Zeitschrift: Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchungen und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 96 (2005)

Heft: 2

Artikel: Herbizide und Dichlorbenzamid in Grund- und Quellwasser im Kanton St. Gallen

Autor: Droz, Christian / Kölbener, Pius / Hunziker, Hansrudolf

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-981942

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: 14.07.2025

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

Herbizide und Dichlorbenzamid in Grund- und Quellwasser im Kanton St. Gallen

Christian Droz, Kantonales Amt für Lebensmittelkontrolle (KAL) St. Gallen
Pius Kölbener, Kantonales Amt für Lebensmittelkontrolle (KAL) St. Gallen
Hansrudolf Hunziker, Kantonales Amt für Lebensmittelkontrolle (KAL) St. Gallen

Eingegangen am 25. Oktober 2004, angenommen am 17. Februar 2005

Einleitung

Jedes Jahr werden in der Schweiz über 1500 Tonnen Pestizide abgesetzt (1) und so an die Umwelt abgegeben. Eingesetzt werden Fungizide, Insektizide und Herbizide, wobei vor allem Spuren von Herbiziden und deren Metaboliten in verschiedenen Grundwasservorkommen nachgewiesen werden können.

Das wohl am besten untersuchte Herbizid in Schweizer Grund- und Trinkwässern in den letzten zwanzig Jahren ist Atrazin (2) mit seinen Abbauprodukten Desisopropylatrazin und Desethylatrazin.

Zahlreiche amtliche Untersuchungen zeigen – dass durch die in früheren Jahren intensive Anwendung von Atrazin auf Bahntrassees – der in der Fremd- und Inhaltsstoffverordnung FIV (3) festgelegte Toleranzwert von 0,1 µg/l in vielen Grundwasserfassungen zum Teil massiv überschritten wurde.

Seit dem Anwendungsverbot bei den Bahnen 1988 (4) und dem stark eingeschränkten Einsatz in der Landwirtschaft (Atrazin ist nur noch im Maisanbau bewilligt) ist die Verunreinigung mit Atrazin im Grundwasser sehr stark zurückgegangen; der Toleranzwert kann heute bei einem Grossteil der Grundwasserfassungen eingehalten werden.

Zur Überwachung der Grundwasserqualität im Kanton St. Gallen werden in enger Zusammenarbeit mit verschiedenen Amtsstellen periodisch Grund- und Quellwasserproben entnommen und unter anderem auf Herbizide analysiert. Zu den Untersuchungsparametern gehören Atrazin, Desisopropylatrazin, Desethylatrazin, Simazin, Terbutylazin, Diuron und Isoproturon.

Bei einer Herbizid-Untersuchungskampagne wurde bei einer gaschromatographischen Analyse ein intensives Signal festgestellt, das sich bei einer genaueren mas-

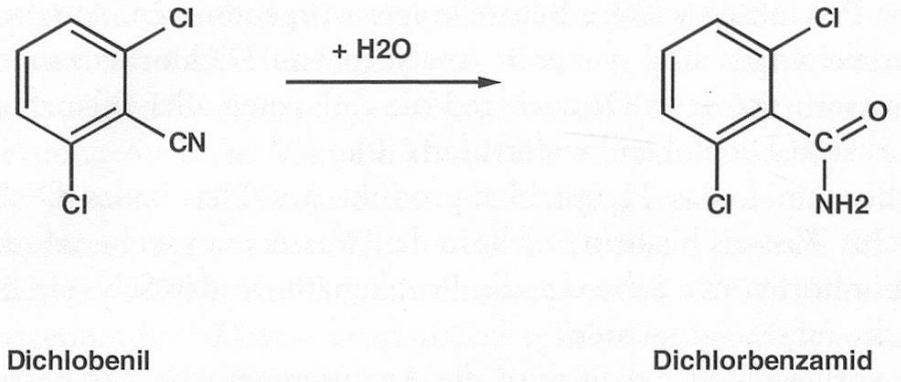

Abbildung 1 **Schematische Darstellung der Entstehung von Dichlorbenzamid aus dem Herbizid Dichlobenil**

senspektrometrischen Auswertung als Dichlorbenzamid (Abbildung 1) herausstellte.

