

# **Auswirkungen von Permethrin auf die Fauna in der Goldach, beurteilt aufgrund von Rückstandsanalysen in Sediment, Algen und Schnecken = Effects of permethrin on the fauna of the river Goldach assessed via residue analysis in sediment, algae and mollusc s...**

Autor(en): **Dietrich, Daniel R. / Schmid, Peter / Zweifel, Ulrich**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **87 (1996)**

Heft 6

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982097>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## Auswirkungen von Permethrin auf die Fauna in der Goldach, beurteilt aufgrund von Rückstandsanalysen in Sediment, Algen und Schnecken

Effects of Permethrin on the Fauna of the River Goldach, Assessed via Residue Analysis in Sediment, Algae and Mollusc Samples

*Key words:* Permethrin, Residue analysis, Environmental risk, River recuperation, Ecological effects

*Daniel R. Dietrich, Peter Schmid, Ulrich Zweifel und Christian Schlatter*  
Institut für Toxikologie der Eidg. Technischen Hochschule und der  
Universität Zürich, Schwerzenbach

### Einleitung

Anfangs Februar 1993 wurden die Fließgewässer Mülibach (Kt. AR) und Goldach (AR und SG) durch erhöhte Einträge von Permethrin, einem synthetischen Pyrethroid, geschädigt. Dieses Insektizid stammte aus einem Betrieb, wo es zur mottensicheren Ausrüstung von Teppichen angewendet wird. Trotz Vorreinigung des Industrieabwassers in einer Kläranlage gelangte das Permethrin in deren Vorfluter, den Mülibach, und von da in die Goldach.

In ersten Untersuchungen kurz nach dem Auftreten der Fischsterben in der Goldach wurden im Flusswasser bis zu 0,5 mg/l und im Sediment bis zu 7 mg/kg Permethrin nachgewiesen (1). Permethrin ist akut toxisch für juvenile und adulte Fische im Konzentrationsbereich 0,5–300 µg/l (2). Während es im freien Wasser relativ rasch hydrolysiert wird, verläuft der Abbau in Sedimenten aufgrund der hohen Bindungsaffinität an organische Partikel nur langsam (3). Für eine Prognose über die längerfristigen Auswirkungen in bezug auf die Wiederbesiedlung mit tierischen Organismen (Insektenlarven und Fischen) ist es wichtig zu wissen, wie lange Permethrin im Sediment persistiert, wie hoch die entsprechenden Konzentrationen in den Algen und Schnecken sind und ob diese eine gesundheitliche Gefährdung für Fische bedeuten.

Im Rahmen der Felduntersuchungen wurde sowohl die Persistenz von Permethrin in einem Ökosystem als auch die Wiederbesiedlung der Gewässer mit den während des Unfalls vernichteten Organismen studiert.

## Methoden

### *Probenahmen*

#### *Probenahmeorte*

Die Probenahmestellen wurden in Anlehnung an die ersten Abklärungen durch die Kantone AR und SG gewählt. Zusätzlich wurde noch eine Referenzstelle oberhalb des Einlaufs des Mülibaches bei Trogen beprobt. Diese Stelle sollte Hinweise daraufhin geben, wie gross die Diversität der Fauna in der Goldach vor dem Permethrineintrag gewesen sein könnte und wie hoch eine allenfalls generell vorhandene Hintergrundbelastung mit Permethrin in diesem Gewässer ist.

Nr.	Ortsbezeichnung	Koordinaten (4)
1	Goldach (AR) 100 m oberhalb Brücke bei Trogen (Referenzstelle)	753.950 / 252.775
2	Mülibach 150 m unterhalb ARA	751.650 / 253.950
3	Goldach (AR) 100 m oberhalb Zweibruggen	752.375 / 254.450
4	Goldach (SG) Mündung Bodensee	757.575 / 261.880

#### *Probenahmedaten*

Am 9., 16. und 30. Juni sowie am 18. August 1993 wurden Probenahmen durchgeführt.

