

Zeitschrift: Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft Schaffhausen

Herausgeber: Naturforschende Gesellschaft Schaffhausen

Band: 47 (2003)

Artikel: Rückstände von Pestiziden in Oberflächen- und Grundwasser

Autor: Oechslin, Rahel / Lengweiler, Peter / Seiler, Kurt

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-585526>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 08.02.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Rückstände von Pestiziden in Oberflächen- und Grundwasser

von

Rahel Oechslin, Peter Lengweiler, Kurt Seiler

und

**Christian Götz, Luciana Gomides Freitas, Heinz Singer,
Stefan Müller**

Zusammenfassung: Atrazin ist ein Herbizid, das den meisten wohl bekannt ist. Es gehört zu einer Gruppe von Pestiziden, die analytisch schon seit längerem einfach zugänglich ist. Aus diesem Grund ist über das Vorkommen und Verhalten dieser Verbindungen in der Umwelt eine gute Wissensbasis vorhanden. Daneben werden aber viele weitere Pestizide eingesetzt, die bisher analytisch nur sehr schwer zugänglich waren. Seit kurzem steht nun eine neue Technologie zur Verfügung (LC/MS/MS-Technik), mit der diese Lücke gefüllt werden kann. Das Amt für Lebensmittelkontrolle hat sich in Zusammenarbeit mit der EAWAG in die neue Technologie eingearbeitet. Erste Analyseergebnisse von Grund- und Trinkwasser liegen nun vor und werden in dieser Arbeit erstmals ausführlich vorgestellt.

1 Einsatz von Pflanzenschutzmitteln

In der Schweiz werden jährlich ca. 1600 Tonnen Pestizide (Herbizide, Insektizide, Fungizide etc.) an die Landwirtschaft verkauft und eingesetzt (BFS 2002). Die landwirtschaftliche Nutzfläche kann in verschiedene Bereiche mit sehr unterschiedlichem Pestizideinsatz unterteilt werden. Den grössten Anteil machen die offenen Ackerbauflächen, das Rebland und die Obstkulturen aus. Unter offener Ackerbaufläche werden alle auf Äckern angebauten Kulturen wie Getreide, Mais oder Kartoffeln zusammengefasst. Flächenmässig sind auch Dauergrünflächen und Kunstwiesen von Bedeutung, wobei auf diese jedoch viel geringere Mengen an

Pestiziden ausgebracht werden. Aber auch ausserhalb der Landwirtschaft werden identische Wirkstoffe eingesetzt, wie zum Beispiel in Hausgärten zur Unkrautbekämpfung, als Algizide in Aussenfarben oder zum Schutz von Flachdachabdeckungen (GERECKE et al. 2001). Leider bestehen sowohl für die in der Landwirtschaft als auch für alle anderweitig eingesetzten Pestizide kaum detaillierte Zusammenstellungen bezüglich der Wirkstoffe, der Wirkstoffmengen und der Einsatzorte.

Verkaufszahlen zeigen, dass der Einsatz von Pflanzenschutzmitteln (Pestiziden) in den vergangenen Jahren in der Schweiz stetig zurückgegangen ist; sicherlich weil in der Landwirtschaft die indirekten und die biologischen Pflanzenschutzmassnahmen gezielt gefördert wurden. Dieser Rückgang ist aber auch bedingt durch den Einsatz von neuen Substanzen mit besserer Wirksamkeit und Selektivität.

Eine Reduktion der Umweltbelastung durch Pflanzenschutzmittel kann nur durch Verminderung der Einsatzmenge erreicht werden. Weitere Steuerungsmöglichkeiten sind eine Ausbildung der Anwender, verbesserte Spritztechnik, das Zulassungsverfahren von Pflanzenschutzmitteln und die Vorschriften im Rahmen des ökologischen Leistungsnachweises (z. B. Verbot oder Einschränkung von gewissen Applikationen, Pufferstreifen entlang von Gewässern).