Aus der Literatur (5) geht hervor, dass Dichlorbenzamid ein Abbauprodukt der Herbizide Dichlobenil und Chlorthiamid ist, wobei gemäss Pflanzenschutzmittelverzeichnis 2003 (6) in der Schweiz nur Produkte mit dem Wirkstoff Dichlobenil bewilligt und erhältlich sind. Dies sind derzeit Benil G, Blackengranulat, Dichlobenil-Granulat, Sprion G, Casoron und Deserpan.

Als Ursache für die vorgefundene Dichlorbenzamid-Belastung scheint der Einsatz dieser dichlobenilhaltigen Pflanzenschutzmittel in Gebieten mit Reben-, Kernobst-, Beerenobst- und Zierpflanzenanbau sowie in Haus- und Kleingärten verantwortlich zu sein. Auch wird es auf Wegen, Plätzen und Nichtkulturland sowie auf Wiesen und Weiden gegen den Ampfer eingesetzt (5).

Erste Hinweise über das Vorkommen von Dichlorbenzamid in Grund- und Trinkwasser wurden in Deutschland der LfP Stuttgart (Landesanstalt für Pflanzenschutz, Stuttgart) im Jahre 1994 mitgeteilt. Die LfP Stuttgart konnte im gleichen Jahr das Vorkommen von Dichlorbenzamid in der Grössenordnung von 0,2–0,4 µg/l bestätigen (5).

Gleichzeitig überprüfte die LfP Stuttgart das Versickerungsverhalten von Dichlorbenzamid. Die Ergebnisse der Modellversuche belegen eine hohe Mobilität des Metaboliten in Böden was zu einer persistenten Grundwasserkontamination führt. Dichlorbenzamid ist gemäss den durchgeführten Versuchen in Böden mobiler als die hauptsächlich das Grundwasser gefährdenden Stoffe Atrazin und Desethylatrazin (5).

In der Folge war die Bestimmung von Dichlorbenzamid in Grund- und Trinkwasser in Deutschland Teil der Untersuchungsprogramme der Kontrolllaboratorien (7).

Aufgrund verschiedener Berichte und Pressestimmen in Deutschland im Jahre 2001 (8) wurde durch die Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft (BBA) für den Wirkstoff Dichlobenil das Ruhen der Zulassung bis Ende April 2002

angeordnet (9). In der Zwischenzeit wurden bezüglich der Anwendung von dichlobenilhaltigen Produkten weitere Beurteilungen vorgenommen. Aufgrund verschiedener Untersuchungen und weiteren Analysen von Dichlorbenzamid in Grund- und Trinkwässern wurde in Deutschland die Zulassung aller Pflanzenschutzmittel mit dem Wirkstoff Dichlobenil widerrufen (10).

Dichlorbenzamid, das Hauptabbauprodukt des Herbizides Dichlobenil, erscheint unseres Wissens bis heute nicht in den Wasseranalysenberichten der Untersuchungslaboratorien der Schweiz; die Problematik in der Schweiz konnte somit noch gar nicht aufgezeigt werden.

Mit der vorliegenden Arbeit wird die Analysenmethode zur Bestimmung von Dichlorbenzamid in Wasser beschrieben und die Resultate von 69 untersuchten Grund- und Quellwasserstellen im Kanton St. Gallen werden vorgestellt und diskutiert.

Experimentelles

Dichlorbenzamid lässt sich gleichzeitig mit den Triazinen über eine Umkehrfestphasen-Kartusche anreichern und das eingeengte Ethylacetat-Eluat mittels GC-MS bestimmen. Die Probenahme erfolgte durch das Trinkwasserinspektorat des KAL St. Gallen. Pro Probenahmestelle wurden je zwei Ein-Liter-Glasflaschen abgefüllt.

Bei den Probenahmestellen handelt es sich um 36 Grundwasserfassungen und 33 Quellwasserfassungen.