#### *Wasserproben*

In ersten Untersuchungen durch den Kanton St. Gallen im Februar und März 1993 waren Permethrinkonzentrationen im Wasser im Bereich  $< 0,05$  mg/l gefunden worden (1). Aufgrund dieser tiefen Ausgangskonzentrationen und wiederholter Hochwasser im Sommer 1993, d. h. während der Probenahmeperiode, war zu erwarten, dass die Permethrinkonzentrationen im Wasser unter der analytischen Nachweisgrenze liegen würden. Auf eine Untersuchung der Wasserproben wurde deshalb verzichtet.

### *Fauna- und Florabeprobung*

Die Beprobung war ausschliesslich auf die qualitative Erfassung der Diversität der Fauna ausgerichtet. Daher wurden an allen Probenahmeorten Kicksamples mittels engmaschiger Netze erhoben. Zusätzlich wurden Steine und Driftholz nach Mollusken und Aufwuchs abgesucht. Um die einzelnen Kicksamples vergleichen zu können, wurde bei jedem Probenahmeort 20 mal gekickt. Alle Proben wurden sofort in Alkohol konserviert und nachher identifiziert und klassifiziert. Bei ausreichender Probemenge wurde ca. 1 g für einen später zu erfolgenden Permethrin-nachweis tiefgefroren.

### *Sedimentproben*

Die Sedimentproben wurden an den verschiedenen Probenahmedaten immer an der gleichen Stelle (innerhalb eines Quadratmeters) entnommen und zwecks späterem Permethrin-nachweis tiefgefroren.

### *Probenvorbereitung*

Die Aufarbeitungsmethode basierte auf der «Methodensammlung zur Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln» (5); diese musste aber für die zu untersuchenden Probenmaterialien adaptiert werden.

### *Sediment*

Sediment wurde je nach Konsistenz mit etwas Wasser gemischt, intensiv geschüttelt und die Suspension 1 min stehengelassen.

### *Algen*

Die Algenproben lagen als Suspension vor und konnten ohne Vorbereitung verwendet werden.

### *Schnecken*

Zur Gewinnung einer Probemenge von 0,2 g Fleisch wurden 1–8 Exemplare von ihrer Schale befreit und in einer Reibschale homogenisiert.

Die Proben wurden filtriert, und 1 g des Filterkuchens (Feuchtgewicht) wurde in einer Reibschale zusammen mit 20 ml Ethanol zerrieben. Diese Suspension wurde durch ein Faltenfilter filtriert und die Reibschale, das Pistill sowie der Filter nochmals mit insgesamt 20 ml Ethanol gespült. Nach Überführen des alkoholischen Filtrates in einen 250-ml-Scheidetrichter und Zugabe von 40 ml deion. Wasser und 5 g Kochsalz wurde 2mal mit je 40 ml n-Hexan ausgeschüttelt. Die vereinigten Hexanphasen wurden mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer bei 40 °C zur Trockene eingedampft. Für die folgende säulenchromatographische Reinigung wurde der Rückstand wieder in ca. 2 ml n-Hexan aufgenommen.

4 g Florisil (Fluka AG, CH-9470 Buchs) wurden in ca. 20 ml n-Hexan aufgeschlämmt und in eine Glassäule (300 x 8 mm) eingefüllt. Diese Packung wurde mit 1 g wasserfreiem Natriumsulfat, suspendiert in ca. 5 ml n-Hexan, überschichtet. Vor Gebrauch wurde die Säule mit 20 ml n-Hexan gespült.

Der in ca. 2 ml n-Hexan gelöste Extraktionsrückstand wurde auf die Säule aufgetragen und eine erste Fraktion mit 20 ml n-Hexan eluiert; diese Fraktion wurde verworfen. Mit 20 ml n-Hexan/Ethanol (95+5 v/v) wurde die Permethrin enthaltende Fraktion gewonnen. Diese wurde am Rotationsverdampfer bei 40 °C zur Trockene eingedampft und der Rückstand für die nachfolgende gaschromatographische Trennung in 200 µl Isooctan gelöst.

Zur Bestimmung der Wiederfindung aus den untersuchten Probenmaterialien wurden erwiesenermassen unbelastetem Material bekannte Mengen Permethrin zugesetzt und dieses aufgearbeitet und analysiert.