Erst durch den Einsatz von Herbiziden wurde die Intensivierung des Pflanzenbaus überhaupt ermöglicht und somit auch die Verbreitung von wichtigen Kulturpflanzen wie Mais, Reis, Sojabohnen und Weizen gefördert. Es sind gerade solche «Pflanzenschutzmittel-intensive» Kulturen, die heute auch die grössten Anwendungsgebiete für Herbizide darstellen (SYNGENTA 2003). Solange Pflanzenschutzmittel angewendet werden, sind auch Spuren davon in der Umwelt nachweisbar.

2 Wirkung von Pflanzenschutzmitteln

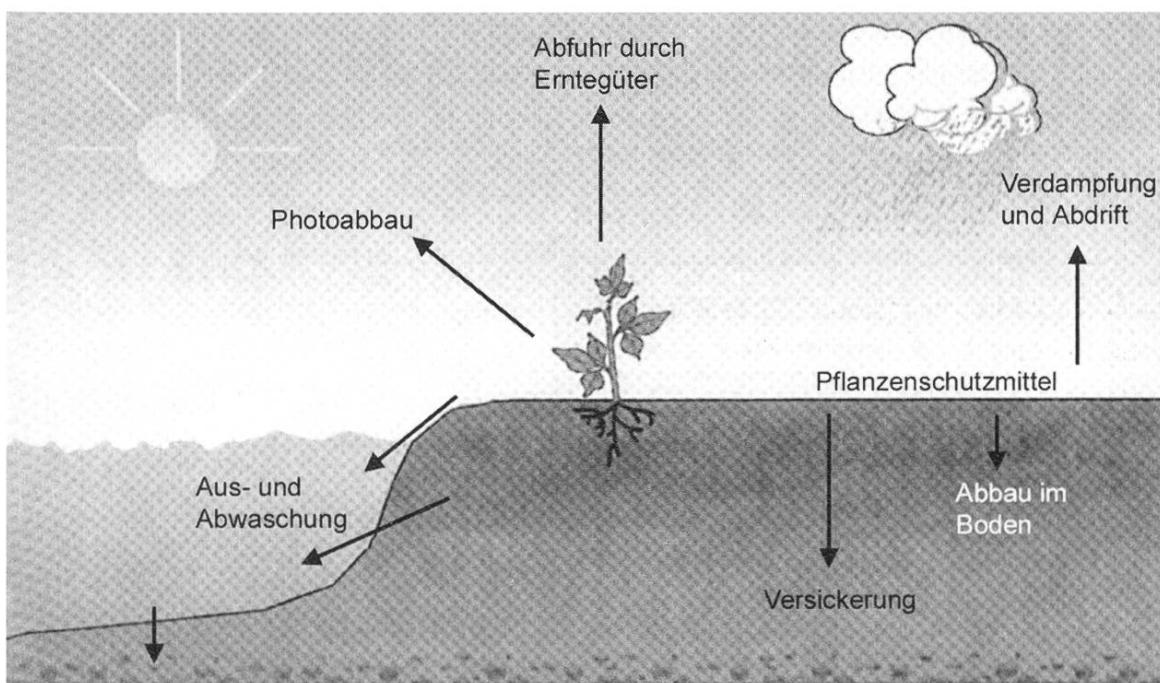
Nach ihrer Wirkung lassen sich die Pflanzenschutzmittel in verschiedene Gruppen einteilen. Jede Gruppe kann nach verschiedenen Kriterien wie Anwendungsgebiet, Art der Wirkung, Substanzklasse usw. weiter unterteilt werden. Bei Herbiziden ist eine Wirkung, welche die Kulturpflanze nicht schädigt, aber möglichst «selektiv» die Unkräuter bekämpft, erwünscht. Selektive Herbizide bilden eine breite Palette aus verschiedenen chemischen Klassen mit unterschiedlichen Wirkungsweisen.

3 Pflanzenschutzmittel in der Umwelt

Um die Verteilungsmechanismen von Pflanzenschutzmitteln in der Umwelt zu verstehen, werden Abschätzungen über den Eintrag in die verschiedenen Kompartimente (wohin?) und das Verhalten der Substanzen in den entsprechenden Kompartimenten (wo?) vorgenommen. Abschätzungen erfolgen mit Hilfe einer Kombination von Feldmessung und Modellsimulation. So können Eintragungswege von Pflanzenschutzmitteln identifiziert und definiert werden (MÜLLER 1997).

