

# ÖKOTOXIKOLOGISCHE RISIKEN VON PSM FÜR FISCHE

## EINE LITERATURSTUDIE ERMITTELT RISIKEN VON PSM UND PRIORISIERT DIE RELEVANTESTEN STOFFE

Basierend auf Messdaten der drei Spezialkampagnen im Rahmen der Nationalen Beobachtung Oberflächengewässerqualität (NAWA SPEZ) von 2012, 2015 und 2017 in kleinen und mittelgrossen Schweizer Fliessgewässern wurde eine Risikobewertung von Pflanzenschutzmitteln (PSM) spezifisch für Fische durchgeführt. Damit wurden die bereits publizierten Bewertungen, welche die Risiken für die Organismengruppen Wirbeltiere, Wirbellose und Pflanzen quantifizierten, ergänzt. Informationen zu möglichen toxischen Effekten der hier priorisierten PSM finden sich im Folgeartikel.

Anke Schneeweiss; Marion Junghans, Oekotoxzentrum  
Helmut Segner, Universität Bern  
Timo Stadlander, FiBL  
Inge Werner\*, Oekotoxzentrum

### RÉSUMÉ

#### UNE ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE INDIQUE LES RISQUES DES PRODUITS PHYTOSANITAIRES SUR LES POISSONS ET CLASSE LES SUBSTANCES LES PLUS PERTINENTES PAR ORDRE DE PRIORITÉ

Se basant sur les données de mesure des trois campagnes spéciales dans le cadre de l'Observation nationale de la qualité des eaux de surface (NAWA SPEZ) de 2012, 2015 et 2017 dans des cours d'eaux suisses de petite et moyenne taille, une évaluation des risques d'effets de produits phytosanitaires (PPh) a été réalisée spécifiquement sur les poissons. Nous complétons ainsi les évaluations déjà publiées qui ont quantifié les risques pour les groupes d'organismes tels que les vertébrés, les invertébrés et les plantes. Les valeurs limites de PPh spécifiques aux poissons ont été déterminées à partir de données disponibles sur les effets écotoxicologiques.

En 2017, l'insecticide pyréthroïde  $\lambda$ -cyhalothrine a engendré un risque d'effets aigus ainsi que chroniques relatifs à la substance isolée; un fongicide a présenté un risque d'effets aigus et un autre a présenté un risque d'effets chronique; un mélange de PPh était à l'origine d'un risque d'effets aigus existant dans 2 des 5 sites d'étude. En 2012, un risque d'effets chroniques imputables à un

### AUSGANGSLAGE UND ZIELSETZUNG

Die NAWA-SPEZ-Kampagnen von 2012, 2015 und 2017 haben gezeigt, dass kleine und mittelgrosse Fliessgewässer in landwirtschaftlich intensiv genutzten Gebieten stark mit Pflanzenschutzmitteln (PSM) belastet sind und diese ein Risiko für die Gesundheit wasserlebender Organismen darstellen [1-3]. Die Risikobewertungen von Langer *et al.* [4] und Junghans *et al.* [5] bezog sich generell auf die wichtigsten trophischen Ebenen eines Gewässers, also Vertebraten (Fische und Amphibien), Invertebraten und Pflanzen. Um das Risiko für Fische zu ermitteln, sollten jedoch für die Herleitung der Risikoschwellen ausschliesslich Toxizitätsdaten für Fische berücksichtigt werden. Eine solche fischspezifische Analyse liefert wichtige Informationen, damit gerade die in der Schweiz bereits gefährdete Fischfauna [6-9] langfristig wirksam vor PSM-Belastungen geschützt werden kann. Mit dem Ziel, das Risiko von PSM für Fische in Fliessgewässern abzuschätzen und besonders relevante PSM zu identifizieren, ergänzt die hier vorgestellte Studie die Risikobewertungen von Langer *et al.* [4] und Junghans *et al.* [5].

\* Kontakt: [inge.werner@oekotoxzentrum.ch](mailto:inge.werner@oekotoxzentrum.ch)

## RISIKOBEWERTUNG

### VORGEHENSWEISE

Bereits *Langer et al.* [4] und *Junghans et al.* [5] untersuchten das Risiko von PSM-Mischungen anhand der NAWA-SPEZ-Daten für verschiedene trophische Ebenen, die Primärproduzenten (Pflanzen), die Primärkonsumenten (Invertebraten) und die Sekundärkonsumenten (Vertebraten). Der in jenen Studien angewandte Ansatz unterscheidet sich von der hier vorgestellten Studie dadurch, dass die für die Risikobewertung verwendeten Schwellenwerte auf Toxizitätsdaten der sensitivsten Art aller trophischen Ebenen basieren. Bei den sensitivsten Arten handelt es sich jedoch meistens um Invertebraten oder Pflanzen.

In dieser Studie liegt der Fokus der Risikobewertung ausschliesslich auf den Fischen. Daher wurde das fischspezifische Risiko der in den NAWA-SPEZ-Kampagnen gemessenen PSM ausschliesslich unter Verwendung von Fisch-Toxizitätsdaten ermittelt. Verwendet wurde dafür der klassische Risikobewertungsansatz (im nachfolgenden Abschnitt beschrieben). Anschliessend wurden die Einzelsubstanzen hinsichtlich ihrer Relevanz priorisiert.