### *Gaschromatographie/Massenspektrometrie*

Es wurde ein Gaschromatograph Fisons HRGC Mega 2 Series (Carlo Erba Strumentazione, Rodano, Italien) verwendet. Die Glaskapillarsäule (20 m x 0,30 mm) war mit 0,17 µm Polysiloxan PS 086 (Hüls America, Inc.) belegt. Als Trägergas wurde Helium verwendet; die lineare Trägergasgeschwindigkeit wurde auf 50 cm/s eingestellt (Druck 80 kPa). Die Injektion der Proben erfolgte auf die Säule («on column») bei einer Ofentemperatur von 100 °C. Nach 1 min wurde die Temperatur mit 20 °C/min bis auf 270 °C und dann mit 5 °C/min bis zur Endtemperatur von 280 °C erhöht.

Die Verbindung zwischen Gaschromatograph und Massenspektrometer wurde durch ein persilyliertes Stück «fused silica»-Kapillare mit einem Innendurchmesser von 0,15 mm (BGB Analytik AG, 8045 Zürich) hergestellt; die Temperatur der Verbindungsleitung betrug 280 °C. Das Massenspektrometer (MAT 95 von Finnigan MAT, Bremen) wurde mit Elektronenstossionisation bei einer Massenauflösung von 10 000 betrieben (Ionisierungsenergie 70 eV); die Temperatur der Ionenquelle betrug 260 °C.

Mit Einzelionenregistrierung wurden die folgenden charakteristischen Fragmentationen von Permethrin und Phenothrin (interner Standard) detektiert:

<i>Verbindung</i>	<i>Summenformel des charakteristischen Fragmentions</i>	<i>Masse (amu)</i>
Phenothrin	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub>	123.1174
Permethrin	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub>	163.0081
Permethrin	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> <sup>35</sup> Cl <sup>37</sup> Cl	165.0052
Permethrin, Phenothrin	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> O	183.0810

## Quantifizierung

Als Grundlage für die Quantifizierung dienten die Signalflächen in den charakteristischen Ionenchromatogrammen. Die Signalflächen der beiden chromatographisch getrennten cis- und trans-Isomere von Permethrin wurden summiert und mit den entsprechenden Werten einer Referenzlösung von Permethrin (externer Standard) oder mit der Signalfläche von Phenothrin verglichen (interner Standard). Als Basis für die Quantifizierung dienten die entsprechenden Signalflächen einer Referenzlösung von Permethrin allein (externer Standard) bzw. einer Lösung von Permethrin mit Zusatz von Phenothrin (interner Standard).

## Resultate

### Chemische Analysen

In Tabelle 1 sind die mit GC/MS erreichten Nachweisgrenzen und Wiederfindungen von Permethrin in den verschiedenen Probenmaterialien zusammengestellt.

Tabelle 1. Nachweisgrenzen und Wiederfindungen von Permethrin in Sediment, Algen und Schnecken (externer Standard)

Probenmaterial	Nachweisgrenze (S/N = 2) (mg/kg)	Probe- menge (g)	Permethrin- zusatz (mg/kg)	Wieder- findung (%)
Sediment	0,001	1	10	80
Algen	0,005	1	10	80
Schnecken ( <i>V. viviparus</i> )	0,005	0,2	10	86

Die in den verschiedenen Materialien mittels GC/MS bestimmten Gehalte sind in den Tabellen 2–4 zusammengestellt. Zur Absicherung der mit externer Standardisierung erhaltenen Resultate wurde ein Teil der Proben unter Zusatz von Phenothrin als internem Standard ein zweites Mal aufgearbeitet und analysiert; diese Ergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 den ersten Ergebnissen gegenübergestellt. In sämtlichen Proben, inklusive der Kontrollprobe (Trogen, Nr. 1), konnte Permethrin nachgewiesen werden. Die Konzentrationen in den Sedimentproben (Tabelle 2) zeigten eine im Zeitverlauf abnehmende Tendenz. Sowohl im Sediment des Mülibaches wie auch der Goldach waren die Gehalte am 18. August 1993 bereits in den Bereich von Hintergrundkonzentrationen gesunken.