Eine Verminderung der auf ein bestimmtes Areal aufgebrachten Menge Pflanzenschutzmittel erfolgt durch Abfuhr von Erntegütern, durch biologischen, chemischen und photochemischen Abbau sowie durch Verdampfung, Erosion und Versickerung, wie schematisch in Grafik 1 gezeigt wird. Bei detaillierteren Betrachtungen der Verweilzeit eines Stoffes im Boden müssen jedoch unzählige weitere Parameter wie Bodenbeschaffenheit Ausbringungsmethoden, Bodenbearbeitung, Abbauverhalten, Sorption und Desorption an losen Bodenbestandteilen usw. miteinbezogen werden (HAIDER & SCHÄFFER 2000).

Aus den Einsatzgebieten gelangt ein Teil der Pflanzenschutzmittel in Flüsse und Seen. Vor allem bei den Herbiziden überschreiten die gemessenen Konzentrationen zu bestimmten Jahreszeiten die Qualitätsanforderungen an oberirdische Gewässer. Rückstände von Pestiziden werden



Grafik 1: Schematische Darstellung des Verhaltens und der Verteilung von Pflanzenschutzmitteln im Boden, der Atmosphäre und Gewässern

in Fliessgewässern hauptsächlich während der Anwendungsperiode gefunden. Untersuchungen haben zudem gezeigt, dass vor allem nach starken Regenfällen hohe Frachten und Konzentrationen in Gewässern auftreten. Ein nicht unerheblicher Teil Pflanzenschutzmittel wird über unsachgemässen Umgang mit Pestiziden und Gerätschaften eingetragen. Aus dem Siedlungsraum sind zusätzliche Einträge von Pflanzenschutzmitteln durch Auswaschung aus Baumaterialien zu berücksichtigen (GERECKE et al. 2001).

Die zunehmende Wahrnehmung der Pestizid-Problematik hat sich auch in der Gewässerschutzverordnung (GSchV, SR 814.201) niedergeschlagen: in der GSchV vom 28. Oktober 1998 wurde für Oberflächengewässer festgelegt, dass die Konzentration eines Einzelstoffes 0.1 µg/l nicht übersteigen darf.