### BERECHNUNG DES EINZELSUBSTANZ- UND DES MISCHUNGSRISIKOS

Zur Beurteilung des Risikos von Einzelsubstanzen für Fische wurden gemessene PSM-Umweltkonzentrationen ( $MEC$ , *Measured Environmental Concentration*) durch vorhergesagte Nicht-Effekt-Konzentrationen für Fische ( $PNEC_{Fische}$ , *Predicted No Effect Concentration*, Gl. 1 in Tab. 1) geteilt, wodurch ein Risikoquotient ( $RQ_i$ ) ermittelt wurde (Gl. 2 in Tab. 1). Ein Risikoquotient von  $>1$  zeigt an, dass eine Substanz in einer Konzentration vorliegt, bei der negative Auswirkungen auf Wasserlebewesen nicht ausgeschlossen werden können. Diese Auswertung wurde

sowohl für ein akutes (kurzes) als auch ein chronisches (längerfristiges) Expositionsszenario durchgeführt. Entsprechend wurden für jede Einzelsubstanz jeweils akute  $PNEC$  ( $PNEC_{i,Fische,akut}$ ) und chronische  $PNEC$  ( $PNEC_{i,Fische,chronisch}$ ) hergeleitet (Gl. 1 in Tab. 1). Zur Herleitung der  $PNEC_{i,Fische,akut}$  wurden die Konzentrationen, die zu 50% Mortalität führen ( $LC_{50}$ ) durch einen Sicherheitsfaktor (AF) von 10 geteilt [10]. Für die Herleitung der  $PNEC_{i,Fische,chronisch}$  wurden Toxizitätsdaten für subletale Effekte, wie z.B. vermindertes Wachstum oder Reproduktion verwendet. Hier nimmt man die höchste getestete Konzentration, die keinen Effekt hervorruft ( $NOEC$ , *No Observed Effect Concentration*); diese wird ebenfalls durch einen AF von 10 geteilt [10].

Bei der Berechnung der Risikoschwellen wurden auf Validität und Relevanz geprüfte Toxizitätsdaten [11] aus vorhandenen Datensammlungen für die Herleitung von Umweltqualitätskriterien [12] berücksichtigt. Des Weiteren wurden Daten aus den Zulassungsberichten der *European Food Safety Authority* (EFSA, Parma, Italien) entnommen. Für die Risikobewertung wurden Daten für die empfindlichste der untersuchten Fischarten verwendet. Solche Daten werden meist in standardisierten Biotests mit Modellorganismen (z.B. Regenbogenforelle – *Oncorhynchus mykiss*; Amerikanische Dickkopflritze – *Pimephales promelas*; Zebrafisch – *Brachiodanio rerio*) ermittelt. Die Berechnung der  $RQ_i$  erfolgte mit  $MEC$  aus den NAWA-SPEZ-Studien 2012, 2015 und 2017. Detaillierte Informationen bezüglich der Standortwahl, der Probenahme und Analysemethodik finden sich in *Wittmer et al.* [1], *Doppler et al.* [2], *Spycher et al.* [3] und für die Pyrethroide in *Rösch et al.* [13]. Eine Besonderheit der 2017-Kampagne war, dass an einem der beprobten Standorte (Chrümlisbach BE) auch Pyrethroid-Insektizide analysiert wurden. Wie im Beurteilungskon-

zept für Mikroverunreinigungen aus diffusen Einträgen [14] vorgeschlagen, wurden hier für das chronische Expositionsszenario die  $PNEC_{i,Fische,chronisch}$  mit zeitproportionalen Zweiwochenmischproben ( $MEC_{i,chronisch}$ ) verglichen. Für das akute Expositionsszenario wurden  $PNEC_{i,Fische,akut}$  mit den Konzentrationen ( $MEC_{i,akut}$ ) der 0,5–24-Tages-Mischproben (2015) und 3,5-Tages-Mischproben (2017) verglichen. In der NAWA-SPEZ-2012-Studie wurden ausschliesslich Zweiwochenmischproben analysiert, daher wurde nur das chronische Risiko ermittelt.

Zur Ermittlung der akuten und chronischen Mischungsrisiken wurde der Ansatz der Konzentrations-Additivität [15, 16] verwendet, wobei die  $RQ_i$  der Einzelsubstanzen aufaddiert werden (Gl. 3 und 4 in Tab. 1). *Junghans et al.* [16] konnten zeigen, dass dieser Ansatz gut zur Beurteilung des Mischungsrisikos von PSM in Gewässerproben geeignet ist. Wie bei der Bewertung der Einzelsubstanzen, kann bei einem Mischungsrisikoquotienten  $>1$  eine Beeinträchtigung der Fische nicht mehr ausgeschlossen werden, weshalb man in diesem Fall von einem nicht tolerierbaren Risiko ausgeht.

### HOHE EINZELSUBSTANZRISIKEN DURCH DAS INSEKTIZID $\lambda$ -CYHALOTHRIN UND FUNGIZIDE

Die Risikobewertung der einzelnen PSM ergab für 2012, 2015 und 2017 insgesamt einundzwanzig Substanzen mit  $RQ_i > 0,1$  (Tab. 2) und drei Substanzen mit  $RQ_i > 1,0$ . Da im Gewässer nicht nur die Einzelsubstanz, sondern deren Risiko als Teil einer PSM-Mischung betrachtet werden muss, wurden Substanzen mit einem Risikoquotienten von 0,1 als relevant eingestuft. Dieser Ansatz beruht auf Daten der drei NAWA-SPEZ-Studien, die an 13 untersuchten Standorten im Median zwischen 20 und 40 unterschiedliche PSM pro Probe nachweisen konnten [3], gleichzeitig jedoch meist weniger als 10 Substanzen das Mischungsrisiko einer

|             |                      | Akutes Expositionsszenario                                | Chronisches Expositionsszenario  |
|-------------|----------------------|---|--|
| Gleichung 1 | PNEC                 | $PNEC_{i,Fische,akut} = \frac{LC_{50,i}}{10}$             | $PNEC_{i,Fische,chronisch} = \frac{NOEC_i}{10}$                          |
| Gleichung 2 | Einzelsubstanzrisiko | $RQ_{i,akut} = \frac{MEC_{i,akut}}{PNEC_{i,Fische,akut}}$ | $RQ_{i,chronisch} = \frac{MEC_{i,chronisch}}{PNEC_{i,Fische,chronisch}}$ |
| Gleichung 3 | Mischungsrisiko      | $RQ_{mix,akut} = \sum_i^n RQ_{i,akut}$                    | $RQ_{mix,chronisch} = \sum_i^n RQ_{i,chronisch}$                         |