Die verwendete Methode zur Bestimmung der Triazine mittels Anreicherung über Festphasen folgt im Wesentlichen der in der Literatur beschriebenen Methode von *Van Hoof et al.* (11).

Geräte:

(a) Gaschromatograph-Massenspektrometer: Trace GC-Polaris Q (Thermo) mit PAL Autosampler
(b) SPE-Manifold (Supelco)
(c) Pierce Reacti-Therm, Heizblock (Socochim)
(d) SPE Kartuschen, Lichrolut EN 200 mg (Merck, Nr. 1.19870.0001)

Chemikalien:

(e) Essigester zur Rückstandsanalyse (Baker)
(f) Cyclohexan zur Rückstandsanalyse (Baker)
(g) Methanol zur Rückstandsanalyse (Baker)
(h) Ethanol zur Rückstandsanalyse (Baker)
(i) Wasser, deionisiert (Millipore)
(j) 2,6-Dichlorbenzamid (Riedel de Haen, Nr. 36605)
(k) Dichlorbenzamid-Kalibrationslösung; Herstellung von Verdünnungen der Standardlösungen, entsprechend dem Bereich von 50 bis 200 ng/l in Ethylacetat
(l) Dichlorbenzamid-Spike-Lösung in Ethanol; die Spike-Lösung mit Wasser so verdünnen, dass eine Zugabe von 50–100 µl zu einem Liter Wasser einer Konzentration von ca. 50 ng Dichlorbenzamid pro Liter Wasser entspricht

Festphasenextraktion:

Die Festphasenkartuschen (d) werden mit 3 ml Ethylacetat, 2×3 ml Methanol und anschliessend mit 4×3 ml deionisiertem Wasser gespült. Die Kartuschen dürfen nicht trockenlaufen. Mit einem Durchfluss von ca. 10 ml/Minute wird ein Liter Wasserprobe unter leichtem Vakuum durch die Kartusche gesaugt. Unter einem Stickstoffstrom werden die Kartuschen vollständig getrocknet und die Wirkstoffe mit 3 ml Ethylacetat eluiert. Das Eluat wird unter einem leichten Stickstoffstrom auf dem Heizblock (40 °C) zur Trockne eingeengt und in 200 µl Ethylester/Cyclohexan 1:1 aufgenommen. Davon werden 2 µl splitlos in den Gaschromatographen injiziert.

GC-Parameter:

- 2 µl splitlose Injektion bei 250 °C (1 Minute) auf DB-XLB Säule 15 m×0,25 mm, mit 0,25 mm Filmdicke.
- Temperaturprogramm: 1 Minute isotherm bei 70 °C und anschliessend mit 10 °C/Minute auf 250 °C. Zum Ausheizen der Säule wird mit 45 °C/Minute auf 320 °C geheizt und für 2 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Als Carrier-Gas wurde Helium mit einem konstanten Fluss von 1,5 ml/Minute verwendet.

MS-Parameter:

- EI 70 eV, Quellentemperatur 225 °C; Transferlinetemperatur 275 °C;
- Aufnahmebedingungen: full scan m/z 50–250 und sim m/z 173, 175, 189 zur Quantifizierung.

Die Quantifizierung erfolgt mit der Summe der drei Einzelmassen über die externe Standardmethode im Konzentrationsbereich von 20 bis 400 ng/l mit vier Messpunkten.

Zur Qualitätssicherung wurde eine aufgestockte Trinkwasserprobe in gleicher Weise wie oben beschrieben aufgearbeitet und vermessen.

Die Validierung bei n=5 ergibt mit einer vorgegebenen Konzentration von 50 ng/l eine Wiederfindung von 73–102 % und die Messwerte schwanken zwischen 37 und 51 ng/l.

Aufgrund des ermittelten Messbereiches liegt die abgeschätzte Nachweisgrenze bei 10 ng/l und die Bestimmungsgrenze bei 20 ng/l.