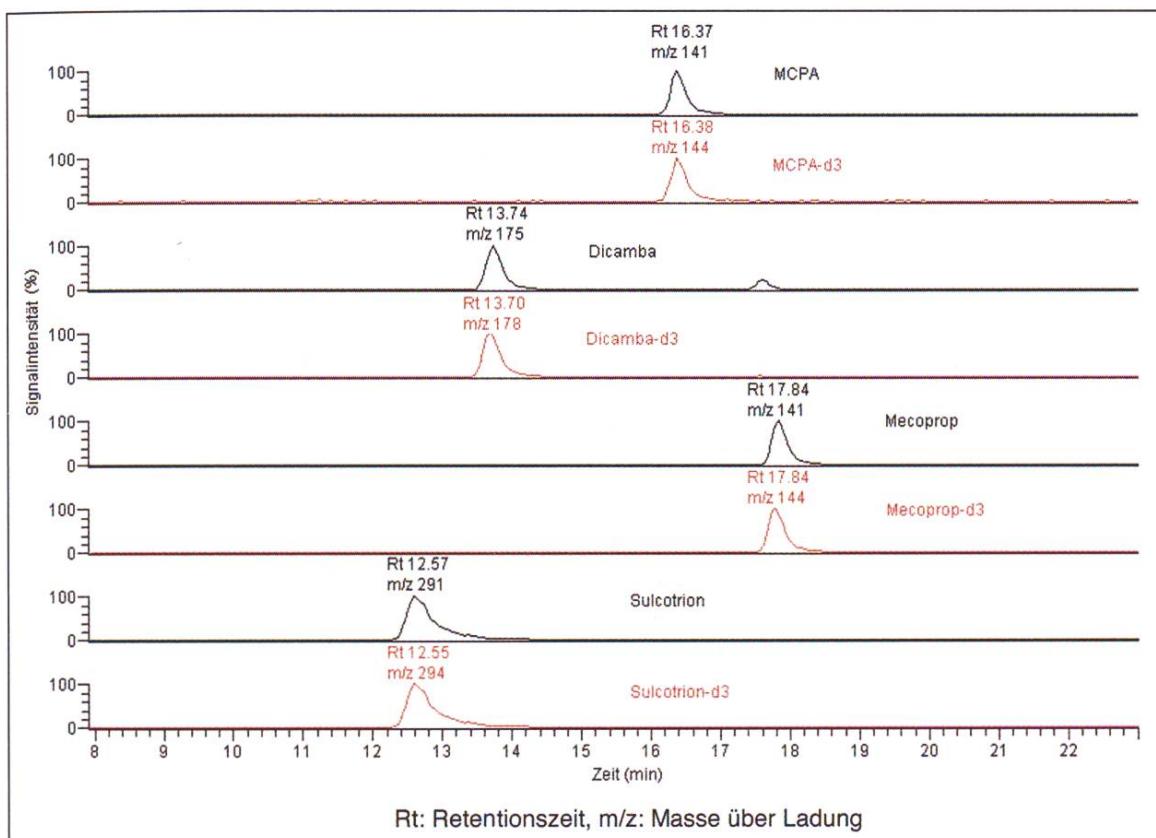
Mit der Revision der Lebensmittelgesetzgebung im Frühling 2002 wurde der steigenden Bedeutung von Abbauprodukten Rechnung getragen, indem neu alle, nicht nur die gesundheitsrelevanten Abbauprodukte in den Toleranzwert von 0.1 µg/kg aufgenommen wurden (Fremd- und Inhaltsstoffverordnung, SR 817.021.23).

4 Neue Entwicklungen im Bereich der Pflanzenschutzmittel

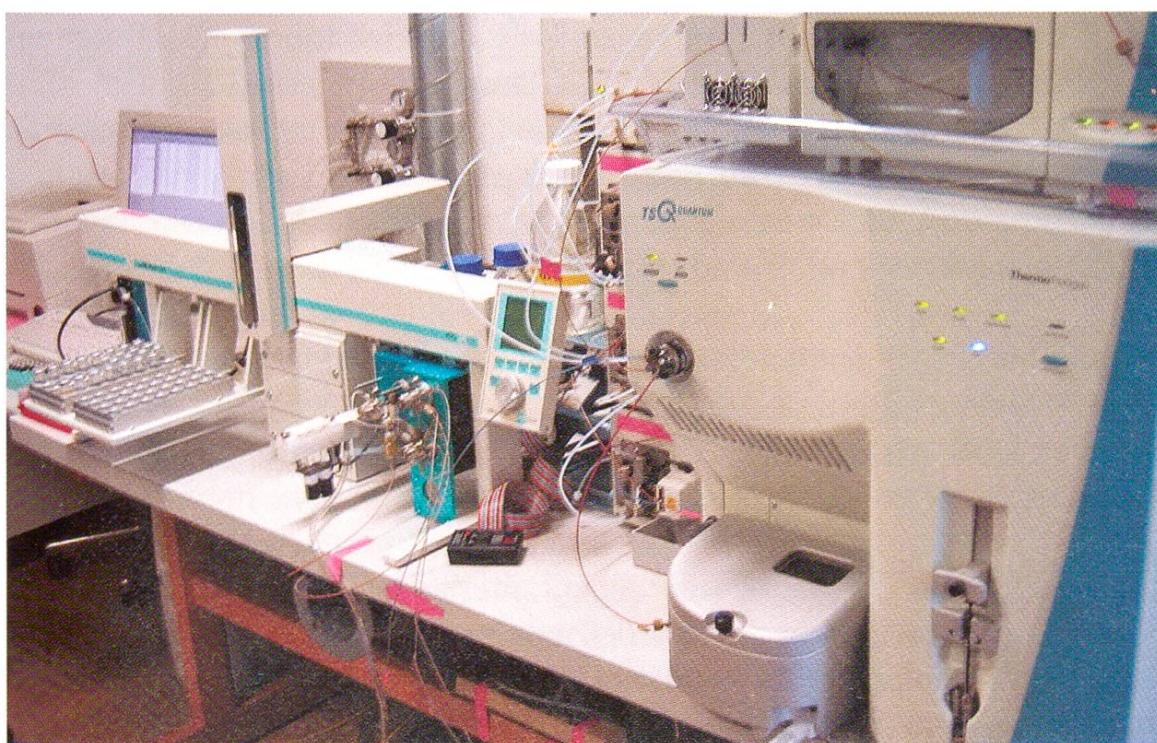
In den letzten Jahren sind ständig neue Pestizide entwickelt worden. Vor allem bei den Insektiziden wurden die sehr widerstandsfähigen und unpolaren hochchlorierten Substanzklassen durch besser wasserlösliche und leichter abbaubare Substanzen ersetzt. Die Gruppe der neueren Pflanzenschutzmittel ist mit den gängigen gaschromatographischen Analysemethoden nicht direkt erfassbar. Zu diesen Verbindungen gehören Pestizide aus den Gruppen der Karbonsäuren, Triketonen und Sulfonylharnstoffen. Feldmessungen zum Vorkommen und zum Verhalten in den verschiedenen Kompartimenten dieser Verbindungen erst spärlich bis gar nicht verfügbar.