Tab. 1 Übersicht der Gleichungen für die Risikobewertung.

| PSM-Gruppe  | Substanz               | Anzahl an Tagen mit $RQ_1 > 0,1$ , $> 0,5$ oder $> 1$ (Anzahl betroffene Standorte) |                   |                |                             |                        |
|-------------|------------------------|---|-------------------|----------------|-----------------------------|------------------------|
|             |                        | 2012  | 2015              |                | 2017                        |                        |
|             |                        | Chronisch <sup>2</sup>  | Akut <sup>3</sup> | Chronisch      | Akut                        | Chronisch              |
| Insektizide | Chlorpyrifos           |   | 11 (3)            | 70 (3), 28 (2) | 3,5 (1)                     | 63 (3), 14 (1)         |
|             | Chlorpyrifos-methyl    |   | 0,5 (1)           |                |                             |                        |
|             | Diazinon               | 70 (2)  |                   | 28 (1)         |                             |                        |
|             | $\lambda$ -Cyhalothrin |   |                   |                | 10,5 (1), 3,5 (1), 3,5 (1)  | 42 (1), 14 (1), 14 (1) |
|             | Cypermethrin           |   |                   |                |                             | 14 (1)                 |
| Herbizide   | S-Metolachlor          | 126 (3)   |                   | 56 (1), 14 (1) |                             |                        |
|             | Linuron                | 14 (1)  |                   | 79,5 (3)       |                             | 24,5 (1)               |
|             | Diuron                 |   |                   | 69,5 (1)       |                             |                        |
|             | Aclonifen              |   |                   | 14 (1)         |                             |                        |
|             | Pendimethalin          |   |                   |                |                             | 14 (1)                 |
| Fungizide   | Carbendazim            |   | 55 (3), 7 (1)     | 40,5 (1)       | 80,5 (3), 10,5 (2), 3,5 (1) | 66,5 (3)               |
|             | Fenpropimorph          | 53 (2), 11 (1)  |                   |                |                             | 42 (1), 28 (1), 14 (1) |
|             | Epoxiconazole          | 42 (2)  |                   | 54,5 (1)       |                             | 52,5 (2)               |
|             | Tebuconazole           |   |                   |                |                             | 14 (1)                 |
|             | Fluopyram              |   |                   | 40 (1)         |                             | 70 (1)                 |
|             | Flusilazole            |   |                   | 26,5 (1)       |                             | 14 (1)                 |
|             | Pyraclostrobin         | 28 (1)  |                   |                |                             |                        |
|             | Spiroxamine            |   |                   | 28 (1)         |                             |                        |
|             | Azoxystrobin           |   |                   |                |                             | 14 (1)                 |
|             | Fluazinam              |   |                   |                |                             | 14 (1)                 |
|             | Fludioxonil            |   |                   |                |                             | 14 (1)                 |

Legende: <sup>1</sup> Einzelsubstanz-Risikoquotient; <sup>2</sup> chronisch: zeitproportionale Zweiwochenmischprobe (2012) bzw. zeitgewichtete Mittelwerte über 14 Tage (2015, 2017); <sup>3</sup> akut: 0,5-Tages-Mischprobe und bei Trockenperioden Integration über längeren Zeitraum bis zu 24 Tage (2015) bzw. 3,5-Tages-Mischproben (2017)

Tab. 2 Substanzen, für die in mindestens einer Probe der  $RQ_1 > 0,1$ ,  $> 0,5$  oder  $> 1$  war, und die Anzahl an Tagen mit  $RQ_1 > 0,1$ ,  $> 0,5$  oder  $> 1$  (in Klammern: Anzahl der betroffenen Standorte, an denen  $RQ_1 > 0,1$ ,  $> 0,5$  oder  $> 1$ ). Datenquelle: SPEZ 2012 [1]; SPEZ 2015 [2]; SPEZ 2017 [3]; Pyrethroid-Daten (2017) [13]. Leere Zellen: Substanz wurde nicht analysiert oder  $RQ_1 < 0,1$ .

Probe bestimmten (Marion Junghans, persönliche Kommunikation). Die Insektizide Chlorpyrifos und Diazinon, die Herbizide Linuron und S-Metolachlor und die Fungizide Carbendazim, Fenpropimorph, Epoxiconazole und Fluopyram überschritten den  $RQ_1$  von 0,1 in mehreren Untersuchungsjahren besonders oft ( $> 14$  Tage; Summe über 5 Probenahmestandorte). Hohe Einzelsubstanzrisiken ( $RQ > 1$ ) für Fische gab es nur für die Fungizide Carbendazim (akut) und Fenpropimorph (chronisch) und das Pyrethroid-Insektizid  $\lambda$ -Cyhalothrin (akut und chronisch) (Tab. 2). Pyrethroid-Insektizide wurden nur 2017 an einem Standort (Chrümmlisbach BE) analysiert. Auch das Pyrethroid Cypermethrin wies einen chronischen Risikoquotienten von  $> 0,1$  auf.