Resultate und Diskussion

Im Rahmen eines Grundwasserprojektes im Kanton St. Gallen wurden 69 Grund- und Quellwasserstellen beprobt und auf Dichlorbenzamid untersucht. Mit derselben Bestimmungsmethode konnten auch gleichzeitig die Triazine Atrazin, Desisopropylatrazin, Desethylatrazin, Simazin und Terbutylazin mit erfasst werden.

Die analysierten Rückstände konnten in total 41 der 69 untersuchten Proben nachgewiesen werden. Eine Übersicht der Wirkstoffe und Metaboliten kann Abbildung 2 entnommen werden. Desisopropylatrazin und Terbutylazin konnten in keiner der Proben nachgewiesen werden und sind in der Abbildung nicht aufgeführt.

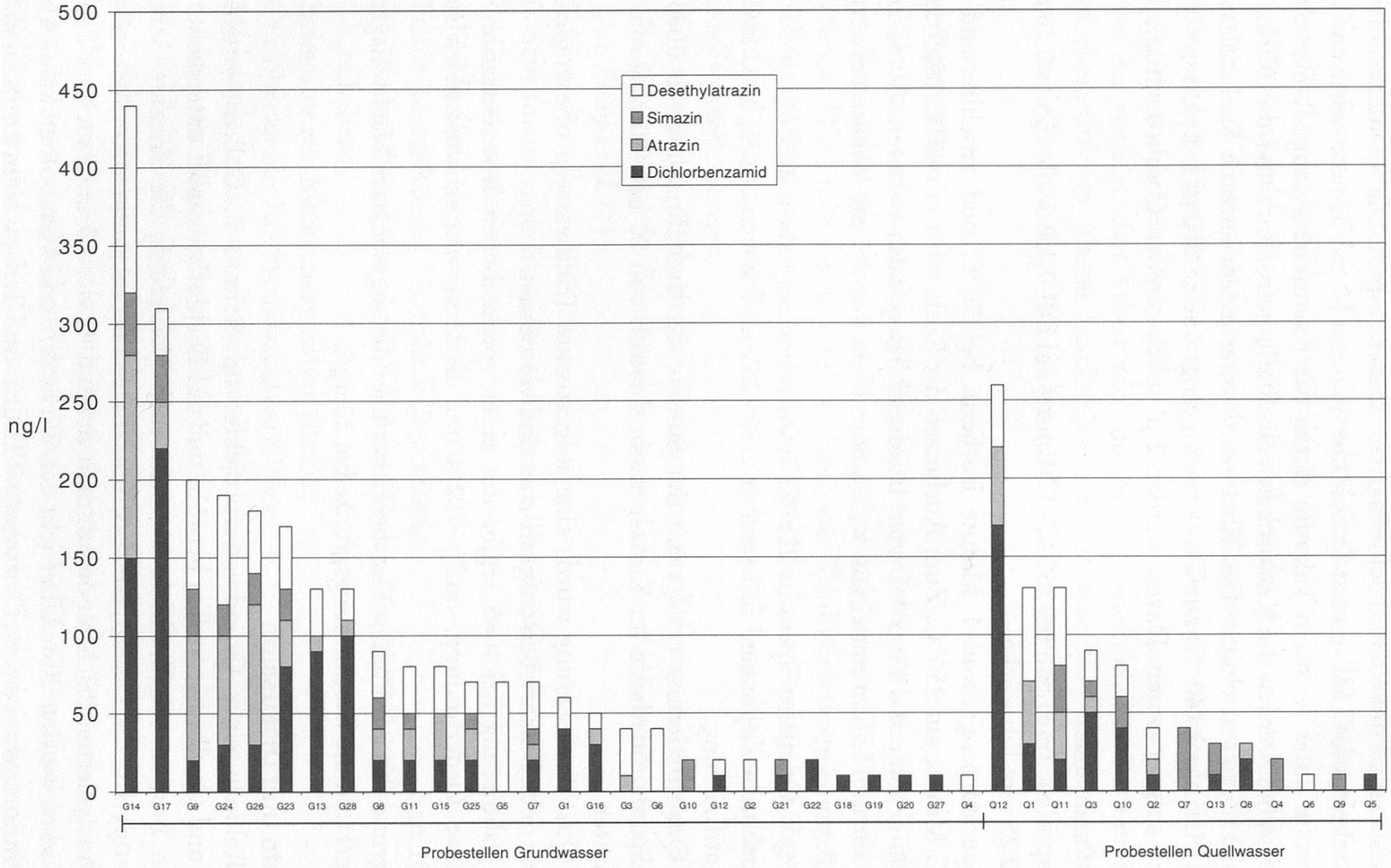

Abbildung 2 **Konzentrationsverteilung von Dichlorbenzamid, Atrazin, Simazin und Desethylatrazin in Grund- und Quellwasser der 41 positiv getesteten Proben**

Von den 69 Wasserproben konnte in 38 Proben (55 %) kein Dichlorbenzamid nachgewiesen werden; bei 9 Proben lagen die Werte im Bereich der Nachweisgrenze von 10 ng/l (13 %).

Deutlich positive Dichlorbenzamid-Werte wurden bei 15 Probenahmestellen (22 %) mit 20 bis 40 ng/l, bei 3 Probenahmestellen (4 %) mit 50 bis 90 ng/l und bei 4 Probenahmestellen (6 %) mit 100 bis 220 ng/l gemessen.

Tabelle 1 zeigt, dass von den positiven Proben (>Nachweisgrenze) praktisch zwei Drittel der Proben aus Grundwasserfassungen und ein Drittel aus Quellwasserfassungen stammen. Fasst man Grund- und Quellwasser zusammen (Werte ≥10 ng/l), so ist gut die Hälfte aller untersuchten Proben mit Dichlorbenzamid belastet.

Tabelle 1
Anzahl auf Dichlorbenzamid untersuchter Grund- und Quellwasserproben