5 Pflanzenschutzmittelanalytik mittels LC-MS/MS

In den letzten Jahren hat eine Weiterentwicklung von LC-MS (Flüssigchromatographie mit massenspektrometrischer Detektion) gekoppelten Geräten stattgefunden. Damit wurde das Fundament gelegt, um die erwähnte Wissenslücke im Bereich der Pestizide zu schliessen. Der Prozess W&L der EAWAG Dübendorf und die Abteilung Lebensmittelüberwachung des ALU Schaffhausen haben sich im Jahre 2001 entschieden, dieses neue und sehr empfindliche Werkzeug gemeinsam zu nutzen. Die



Grafik 2: Beispielchromatogramm eines Standardgemisches im ESI-Modus

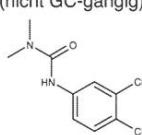
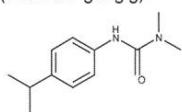
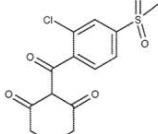


Grafik 3: Bild der verwendeten LC-MS/MS-Apparatur mit Autosampler, Pumpe, Säulenofen und MS/MS-Detektor

Tabelle 1: Substanzklasse, Beispiel und Struktur der untersuchten Pestizide

Substanzklasse	Wirkungsmechanismus	Substanz mit Struktur	Einsatz, Applikationsperiode
Acetamide	Unklar, mehrere Wirkungsorte vermutet	Dimethenamid (GC-gängig, Metaboliten jedoch nicht) 	Mais, Ackerbohnen, Sonnenblumen April bis Ende Juni
		Metolachor (GC-gängig, Metaboliten jedoch nicht) 	Mais, Futterrüben, Zuckerrüben, diverse April bis Ende Juni
Amide	Unterbrechung der Photosynthese durch Blockade des Elektronen-transfers im Photosystem II	Tebutam (GC-gängig) 	Raps September
Benzoesäuren	Herbizid mit hormonaler Wirkung Auxin-artige Wirkung	Dicamba (nicht GC-gängig) 	Getreide, Wiesen und Weiden, Sport- und Zierrasen
Organophosphat	Insektizid	Diazinon (GC-gängig) 	Obstkulturen, Gemüse, Gartenbau, Gehölze (ausser Forst) März bis Juni
Phenoxyäuren	Herbizide mit hormonaler Wirkung Auxin-artige Wirkung (R-Stereoisomere)	MCPA (nicht GC-gängig) 	Getreide, Kartoffeln, Wiesen, Weiden Mitte März bis Ende April
		Mecoprop (nicht GC-gängig) 	Getreide, Obstkulturen, Wiesen, Weiden, Zier- und Sportrasen, wurzelfeste Flachdachabdeckungen Mitte März bis Ende April
Triazin	Unterbrechung der Photosynthese durch Blockade des Elektronen-transfers im Photosystem II	Atrazin (GC-gängig, gilt auch für Abbauprodukt) 	Mais Mitte Mai bis Ende Juni