Vermutlich als Folge der häufigen Hochwasser im Sommer 1993 konnten am 18. August im Mülibach und in der Goldach weder Algen noch Schnecken gefun-

*Tabelle 2.* Permethrinkingonzentrationen in Sedimenten (Numerierung der Probenahmeorte siehe Text, 1. Aufarbeitung mit externer Standardisierung, 2. Aufarbeitung mit internem Standard Phenothrin)

Probenahmeort	Datum	Permethrin (mg/kg)	
		1. Aufarbeitung	2. Aufarbeitung
Trogen (Nr. 1)	16. 6. 1993	0,045	0,011
Mülibach (Nr. 2)	9. 6. 1993	0,81	–
Mülibach (Nr. 2)	16. 6. 1993	4,7	–
Mülibach (Nr. 2)	30. 6. 1993	2,0	5,2
Mülibach (Nr. 2)	18. 8. 1993	0,10	–
Zweibruggen (Nr. 3)	9. 6. 1993	0,41	0,36
Zweibruggen (Nr. 3)	16. 6. 1993	1,9	2,5
Zweibruggen (Nr. 3)	30. 6. 1993	0,050	0,042
Zweibruggen (Nr. 3)	18. 8. 1993	0,030	0,025
Goldach Mündung (Nr. 4)	9. 6. 1993	0,25	0,26
Goldach Mündung (Nr. 4)	16. 6. 1993	0,054	0,16

*Tabelle 3.* Permethrinkingonzentrationen in Algen (Numerierung der Probenahmeorte siehe Text, 1. Aufarbeitung mit externer Standardisierung, 2. Aufarbeitung mit internem Standard Phenothrin)

Probenahmeort	Datum	Permethrin (mg/kg)	
		1. Aufarbeitung	2. Aufarbeitung
Trogen (Nr. 1)	9. 6. 1993	0,038	–
Trogen (Nr. 1)	16. 6. 1993	0,064	–
Mülibach (Nr. 2)	9. 6. 1993	4,6	–
Mülibach (Nr. 2)	16. 6. 1993	1,8	1,8
Mülibach (Nr. 2)	30. 6. 1993	10,6	14,6
Zweibruggen (Nr. 3)	9. 6. 1993	0,33	0,31
Zweibruggen (Nr. 3)	16. 6. 1993	0,85	1,1
Zweibruggen (Nr. 3)	30. 6. 1993	0,069	0,11

*Tabelle 4.* Permethrinkingonzentrationen in Schnecken (Numerierung der Probenahmeorte siehe Text, Messung mit externer Standardisierung)

Probenahmeort	Datum	Permethrin (mg/kg)
Mülibach (Nr. 2)	9. 6. 1993	17
Mülibach (Nr. 2)	16. 6. 1993	8,9
Mülibach (Nr. 2)	30. 6. 1993	5,5

Probenahmeort	Datum	Permethrin (mg/kg)
Zweibruggen (Nr. 3)	9. 6. 1993	1,5
Zweibruggen (Nr. 3)	16. 6. 1993	1,6
Zweibruggen (Nr. 3)	30. 6. 1993	0,97
Goldach Mündung (Nr. 4)	9. 6. 1993	0,29
Goldach Mündung (Nr. 4)	16. 6. 1993	0,30

den werden. Trotzdem die Messwerte nur einen kurzen Zeitraum abdecken, können in Analogie zu den Sedimentproben mit der Entfernung vom Kontaminationsort und der Zeit abnehmende Permethringehalte beobachtet werden (Tabellen 3 und 4).