#### RISIKEN VON PSM-MISCHUNGEN IN ALLEN DREI UNTERSUCHUNGSJAHREN

Die Analyse des Mischungsrisikos im Jahr 2012 zeigte im Limpach SO von Mitte bis Ende April (16.-27.4.2012) ein

chronisches Risiko ( $RQ_{\text{mix,chronisch}} = 1,1$ ) der gemessenen PSM-Mischungen für Fische (Fig. 1 A). Das Fungizid Fenpropimorph war in diesem Zeitraum zu 84% für das Mischungsrisiko verantwortlich. Im nachfolgenden Untersuchungszeitraum blieb der  $RQ_{\text{mix,chronisch}}$  unterhalb des Risikoniveaus. In der Surb AG lag der  $RQ_{\text{mix,chronisch}}$  von Ende Mai bis Mitte Juni (28.5.-11.6.2012) genau auf der Risikoschwelle ( $RQ_{\text{mix,chronisch}} = 1,0$ ).

Im Jahr 2015 bestand im Weierbach BL von Mitte bis Ende April (14.-28.4.2015) ein chronisches PSM-Mischungsrisiko ( $RQ_{\text{mix,chronisch}} = 1,3$ ) für Fische (Fig. 1 B). Die Herbizide S-Metolachlor (67%) und Linuron (23%) waren dafür hauptverantwortlich. Es bestand an keinem der fünf Probestellen ein akutes Mischungsrisiko.

Für den Zeitraum von Mitte April bis Anfang Mai 2017 (18.4.-2.5.2017) bestand im Chrümmlisbach BE ein hohes chronisches Risiko von PSM-Mischungen ( $RQ_{\text{mix,chronisch}} = 13,1$ ) für Fische, dominiert

durch das Fungizid Fenpropimorph (96%, olivgrün, Fig. 1 D). Durch zusätzliche Pyrethroid-Analysen an dieser Probenahmestelle konnte im selben Zeitraum ein akutes ( $RQ_{\text{mix,akut}} = 3,9$ ) und chronisches Risiko ( $RQ_{\text{mix,chronisch}} = 2,7$ ), dominiert von dem Pyrethroid-Insektizid  $\lambda$ -Cyhalothrin ( $\geq 92\%$ , grün, Fig. 1 C) festgestellt werden, insgesamt dominierte jedoch Fenpropimorph das Mischungsrisiko. Im Hoobach SH wurde Mitte Juli 2017 (7.-11.7.2017) ein akutes Risiko ( $RQ_{\text{mix,akut}} = 1,9$ ), ausgehend vom Fungizid Carbendazim (99%), ermittelt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass in allen drei Untersuchungsjahren im Zeitraum von Mitte bis Ende April sowohl das chronische als auch das akute Risiko von PSM-Mischungen für Fische am höchsten war. Von Bedeutung ist, dass im Jahr 2012 an zwei von fünf beprobten Standorten und im Jahr 2015 an einem von fünf beprobten Standorten ein chronisches Mischungsrisiko für Fische bestand, obwohl dort die für Fische

besonders giftigen Pyrethroide nicht analysiert wurden. Dasselbe gilt für den Standort Hoobach SH im Untersuchungsjahr 2017, an dem im Juli auch ohne die Berücksichtigung von Pyrethroiden ein akutes Mischungsrisiko ermittelt wurde.

### EINIGE PSM SIND FÜR FISCH IN SCHWEIZER FLIESSGEWÄSSERN BESONDERS RELEVANT

Im Folgenden wurden die Ergebnisse des Einzelsubstanzrisikos und des Mischungsrisikos zusammengeführt und die gemessenen Substanzen kategorisiert. Die *Tabelle 3* zeigt die Substanzen von höchster Relevanz, d. h. mit  $RQ_i > 0,1$  und einem Anteil  $> 30\%$  am  $RQ_{MIX}$  in mindestens einer Probe. Führt man die Ergeb-

nisse aus den drei Untersuchungsjahren zusammen, ergeben sich aufgrund ihres Risikos (akut und/oder chronisch) insgesamt 18 besonders relevante Substanzen, einschliesslich fünf Insektizide, vier Herbizide und neun Fungizide (*Tab. 3*). Drei davon sind in der Schweiz inzwischen nicht mehr zugelassen: Diazinon, Carbendazim, Flusilazole. Für die priorisierten PSM wurden in einer Literaturstudie mögliche toxische Effekte auf Fische untersucht und von *Schneeweiss et al.* [17] zusammengefasst. Die Substanzen Chlorpyrifos, Diazinon, S-Metolachlor, Linuron, Carbendazim, Epoxiconazole, Fenpropimorph und Fluopyram waren in mehreren Untersuchungsjahren von

höchster Relevanz für Fische. Das Fungizid Fenpropimorph führte sowohl im April 2012 im Limpach SO als auch im April 2017 im Chrümlisbach BE, der selbst ein Zufluss des Limpachs ist, zu einem chronischen Risiko. Dieses Fungizid wurde auch in der Urtenen BE bei Schalunen unweit des Chrümlisbach und des Limpachs, Anfang Juni 2017 (6.6.2017) im Fischgewebe der Alet (*Leuciscus cephalus*) nachgewiesen ( $c_{max} = 20 \mu\text{g}/\text{kg}$ ; *Tamara Diethelm, WWF Schweiz, Zürich, persönliche Kommunikation*). Fenpropimorph stellt demnach bei chronischer Exposition ein Risiko für Fische in dieser Region dar und reichert sich ausserdem in deren Gewebe an. Diazinon ist seit