Fortsetzung nächste Seite

Substanzklasse	Wirkungsmechanismus	Substanz mit Struktur	Einsatz, Applikationsperiode
Phenylharnstoffe	Unterbrechung der Photosynthese durch Blockade des Elektronentransfers im Photosystem II Abbau zu Anilin-Derivaten im Boden	Diuron (nicht GC-gängig) 	Spargeln, Obstkulturen, Weinbau, forstliche Pflanzen-gärten, Dispersionsfarben und Putze Ende April bis Ende Mai
		Isoproturon (nicht GC-gängig) 	Getreide Mitte März bis Ende April
Triketon	Inhibition eines Enzyms, das für die Synthese von Carotinoiden gebraucht wird.	Sulcotrion (nicht GC-gängig) 	Mais Mitte Mai bis Ende Juni

Als nicht GC-gängig sind diejenigen Substanzen bezeichnet, welche schwer oder nur mittels Derivatisierung gaschromatografisch analysiert werden können.

Entwicklung einer entsprechenden LC-MS/MS-Analysemethode für Wasserproben erfolgte durch den Prozess W&L der EAWAG. Es wurden Verbindungen aus den Substanzklassen der Triazine, Acetamide, Phenylharnstoffe, Organophosphate, Phenoxyäuren, Benzoëäuren und Triketone (siehe Tabelle 1) ausgewählt. Zusätzlich wurden auch bekannte Abbauprodukte der ausgewählten Verbindungen, welche zum Teil ganz andere chemische Eigenschaften aufweisen als deren Ausgangssubstanzen, berücksichtigt. Dies ist um so wichtiger, weil solche Abbauprodukte oft sehr polar und daher mit den herkömmlichen Analyseverfahren schlecht erfassbar sind.

Die neu entwickelte Methode erlaubt die simultane Bestimmung von neutralen und sauren Pestiziden im tiefen ng/l-Bereich (FREITAS et al. submitted 2003). Die analysierten Pestizide wurden mit einem isotopenmarkierten internen Standard oder mit einem dem Analyten strukturell sehr ähnlichen internen Standard quantifiziert (Grafik 2).

Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen lagen je nach Substanz zwischen 1 und 30 ng/l, die Wiederfindungsraten im erwarteten Bereich zwischen 80% und 120%. Da für Sulcotrion kein deuterierter interner Standard vorhanden war, wurde für diese Substanz im Vergleich zu den anderen Substanzen eine etwas grössere Standardabweichung erhalten.

6 Rückstände von Pflanzenschutzmitteln in Oberflächengewässern

Messungen von Oberflächengewässern zeigen, dass während der Hauptapplikationsperiode verschiedene Pflanzenschutzmittel nachgewiesen werden können. Die gefundenen Pflanzenschutzmittel sind abhängig von der Nutzung des landwirtschaftlichen Einzugsgebietes (GÖTZ et al. 2003; KANTON AARGAU 2002; GÖTZ 2002; IAWR 1999).

In Oberflächengewässern können relativ klare Voraussagen zum Vorkommen von Pflanzenschutzmitteln gemacht werden. Die in der Landwirtschaft eingesetzten Pestizide werden spezifisch auf bestimmten Kulturen und zu gewissen Perioden ausgebracht. Dies erlaubt Abschätzungen bezüglich des Vorkommens von Pestiziden in Gewässern.

Solche Voraussagen sind für Grundwasser kaum möglich. Neben den für Oberflächenwasser relevanten Faktoren müssen zusätzlich die Bodenpassage und andere Eintragungswege berücksichtigt werden.

7 Rückstände von Pflanzenschutzmitteln im Grundwasser

Im Sommer 2002 wurden durch unser Amt insgesamt 40 Grundwasserproben in den Kantonen AR, AI, GL und SH erhoben und mit der neuen Methode analysiert. Erfreulicherweise konnte in keiner einzigen Probe ein Pestizid der neueren Generation oder eines der entsprechenden Abbauprodukte nachgewiesen werden.