### *Faunistische Analysen*

Die Artenspektren der einzelnen Probenahmeorte sind in der Abbildung 1 dargestellt. Diese Darstellung weist auf ein relativ stabiles und breites Artenspektrum beim Referenzort Trogen (Nr. 1) hin. Im Gegensatz hierzu stehen die Artenspektren der Probenahmeorte Mülibach (Vorfluter der Kläranlage Speicher), Goldach-Zweibruggen und Goldach-Bodenseemündung, d. h. im mit Permethrin belasteten Teil der Goldach. Zu Beginn der Probenahmen waren vorwiegend Würmer und Schnecken vorzufinden, während Fische und Insektenlarven an den Probenahmeorten Mülibach und Zweibruggen fehlten. Würmer und Schnecken sind typische Indikatorarten für mittel und stark verschmutzte Fließgewässer, während das Fehlen der Insektenlarven wohl auf die Permethrinbelastung des Sediments und der Algen zurückzuführen ist (6). Die relative Artenarmut im untersten Teil der Goldach (Goldach-Bodenseemündung) ist im Zusammenhang mit der Begradigung des Flussverlaufs und der damit verbundenen Anfälligkeit auf veränderte Strömungsgeschwindigkeiten (Hochwasser) zu sehen (Bsp. Probenahme vom 18. 8. 93).

### **Diskussion**

In der Vorbereitungsphase zeigte es sich, dass bei den Extrakten, welche vorerst nur mittels GC/FID (Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektion) untersucht wurden, im gesamten Chromatogramm und damit auch im Elutionsbereich von Permethrin zahlreiche Signale von nicht identifizierten Stoffen in den untersuchten Proben auftraten. Wegen der geringen Spezifität des FID kann das Signal mit der Retentionszeit von Permethrin nicht zwingend diesem Pestizid zugeschrieben werden, da es auch durch andere Stoffe verursacht oder mindestens überlagert sein könnte. Deshalb wurden in der Folge alle Proben mit GC/MS