	Proben	*Grundwasser*	*Quellwasser*
nicht nachweisbar	38	14	24
an der Nachweisgrenze	9	6	3
20–40 ng/l	15	11	4
50–90 ng/l	3	2	1
>100 ng/l	4	3	1
Summe	69	36	33

Bei 28 Proben, in denen Dichlorbenzamid nicht nachgewiesen wurde, konnten auch sonst keine weiteren Herbizide gefunden werden; d.h. 40 % aller Proben waren rückstandsfrei.

In 7 Proben ohne Dichlorbenzamid wurden Spuren von Desethylatrazin (20/10/70/40 ng/l) und von Simazin (20/40/10 ng/l) gemessen.

Im Gegensatz dazu wurden in 6 Proben (5 Grundwässer, 1 Quellwasser) Spuren von Dichlorbenzamid (10 ng/l), aber sonst keine weiteren Herbizide festgestellt.

Um den zeitlichen Verlauf des Eintrages abzuschätzen, wurden zwei Grundwasserprobenahmestellen und eine Quellwasserprobenahmestelle zusätzlich im Sommer beprobt.

Gemäss Anfrage bei der Landwirtschaftlichen Schule Rheinhof in Salez kommen Herbizide vor allem im Frühjahr zur Anwendung; das erklärt auch die erhöhten Rückstandswerte von Dichlorbenzamid und von den Triazinen in der Sommerperiode im Gegensatz zum Frühjahr (Tabelle 2).

Tabelle 2
Dichlorbenzamid- und Triazinbelastung von drei Probestellen im Frühjahr und im Sommer

	Dichlorbenzamid		*Summe Triazine*	
	Frühjahr ng/l	*Sommer ng/l*	*Frühjahr ng/l*	*Sommer ng/l*
Probestelle G14	110	150	210	290
Probestelle G9	20	20	120	180
Probestelle Q1	20	30	90	100

Vergleicht man die Resultate mit den Probenahmestellen, so stellen wir fest, dass ein Herbizideinsatz in Regionen mit hoher Bevölkerungsdichte (Zierpflanzenanbau, Haus- und Kleingärten) und einer intensiven Landwirtschaft zur Anwendung kommt, und in der Folge eine Kontamination der Wasserfassungen resultiert.