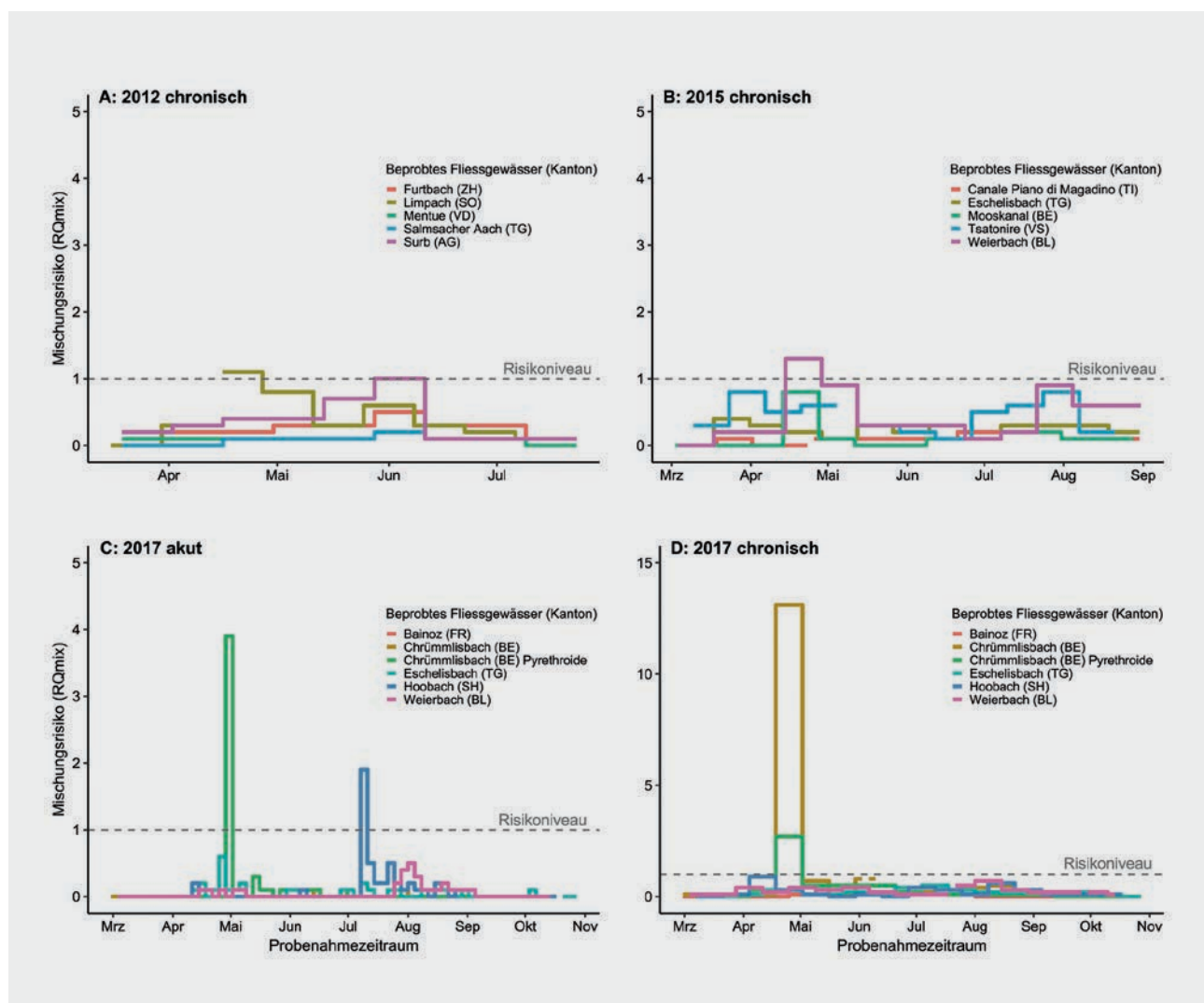


Fig. 1 Mischungsrisikoquotienten für Fische an den NAWA-SPEZ-Stellen im Jahr 2012 (A), 2015 (B) und 2017 (C + D).

2012: Chronisches Expositionsszenario (EXPS) bezogen auf zeitproportionale Zweiwochenmischproben, beprobt von März bis Juli 2012. Ausnahme Standort am Limpach vom 16.-27.4.2012 (zeitproportionale 11-Tages-Mischprobe). Mischproben über kürzere Zeiträume wurden 2012 nicht gesammelt. Datenquelle: [1]. 2015: Chronisches EXPS bezogen auf zeitgewichtete Mittelwerte über 14 Tage, beprobt von März bis August 2015. Datenquelle: [2]. 2017: Akutes EXPS bezogen auf 3,5-Tages-Mischproben und chronisches EXPS bezogen auf zeitgewichtete Mittelwerte über 14 Tage, beprobt von März bis Oktober 2017. Datenquelle: [3], Pyrethroid-Daten: [13]. Die Farben stehen für die jeweiligen beprobten Fließgewässer. Bei unterbrochenen Linien konnten keine Proben genommen werden, oder zeitgewichtete Mittelwerte wurden für weniger als sieben Tage berechnet und daher nicht für die chronische Risikobewertung verwendet.