In 21 der untersuchten 40 Proben (entsprechend 53%) war Atrazin oder dessen Abbauprodukt Desethylatrazin nachweisbar.

Das nahezu ubiquitäre Auftreten der Triazine war jedoch von früheren Messungen her bereits bekannt und soll an dieser Stelle nicht vertieft diskutiert werden. Toleranzwertüberschreitungen mussten lediglich in Einzelfällen festgestellt werden.

In einer Probe wurden Spuren des Insektizides Diazinon gefunden. Zwei Proben, welche Atrazinwerte in der Höhe des Toleranzwertes aufwiesen, enthielten gleichzeitig Rückstände von Diuron, in einem Fall Spuren und im anderen Fall 0.1 g/kg. Atrazin und Diuron werden in der Landwirtschaft nicht für die gleichen Kulturen eingesetzt und somit scheint ein Zusammenhang zwischen den Rückständen eher unwahrscheinlich. Beide Proben stammen jedoch aus Grundwassergewässern in der Nähe von Bahnanlagen. Die Anwendung von Diuron auf Plätzen und Wegen ist aber seit 1992 verboten.

Weitere Untersuchungen (HEBERLE et al. 2000; BUCHELI et al. 1997; UMWELT AARGAU 2001) von Grundwasser zeigen etwa das gleiche Bild: ein beinahe ubiquitäres Vorkommen von Atrazin und dessen Abbaupro-

dukt im Spurenbereich. Auffallend ist jedoch, dass häufig eingesetzte Pflanzenschutzmittel wie Isoproturon, Glyphosate und dessen Abbauprodukt bisher noch nie gefunden worden sind.

Resultate von Grundwasseruntersuchungen aus den USA (New York State) bestätigen, dass es wichtig ist, Metaboliten in die Analytik einzubeziehen. In verschiedenen Proben wurden grössere Konzentrationen der Metaboliten von Metolachlor, ESA und OXA, gefunden. Die Mengen dieser Metabolite lagen deutlich über der Konzentration der Ausgangsstoffe (SHERIDAN 2002). Im Rahmen dieser ersten Untersuchungsreihe konnten wir keine Metaboliten nachweisen.

8 Ausblick

Auch wenn in den letzten Jahren die verwendete Menge Pflanzenschutzmittel kontinuierlich zurückgegangen ist, lässt sich daraus noch keine Abnahme des Umweltrisikos ableiten. Aufgrund der nach wie vor unvollständigen Kenntnisse sind abschliessende Aussagen über die Wirkung der Rückstände von Pflanzenschutzmitteln auf die Gesundheit des Menschen beziehungsweise auf die Gewässerökologie nicht möglich. Das Risiko liegt vermutlich nicht so sehr in der Giftigkeit eines einzelnen Wirkstoffes als vielmehr in der unbekannten und komplexen gleichzeitigen Wirkung von kleinen Mengen vieler verschiedener Wirkstoffe. Im Jahr 2003 werden in der EU 320 Wirkstoffe, die in Pflanzenschutzmitteln Verwendung finden, vom Markt genommen. Dies entspricht 60% aller Pflanzenschutzmittel. Es sind jedoch befristet Ausnahmeregelungen für einzelne Produkte bis 2008 vorgesehen (EU 2002).

Mit diesen Untersuchungen wurden in den Kantonen AR, AI, GL und SH erstmals Umweltproben auf neuere Pestizide untersucht. Trotz der erfreulichen Resultate kann das Thema noch nicht ad acta gelegt werden. In Oberflächengewässern sind saure Herbizidabbauprodukte und Rückstände von Sulcotrion aus der Gruppe der Triketone regelmässig nachweisbar. Allfällige Auswirkungen auf das Grundwasser sind auch weiterhin im Auge zu behalten.

Die neu entwickelte Methode soll mit weiteren, bisher nicht bestimmmbaren Pflanzenbehandlungsmitteln wie zum Beispiel Mesotrion und mit weiteren Abbauprodukten ausgebaut werden.