Aus diesen ersten Untersuchungen in der Schweiz ist ersichtlich, dass praktisch überall, wo Atrazin, Desethylatrazin oder Simazin als Rückstände in Grund- und Quellwasser vorkommen, auch Dichlorbenzamid in ähnlich hohen oder sogar höheren Mengen nachgewiesen werden kann.

Aufgrund einer Studie des Dänischen Toxikologie-Zentrums (12) wurde für die Charakterisierung der menschlichen Gefährdung für Dichlorbenzamid ein NOAEL (no observed adverse effect level) in einem Bereich von 2,5–6 mg/kg Körpergewicht und Tag festgelegt. Ausgehend von diesem Wert kann Dichlorbenzamid zum jetzigen Zeitpunkt der Untersuchungen als toxisch nicht relevant eingestuft werden. Im Trinkwasser wurde für Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe sowie auch für die Hauptabbauprodukte, unabhängig von deren Giftigkeit, in der Fremd- und Inhaltsstoffverordnung ein einheitlicher Toleranzwert von 100 ng Substanz/l festgelegt. Diese Untersuchungen im Kanton St. Gallen zeigen, dass für Dichlorbenzamid diese Anforderung bei vier Wasserproben nicht erfüllt wird.

Bei den Triazinen liegt aber nur gerade eine Probe mit 130 ng Atrazin/l und mit 120 ng Desethylatrazin/l über dem geforderten Toleranzwert.

Als Folge der im Kanton St. Gallen nachgewiesenen Werte von Dichlorbenzamid in Grund- und Quellwasser wurde beim BUWAL eine Empfehlung abgegeben, in Zukunft das Dichlorbenzamid in die Liste der zu untersuchenden Wirkstoffe und Metaboliten des NAQUA spez Programmes aufzunehmen. Dichlobenil als Pflanzenschutzmittel ist weiterhin zugelassen, so dass weitere Belastungen des Grund- und Trinkwassers durch Dichlorbenzamid erfolgen können.

Es ist daher notwendig, in der ganzen Schweiz und über eine längere Zeitperiode (ein bis zwei Jahre) möglichst viele Grund- und Quellwasserstandorte zu beproben und auf Dichlorbenzamid zu analysieren. Auch scheint es uns wichtig, ein Monitoring bei zwei bis drei ausgewählten Probenahmestellen durchzuführen, um eine Anwendung des Wirkstoffes Dichlobenil zeitlich über das Jahr zu verfolgen.

Dank

Frau Silvia Högger, Herrn Paul Zäch und Herrn Kurt Schlumpf vom Trinkwasserinspektorat des Kantonalen Amtes für Lebensmittelkontrolle KAL St. Gallen sowie Herrn Markus Faden vom Amt für Umweltschutz AfU St. Gallen danken wir für die Organisation und Beschaffung der Wasserproben.

Zusammenfassung

Dichlorbenzamid ist ein Abbauprodukt der Herbizide Chlorthiamid und Dichlobenil. Dichlorbenzamid ist in Böden sehr mobil und kann Grund- und Trinkwasser kontaminieren. In einer flächendeckenden Untersuchung von Grund- und

Quellwasser im Kanton St. Gallen konnte Dichlorbenzamid in 45 % der Proben in Konzentrationen bis 220 ng/l nachgewiesen werden.

Als Ursache für die Dichlorbenzamid-Belastung wird der erfolgte Einsatz des Pflanzenschutzmittels Dichlobenil hauptsächlich in Gebieten mit Weinbau und Zierpflanzenanbau vermerkt.

Vier der 69 Wasserproben überschritten den gültigen Toleranzwert von 100 ng/l. In der Fremd- und Inhaltsstoffverordnung (FIV) sind die Toleranzwerte für Pestizide und deren relevanten Metabolite festgehalten.

Résumé

La Dichlorobenzamide est un produit de dégradation des herbicides Chlorthiamid et Dichlobenil. La Dichlorobenzamide est très peu retenue dans les sols et elle peut contaminer les eaux souterraines et, partant, les eaux de boisson. Cette étude des eaux souterraines du canton de St Gall montre que 45 % des échantillons sont contaminés par la Dichlorobenzamide et ceci à des concentrations pouvant atteindre 220 ng/l.

