische Spurenverunreinigungen in der Elbe und Elbenebenflüssen im Zeitraum 1994 – 1999, p 43 -46.
- [9] Götz C., Chèvre N., Singer H., Müller S., 2003: Emme, Necker, Lichtensteiner Binnenkanal, Venoge: Gebietscharakterisierung, Pestizidmessungen, Toxizitätsabschätzung, Teilprojekt Fischnetz, Fischnetz Publikation.
- [10] Ministère de l'environnement, 2001: Critères de qualité de l'eau de surface au Québec, Direction du suivi de l'environnement, ministère de l'environnement, Québec, Canada.

ANHANG A: Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse der Jahre 1999 bis 2003.

Stoff	Best.- grenze (=BG) [µg/l]	Zielvor- gabe LAWA [µg/l]	Anzahl Messwerte						höch- ster Wert [µg/l]
			< BG	BG bis 0.05	0.05 bis 0.1	0.1 bis 0.5	> 0.5	total	
2,4,5-T	0.02		294	0	0	0	0	294	0.00
2,4-D	0.02		271	11	4	5	3	294	1.14
2_4-DB	0.02		294	0	0	0	0	294	0.01
Aalachlor	0.01		288	6	0	0	0	294	0.04
Ametryn	0.01	0.5	294	0	0	0	0	294	0.00
Atrazin	0.01		36	291	185	126	15	653	1.49
Bentazon	0.02	70	270	14	4	5	1	294	0.64
Chlortoluron	0.02	0.4	653	0	0	0	0	653	0.00
Cyanazin	0.02		650	2	1	0	0	653	0.10
Cypermethrin	0.05		652	0	0	1	0	653	0.16
DEET	0.01		156	347	91	50	9	653	7.31
Desethylatrazin	0.01		40	266	266	81	0	653	0.30
Diazinon	0.01		428	186	29	10	0	653	0.30
Dichlorprop	0.02	10	294	0	0	0	0	294	0.00
Dimethachlor	0.01		149	5	0	0	0	154	0.03
Dimethenamid	0.01		288	6	0	0	0	294	0.03
Dimethoat	0.01	0.2	630	21	1	1	0	653	0.25
Diuron	0.02	0.05	558	70	18	6	1	653	1.12
Ethofumesat	0.01		532	87	20	12	2	653	0.87
Fenoprop	0.02		294	0	0	0	0	294	0.00
Fenpropimorph	0.02		293	0	0	1	0	294	0.21
Fluroxypyr	0.02		292	1	1	0	0	294	0.06
Hexazinon	0.02	0.07	652	1	0	0	0	653	0.04
Irgarol_1051	0.01		148	6	0	0	0	154	0.03
Isoproturon	0.02	0.3	493	72	32	35	21	653	8.44
Linuron	0.02	0.3	612	10	13	16	2	653	0.69
Malathion	0.01	0.02	294	0	0	0	0	294	0.00
MCPA	0.02	2	214	46	25	9	0	294	0.35
MCPB	0.02		291	1	1	1	0	294	0.21
Mecoprop	0.02	50	82	63	51	81	17	294	3.89
Metalaxyl	0.02		615	13	15	10	0	653	0.35
Metamitron	0.05		602	0	12	29	10	653	2.58
Metazachlor	0.01	0.4	568	47	9	19	10	653	1.78
Methabenzthiazuron	0.02	2	653	0	0	0	0	653	0.00
Metobromuron	0.02		627	3	10	12	1	653	0.56
Metolachlor	0.01	0.2	510	100	24	16	3	653	1.34
Metoxuron	0.02		648	0	2	2	1	653	0.77
Monolinuron	0.02		652	0	0	1	0	653	0.41
Oxadicyl	0.05		646	0	3	4	0	653	0.21
Penconazol	0.01		625	23	5	0	0	653	0.09
Pendimethalin	0.02		653	0	0	0	0	653	0.02
Permethrin	0.05		653	0	0	0	0	653	0.03
Pirimicarb	0.01		583	58	6	5	1	653	3.47
Propachlor	0.01		604	28	6	11	4	653	1.89
Propazin	0.01		293	1	0	0	0	294	0.02
Propiconazol	0.05		294	0	0	0	0	294	0.04
Sebutylazin	0.02		653	0	0	0	0	653	0.00
Simazin	0.01	0.1	409	209	19	15	1	653	0.65
Tebutam	0.01		146	5	1	2	0	154	0.23
Terbutylazin	0.01	0.5	379	256	12	5	1	653	1.23
Terbutryn	0.02		587	52	10	4	0	653	0.13
Triclopyr	0.02		292	1	1	0	0	294	0.05