| PSM-Gruppe  | Schweiz-relevante PSM für Fische | Relevant im Untersuchungsjahr | Akutes (A) / Chronisches (C) |
|-------------|----------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
|             |                                  |                               | EXPS <sup>1</sup>            |
| Insektizide | Chlorpyrifos                     | 2015, 2017                    | A, C                         |
|             | Chlorpyrifos-methyl              | 2015                          | A                            |
|             | Diazinon                         | 2012, 2015                    | C                            |
|             | λ-Cyhalothrin                    | 2017                          | A, C                         |
|             | Cypermethrin                     | 2017                          | C                            |
| Herbizide   | Diuron                           | 2015                          | C                            |
|             | S-Metolachlor                    | 2012, 2015                    | C                            |
|             | Linuron                          | 2012, 2015                    | C                            |
|             | Pendimethalin                    | 2017                          | C                            |
| Fungizide   | Azoxystrobin                     | 2017                          | C                            |
|             | Carbendazim                      | 2015, 2017                    | A, C                         |
|             | Epoxiconazole                    | 2012, 2015, 2017              | C                            |
|             | Fenpropimorph                    | 2012, 2017                    | C                            |
|             | Fluazinam                        | 2017                          | C                            |
|             | Fluopyram                        | 2015, 2017                    | C                            |
|             | Flusilazole                      | 2017                          | C                            |
|             | Pyraclostrobin                   | 2012                          | C                            |
|             | Spiroxamine                      | 2015                          | C                            |

Legende: <sup>1</sup> Expositionsszenario

Tab. 3 Liste der für Fische in Schweizer Gewässern relevantesten PSM. Die Substanzen sind innerhalb jeder PSM-Gruppe alphabetisch geordnet.

2011 als Insektizid in der Schweiz nicht mehr zugelassen [18]. Diese Substanz war in den Jahren 2012 und 2015 noch sehr relevant, im Jahr 2017 jedoch nicht mehr. Die Fungizide Carbendazim und Flusilazole sind seit 2016 nicht mehr zugelassen, durften aber nach dem Bewilligungsrückzug noch weitere zwei Jahre verwendet werden [18]. Sie gehörten auch 2017 noch zu den für Fische relevantesten Substanzen. Die Auswertung der 2017 gewonnenen Daten zeigt weiterhin, dass einige neue Substanzen zum Mischungsrisiko beitragen. Allgemein zeigt sich, dass das Substanzspektrum, dem Fische und andere Organismen von Jahr zu Jahr in kleinen und mittelgrossen Fliessgewässern ausgesetzt sind, divers und von Jahr zu Jahr variabel ist. Monitoringprogramme sollten dementsprechend periodisch überprüft und gegebenenfalls angepasst werden. Ergänzend können sorgfältig selektierte Biotests wertvolle Informationen zu Mischungsrisiken bzw. Effekten auf Wasserlebewesen liefern, unabhängig davon, welche Einzelchemikalien im Gewässer vorkommen.

#### UNSIKERHEITEN DER RISIKOBEWERTUNG

Die Risikobewertung ermöglicht die Evaluierung und Kategorisierung von Messdaten aufgrund der Ökotoxizität einzelner Substanzen, lässt jedoch nur begrenzt

Aussagen über die zu erwartenden Effekte im Freiland und auf heimische Fischarten zu. Wie gut die Übereinstimmung der Risikobewertung mit toxischen Effekten ist, wird bestimmt durch die Menge an ökotoxikologischen Effektdaten, die für die Herleitung der Risikoschwellen für Einzelstoffe zur Verfügung stehen. Diese sind vor allem für Nichtmodellarten stark limitiert oder oft nicht existent. In solchen Fällen werden hohe Sicherheitsfaktoren (*s. unten*) verwendet und das Risiko würde gegebenenfalls überschätzt. Auch können die verfügbaren Effektwerte stark streuen, da sie oft unter unterschiedlichen experimentellen Bedingungen (z. B. Expositionsdauer) ermittelt wurden. Zum Beispiel beruht der hier verwendete chronische Schwellenwert für das Fungizid Fenpropimorph auf dem Ergebnis einer Langzeitstudie (94 Tage) mit Regenbogenforellen. Der daraus ermittelte NOEC ist etwa 10-fach niedriger als der einer 49-tägigen Studie mit derselben Fischart. Beide Werte wurden als zuverlässig eingestuft [19]. Für die Extrapolation von Labordaten und Modellorganismen auf Freilandbedingungen und weitere Arten wird meist ein Sicherheitsfaktor (AF) verwendet. Die Wahl des AF ist entscheidend für die Einschätzung des ökotoxikologischen Risikos von Einzelsubstanzen oder Ge-

mischen. Unsicherheiten sollen mit der Anwendung eines solchen Faktors vorsorglich berücksichtigt werden. Dem konventionellen Ansatz der Risikobewertung entsprechend kann ein AF von 10 verwendet werden, wenn Daten für die zu erwartende sensitivste trophische Ebene vorhanden sind, beispielsweise wenn für ein Herbizid Effektdaten für Pflanzen zur Verfügung stehen [10]. In der vorliegenden Studie lag der Fokus der Datenauswahl auf nur einer einzigen Organismengruppe, den Fischen, während andere trophische Ebenen nicht betrachtet wurden. Daher wurde auch hier ein AF von 10 verwendet. Unsicher ist, ob der für die vorliegende Studie gewählte Faktor von 10 ausreichend ist. Artempfindlichkeitsverteilungen für PSM zeigen beispielsweise, dass die Sensitivität unterschiedlicher Fischarten gegenüber PSM teilweise um mehr als einen Faktor 10 variiert [17]. In solchen Fällen würde das tatsächliche Risiko dieser PSM unterschätzt. In aquatischen Ökosystemen kann es ausserdem zu zeitlich variierenden und wiederholten Expositionen kommen [20, 21], während Laborversuche meist eine kontinuierliche Exposition simulieren. Ein und dieselbe Population kann jedoch unter natürlichen Bedingungen wiederholt exponiert sein, wobei eine vorhergehende Exposition die Reaktion auf weitere