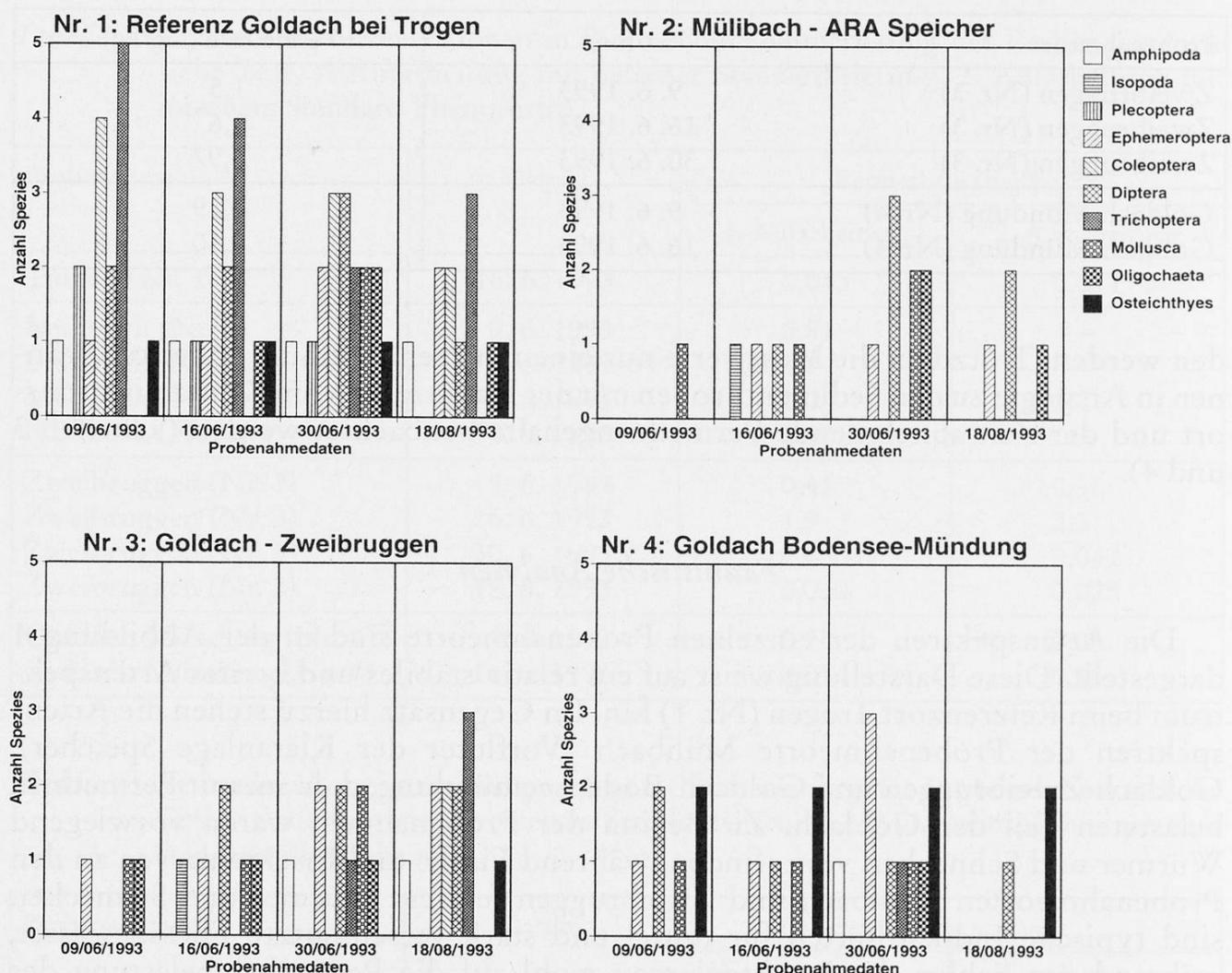


Abb. 1. Anzahl der Spezies aquatischer Organismen, welche zu den vier Zeitpunkten an den verschiedenen Probenahmeorten per Kicksampling erfasst wurden

untersucht. Bei der angewendeten Detektionsmethode (Einzelmassendetektion bei Hochauflösung) werden Interferenzen ausgeschlossen, deren Molekül- bzw. Fragmentationen sich in ihrer Summenformel von Permethrin unterscheiden. Auf diese Weise wurden praktisch störungsfreie Chromatogramme erhalten.

Die beim Vergleich der mit externer bzw. interner Standardisierung ermittelten Werte (vgl. Tabellen 2 und 3) feststellbaren Unterschiede sind auf verschiedene Ursachen zurückzuführen. Unterschiede bis ca. 20% liegen noch im Rahmen der analytischen Genauigkeit, grössere Abweichungen können hingegen nur durch Inhomogenität des Probenmaterials (besonders bei Sedimentproben, vgl. Tabelle 2) oder durch möglicherweise ungenügende Wiederfindung bei der Probenvorbereitung erklärt werden. Allerdings lagen diese Werte, wie sie durch Permethrinzusatz zu unbelastetem Probenmaterial ermittelt wurden, in einem für solche Aufarbeitungsmethoden durchaus akzeptablen Bereich (vgl. Tabelle 1).

Unter der Annahme, dass seit dem ursprünglichen Eintrag von Permethrin über die ARA-Speicher im Februar 1993 keine weiteren Einträge stattgefunden haben,

ist es überraschend, wie wenig die Permethrinkingonzentrationen in Sediment und Algenproben des Mülibachs und der Goldach bis zum Juni 1993, d. h. innerhalb von 3,5 Monaten, abgenommen haben. Diese Beobachtung wird auch durch Versuche von *Rawn* et al. (3) bestätigt, welche innerhalb eines Jahres nur eine sehr geringe Abnahme der Permethrinkingonzentration im Sediment eines behandelten Teiches ergaben. Die danach in unseren Untersuchungen festgestellte rasche Abnahme der Gehalte in den Sedimenten ist nicht unbedingt als Abbau zu werten, sondern eher auf Verdünnung durch Ausschwemmung während der Hochwasser im Sommer zurückzuführen. Da die hohen Permethrinkingonzentrationen in den Algen und Schnecken mit erhöhten Konzentrationen in den Sedimenten einhergehen, kann nicht auf eine wesentliche Bioakkumulation von Permethrin geschlossen werden. Ähnlich hohe Permethrinkingonzentrationen wie in den Algen von Mülibach und Goldach wurden auch von *Rawn* und Mitarbeitern in Wasserlinsen (*Lemna minor*) beobachtet (3). Trotzdem ist es überraschend, dass die höchsten Permethrinkingonzentrationen in der zuletzt gesammelten Algenprobe im Mülibach nachgewiesen werden konnten (Tabelle 3). Diese Gehaltsschwankungen in den Algen könnten durch inhomogene Permethrinverteilung in diesem Fließgewässer erklärt werden.