9 Dank

Die Arbeit ist im Rahmen eines gemeinsamen Projektes der Gruppe Prozess W&L der EAWAG und der Abteilung Lebensmittelüberwachung des ALU Schaffhausen entstanden.

Ein spezieller Dank geht an Dr. Roger Biedermann, der die Zusammenarbeit mit der EAWAG unterstützt hat.

10 Literatur

BFS (Bundesamt für Statistik 2002): Umwelt Schweiz, Statistiken und Analysen.

BUCHELI, T. D., F. C. GRÜEBLER, S. R. MÜLLER & R. P. SCHWARZENBACH (1997): Simultaneous determination of neutral and acidic pesticides in natural waters at the low nanogram per liter level. *Analytical Chemistry* 69(8), 1569–1578

EU (2002): 320 Pestizide werden im Juli 2003 vom Markt genommen (http://www.eropa.eu.int/comm/dgs/health_consumer/library/press/press255_en.pdf).

FREITAS GOMIDES, L., C. W. GOTZ, M. RUFF, H. P. SINGER & S. R. MÜLLER (Submitted 2003): Analytical method development for the trace level analysis of pesticides and metabolites at the ng/l level in surface waters using liquid chromatography – tandem mass spectrometry. Submitted to the *Journal of Chromatography A*.

GERECKE, A. C., S. R. MÜLLER, H. P. SINGER, M. SCHÄRER, R. SCHWARZENBACH, M. SÄGESER, U. OCHSENBEIN & G. POPOW (2001): Pestizide in Oberflächengewässern. *GWA* 3, 173–181

GÖTZ, C. (2002): Simultane Bestimmung von neutralen und sauren Pestiziden und deren Metaboliten in wässrigen Umweltproben im tiefen ng/L-Bereich mittels SPE-LC-ESI-MS/MS. Diplomarbeit EAWAG, Prozess W&L.

GÖTZ, C., N. CHÈVRE & S. MÜLLER (2003): Emme, Necker, Liechtensteiner Binnenkanal, Venoge: Gebietscharakterisierung, Pestizidmessungen, Toxizitätsabschätzung. Projekt «Netzwerk Fischrückgang Schweiz», EAWAG.

HAIDER, K., & A. SCHÄFFER (2000): Umwandlung und Abbau von Pflanzenschutzmitteln in Böden. Enke im Georg Thieme Verlag, Stuttgart.

HEBERLE, S. A., D. S. AGA, R. HANY, & S. R. MÜLLER (2000): Simultaneous quantification of acetanilide herbicides and their oxanilic and sulfonic acid metabolites in natural waters. *Analytical Chemistry* 72(4), 840–845

IAWR (Internationale Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet) (1999): Rheinbericht 1996–1998

KANTON AARGAU (2001): Untersuchung von Herbiziden in aargauischen Trinkwasserfassungen. Umwelt Aargau, Sondernummer 10.

KANTON AARGAU (2002): Pestizide in Fliessgewässern. Bericht der Abteilung für Umwelt und der Abteilung Landwirtschaft.

MÜLLER, S. R. (1997): Quantifying the dynamics of pesticides in natural waters. Chimia 51, 753–755

SHERIDAN, R. S. (2002): The analysis of over 110 pesticides in drinking water using SPE, GC/MS/MS and LCMS/MS. Vortrag 4th European Pesticide Residues Workshop in Rom.

SYNGENTA (2003): Internetseite Syngenta (<http://www.syngenta.com>).

Adresse der Autoren:

Rahel Oechslin, Peter Lengweiler, Kurt Seiler

Amt für Lebensmittelkontrolle der Kantone AR, AI, GL und SH

Amt für Lebensmittelkontrolle und Umweltschutz des Kantons SH

Mühlentalstrasse 184

Postfach

CH-8201 Schaffhausen

Christian Götz, Luciana Gomides Freitas, Heinz Singer, Stefan Müller
EAWAG

Prozess W+L, Wasser und Landwirtschaft

Ueberlandstrasse 133

CH-8600 Dübendorf