Expositionen beeinflussen kann [20, 22]. Eine weitere Limitierung ist, dass die Risikobewertung meist auf apikalen Labortestdaten mit Endpunkten wie Letalität, Wachstum und Reproduktion beruht. Jedoch können weitere subletale Effekte mit weitreichenden Folgen schon bei viel geringeren Konzentrationen auftreten, was wiederum zu einer Unterschätzung des Risikos führt. Beispielsweise berichten *Sandahl et al.* [23] und *Baldwin et al.* [24], dass eine kurze und subletale PSM-Exposition ausreichen kann, um die Acetylcholinesterase-Aktivität und das Beutefangverhalten von Lachsen zu beeinträchtigen, was anschliessend das Wachstum der Fische und deren Grösse während der Wanderung verringerte und Folgen bis zur Populationsebene zeigte (modelliert). In natürlichen Gewässern wirken ausserdem diverse biotische (z. B. Krankheiten, Konkurrenz) und abiotische Stressoren (z. B. Temperaturstress) zusammen auf Fische ein. Wie solche multiplen Stressoren zusammenwirken, ist aufgrund der Komplexität solcher Studien bisher wenig erforscht.

Unsicherheiten entstehen auch durch die Wahl der gemessenen Substanzen und analytische Nachweisgrenzen, welche blinde Flecken in der Risikobewertung bewirken, wodurch die Risikobewertung zu konservativ ausfällt. So beinhalten die chemisch-analytischen Messdaten einige für Fische sehr toxische Substanzen, wie das Insektizid Chlorpyrifos (2012 nicht gemessen) und einige Pyrethroid-Insektizide (nur 2017 an einem Standort gemessen) teilweise nicht. Dies ist vor allem der sehr hohen Toxizität dieser Stoffe zuzuschreiben, da zur Überwachung der Grenzwerte sehr niedrige Detektionslimite (Pikogramm bis Nanogramm/Liter) erreicht werden müssen [25].

## ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNG

In den letzten Jahren wurde gezeigt, dass PSM in zum Teil hohen Konzentrationen in Schweizer Bächen vorkommen. Diese Studie untersuchte die Frage, ob gemessene PSM-Konzentrationen ein ökotoxikologisches Risiko für Fische darstellen. Die Ergebnisse zeigen, dass die in Schweizer Bächen gemessenen PSM ein Risiko für Fische darstellen. Für das ermittelte Risiko sind in vielen Fällen ausschliesslich Einzelstoffe verantwortlich.

Allerdings gibt es auch Fälle, in denen das Risiko durch die PSM-Mischungen zu Stande kam (April 2012 im Limpach SO und April 2015 im Weierbach BL). Ausgehend von analytischen Daten für PSM wurde in kleinen und mittelgrossen Schweizer Fliessgewässern im Jahr 2012 an zwei von fünf beprobten Standorten und in den Jahren 2015 und 2017 an jeweils einem von fünf Standorten ein chronisches Mischungsrisiko für Fische ermittelt. In allen drei Untersuchungsjahren war das chronische Risiko von PSM-Mischungen für Fische im Zeitraum von Mitte bis Ende April am höchsten. Im Jahr 2017 wurde zusätzlich an zwei von fünf untersuchten Standorten ein akutes Risiko aufgezeigt, das von dem Pyrethroid  $\lambda$ -Cyhalothrin (Chrümmlisbach BE) und dem Fungizid Carbendazim (Hoobach SH) dominiert wurde.

Wie stark einheimische Fische tatsächlich durch PSM beeinträchtigt sind, lässt sich aufgrund der vorhandenen Wissenslücken und der damit verbundenen Unsicherheiten nur begrenzt ermitteln. Vor dem Hintergrund der zentralen Bedeutung von Fischen in Ökosystemen, nicht zuletzt auch für den Menschen, erscheint es jedoch von grösster Dringlichkeit, die hier ermittelten Risiken genauer zu betrachten und wichtige Fragen bezüglich der verbleibenden Unsicherheiten in der Risikobewertung und der möglichen Wirkung von relevanten PSM auf Fische zu beantworten. Es wäre wichtig, zukünftig die Risikobewertung dahingehend zu verbessern, dass auch folgende Punkte berücksichtigt werden:

- Einbeziehung ökologisch relevanter sublethaler Endpunkte
- die unterschiedliche Sensitivität verschiedener Lebensstadien
- die Empfindlichkeit heimischer Fischarten
- das Zusammenwirken multipler Stressoren
- die Berücksichtigung realistischer Expositionsprofile für Fische

Dafür braucht es vor allem eine bessere Effektdatenlage für einheimische Fischarten und zusätzliches Monitoring von fischrelevanten PSM in deren natürlichen Habitaten.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] *Wittmer, I. et al. (2014): Über 100 Pestizide in Fliessgewässern – Programm NAWA SPEZ zeigt*

*die hohe Pestizidbelastung der Schweizer Fliessgewässer auf. Aqua & Gas 3/14: 32–43*