Cette pollution provient principalement de l'usage intensif du Dichlobenil en arboriculture et viticulture.

Dans quatre des 69 échantillons la teneur en Dichlorobenzamide dépassait la valeur de tolérance de 100 ng/l. Les valeurs de tolérance pour les pesticides et leurs métabolites dans les eaux de boissons sont fixées dans l'Ordonnance sur les substance étrangères et les composants.

Summary "Herbicides and Dichlorobenzamide in Ground- and Springwater in the Canton of St. Gallen"

Dichlorobenzamide is a degradation product of the herbizides chlorthiamid and dichlobenil. Dichlorobenzamide is highly mobile in soils and can therefore contaminate ground and drinking water. A groundwater monitoring in the Canton of St. Gallen showed that 45 % of the samples were contaminated with dichlorobenzamide in concentrations up to 220 ng/l.

The reason for pollution of ground and drinking water with residues of dichlorobenzamide are intensive applications of dichlobenil especially in vine yards and orchards.

Four watersamples out of 69 exceed the tolerable concentration of 100 ng/l. The maximum concentrations of pesticides and their metabolites in drinking water are listed in the Ordinance of Foreign and Inherent Components in Food.

Key words

groundwater, triazine, dichlobenil, dichlorobenzamide, gc-ms

Literatur

1 *Chèvre N.:* Risikobeurteilung von Pestiziden in Schweizer Oberflächengewässern. GWA **12**, 906–917 (2003)

2 *Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft BUWAL:* Fachtagung «Atrazin in der Umwelt». Bern (1989)

3 *Verordnung über Fremd- und Inhaltsstoffe in Lebensmitteln FIV,* 26. Juni 1995, Stand 21. Mai (2002)

4 *Walker H.S.:* Herkunft von Atrazin in zwei Grundwasserfassungen von Kerzers FR. Mitt. Gebiete Lebensm, Hyg. **89**, 715–722 (1998)

5 *Häfner M.:* Strategien zur Bewertung von Analysenbefunden über das Vorkommen von Dichlorbenzamid in Grund- und Trinkwasser. Gesunde Pflanzen, **53.** Jahrg., Heft 7+8, 201–217 (2001)

6 *Bundesamt für Landwirtschaft, 3003 Bern:* Pflanzenschutzmittel-Verzeichnis 2004, online http://www.blw.admin.ch/pflanzenschutzverz/pb_home_d.html, Abschluss 13.9.2004

7 *Landesanstalt für Umweltschutz Karlsruhe:* Grundwasserüberwachungsprogramm. Ergebnisse der Beprobung 1997. (1998)

8 *Mrasek V.:* Unkrautvernichter im Trinkwasser gefunden. Deutschlandfunk Umwelt und Landwirtschaft, 28. Mai (2001)

9 *Makulla A.:* Dichlobenil-Metabolit in Wasser gefunden: Zulassung dichlobenilhaltiger Pflanzenschutzmittel ruht. Presseinformation, Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft Braunschweig. 31. Juli (2001)

10 *Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Braunschweig:* «Das Wichtigste in Kürze», Widerrufene Zulassungen, 29. September 2004

11 *Van Hoof F. et al:* Multiresidue determination of pesticides in drinking and related waters by gas chromatography/mass spectrometry after solid-phase extraction: interlaboratory study. J AOAC Intern **84,** No 5, 1420–1429 (2001)

12 *Cohr K.-H. and Simonsen F.A.:* Evaluation of Health Hazards by Exposure to BAM (2,6-Dichlorobenzamide) and Risk Characterisation of Drinking Water Exposure. Danish Toxicology Centre, Ministry of the Environment, Environmental Protection Agency. Environmental Project Nr. 943 (2004)

Korrespondenzadresse: Christian Droz, Kantonales Amt für Lebensmittelkontrolle KAL St. Gallen, Blarerstrasse 2, 9001 St. Gallen, Tel. 071 229 28 51,
E-Mail: christian.droz@gd-kal.sg.ch