- [2] *Doppler, T. et al. (2017): Hohe Pflanzenschutzmittelbelastung in Schweizer Bächen. NAWA-SPEZ-Kampagne untersucht Bäche in Gebieten intensiver landwirtschaftlicher Nutzung. Aqua & Gas 4/17: 46–56*
- [3] *Spycher, S. et al. (2019): Anhaltend hohe PSM-Belastung in Bächen. NAWA SPEZ 2017: Kleine Gewässer in Gebieten mit intensiver Landwirtschaft verbreitet betroffen. Aqua & Gas 4/19: 14–25*
- [4] *Langer, M. et al. (2017): Hohe ökotoxikologische Risiken in Bächen: NAWA SPEZ untersucht Bäche in Gebieten mit intensiver landwirtschaftlicher Nutzung. Aqua & Gas 4/17: 58–68*
- [5] *Junghans, M. et al. (2019): Ökotoxikologische Untersuchungen: Risiko von PSM bestätigt. NAWA-SPEZ-Studie 2017 zeigt Beeinträchtigung von Gewässerorganismen. Aqua & Gas. 4/19: 26–34*
- [6] *Lundsgaard-Hansen, B. und Seehausen, O. (2016): Unterschätzte Vielfalt. FIBER Schweizerische Fischereiberatungsstelle, Newsletter 03-2016*
- [7] *Burkhardt-Holm, P. et al. (2005): Where Have All the Fish Gone? Environmental Science & Technology. 39*
- [8] *Eawag (2004): Dem Fischrückgang auf der Spur. Schlussbericht des Projektes Fischnetz «Netzwerk Fischrückgang Schweiz»*
- [9] *Kirchhofer, A. et al. (2007): Rote Liste der Fische und Rundmäuler der Schweiz Umwelt Vollzug. Bundesamt für Umwelt, Schweizer Zentrum für die Kartographie der Fauna, Bern*
- [10] *European Commission (2011): Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report – 2011 – 055 Guidance Document No. 27 Technical Guidance For Deriving Environmental Quality Standards*
- [11] *Moermond, C.T.A. et al. (2016) CRED: Criteria for reporting and evaluating ecotoxicity data. Environ Toxicol Chem 1297–1309. doi: 10.1002/etc.3259*
- [12] *Oekotoxzentrum Eawag-EPFL (2018): Referenzen für verwendete Toxizitätsdaten sind unter der Info-Adresse des Oekotoxzentrums zu finden: <https://www.oekotoxzentrum.ch>*
- [13] *Rösch, A. et al. (2019): Geringe Konzentrationen mit grosser Wirkung – Nachweis von Pyrethroid- und Organophosphat-Insektiziden in Schweizer Bächen. Aqua & Gas 11/19: S. 54*

## DANKSAGUNG

Wir danken herzlich *Bänz Lundsgaard-Hansen* und *Yael Schindler* (BAFU) für die gute Zusammenarbeit in diesem Projekt. Vielen Dank an *Irene Wittmer* und *Tobias Doppler* (beide VSA-Plattform «Wasserqualität») sowie *Simon Spycher* (Eawag) für die NAWA-SPEZ-Daten 2012, 2015 und 2017, *Andrea Rösch* (Eawag) und *Heinz Singer* (Eawag) für die Pyrethroid-Messdaten.

- [14] Wittmer, I. et al. (2014): Mikroverunreinigungen – Beurteilungskonzept für organische Spurenstoffe aus diffusen Einträgen. Studie im Auftrag des BAFU. Eawag, Dübendorf
- [15] Loewe, S.t.; Muischnek, H. (1926): Über Kombinationswirkungen. Naunyn-Schmiedeberg's Archives of Pharmacology. 114: 313–326
- [16] Junghans, M. et al. (2006): Application and validation of approaches for the predictive hazard assessment of realistic pesticide mixtures. *Aquatic Toxicology*. 76: 93–110
- [17] Schneeweiss, A. et al. (2019b): Ökotoxikologische Wirkungen Schweiz-relevanter Pflanzenschutzmittel auf Fische. *Aqua & Gas* 11/19: S. 82
- [18] BLW, B.f.L. (01.07.2017): Zurückgezogene Wirkstoffe aus Anhang 1 der PSMV
- [19] EFSA (2008): Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance fenpropi-morph. European Food Safety Authority
- [20] Reinert, K.H. et al. (2002): Effects analysis of time varying or repeated exposures in aquatic ecological risk assessment of agrochemicals. *Environmental Toxicology Chemistry: An International Journal*. 21: 1977–1992.
- [21] Wittmer, I. et al. (2010): Significance of urban and agricultural land use for biocide and pesticide dynamics in surface waters. *Water research*. 44: 2850–2862
- [22] Van Cong, N. et al. (2009): Effects of repeated exposure of diazinon on cholinesterase activity and growth in snakehead fish (*Channa striata*). *Ecotoxicology Environmental Safety*. 72: 699–703
- [23] Sandahl, J.F. et al. (2005): Comparative thresholds for acetylcholinesterase inhibition and behavioral impairment in coho salmon exposed to chlorpyrifos. *Environmental Toxicology Chemistry: An International Journal* 24: 136–145
- [24] Baldwin, D. h. et al. (2009): A fish of many scales: extrapolating sublethal pesticide exposures to the productivity of wild salmon populations. *Ecological Applications*. 19: 2004–2015
- [25] Werner, I.; Young, T. (2017): Pyrethroid insecticides – exposure and impacts in the aquatic environment. *Encyclopedia of the Anthropocene*

## > SUITE DU RÉSUMÉ

mélange a été identifié dans 2 sites d'étude sur 5, alors qu'en 2015 et en 2017, un site sur 5 présentait ce risque. Pour les poissons, durant les 3 années d'analyse, les mélanges de PPh étaient à l'origine d'un risque le plus important entre mi- et fin avril. Les PPh suivants ont contribué le plus au risque: les insecticides chlorpyrifos, chlorpyrifos-méthyl, diazinon, cyperméthrine et λ-cyhalothrine, les herbicides diuron, linuron, S-métolachlore et pendiméthaline et les fongicides azoxystrobine, carbendazime, epoxiconazole, fenpropimorphe, fluazinam, fluopyram, flusilazole, pyraclostrobine et spiroxamine.

**membratec.ch**  
la pureté de l'eau



3960 Sierre

• Wasseraufbereitung

• 027 456 86 30