Eine gewisse Anreicherung von Permethrin in Schnecken wurde von *Spehar* et al. (7) beschrieben. Obwohl in diesen Schnecken bis zu 0,34 mg/kg Nassgewicht nachgewiesen werden konnte, wurde keine erhöhte Mortalität festgestellt. Auch bei den hier untersuchten Proben zeigte sich, dass alle gesammelten Schnecken lebend waren, d. h. trotz der relativ hohen Belastung mit Permethrin nicht beeinträchtigt schienen.

Überraschend waren die Permethrinkingonzentrationen in Schnecken und auch in den Sedimenten beim Probenahmeort Goldach-Bodenseemündung (Tabelle 2 und 4), welche trotz der relativ grossen Distanz zum Kontaminationsursprung und der seit der Verunreinigung vergangenen Zeit (4 Monate) relativ hoch waren. Ob diese Konzentrationen durch akute hohe Permethrinbelastung zustande gekommen waren oder das Resultat einer evtl. zusätzlichen chronischen Belastung der Goldach mit Permethrin sind, ist nicht geklärt.

Unter der Annahme, dass Schnecken Bestandteil der Nahrungsgrundlage von Fischen sind, wurde versucht, die potentielle Gefährdung der Fischpopulationen abzuschätzen. Die Halbwertszeit von Permethrin in Forellen ist mit > 48 h relativ lang (8). In bisherigen Versuchen mit oral aufgenommenem Permethrin konnten bei einer täglichen Aufnahme von 10,5 µg/kg Körpergewicht während 40 Tagen leichte Schäden an den Kiemen von Forellen festgestellt werden (9). In eigenen Versuchen verursachte eine einmalige im Fischfutter verabreichte Dosis von 160 µg/kg Körpergewicht bei ca. 40% der eingesetzten Forellen den Tod innerhalb von 96 h (10). In diesem Versuch wurden jedoch keine Kiemenveränderungen festgestellt. Bei einer Futteraufnahme (Nassgewicht) von ca. 3–10% des eigenen Körpergewichtes (9, 11) resultiert bei einer durchschnittlichen Permethrinbelastung der Schnecken oder Algen mit 1 mg/kg eine tägliche Aufnahme von ca. 30–100 µg Permethrin/kg Körpergewicht. Bei Forellen, die während mehreren Tagen solche Permethrinmengen aufnehmen, sind wesentliche Gesundheitsschäden zu erwarten.

Diese Situation bestand in der Goldach bis Ende Juni 1993, also während mindestens 5 Monaten seit dem massiven Eintrag.

Generell lässt die im Zeitverlauf beobachtete Abnahme der Permethrinkonzentrationen in den Sedimenten, Algen und Schnecken eine Regeneration der Goldach erwarten.

Aufgrund der Kicksamples können Vergleiche zwischen der Referenzprobenahmestelle Trogen und den anderen Probenahmeorten angestellt werden (Abb. 1). In diesen Vergleichen zeigt sich, dass vor allem der Mülibach ein sehr verarmtes Artenspektrum aufweist. Wegen der ständigen Belastung dieses Gewässers mit Abwasser aus dem ARA-Speicher ist allerdings eine Erweiterung des Artenspektrums auch nach Wegfall der Permethrinbelastung nicht zu erwarten.

Anders ist die Situation in der Goldach oberhalb von Zweibruggen. Hier zeigte sich in der Augustprobe ein mit dem Referenzprobenahmeort vergleichbares Artenspektrum; einzig die Dichte der vorhandenen Fischnährtiere war noch relativ gering. Ein ähnliches Bild zeigte sich an der Mündung der Goldach, wo ein relativ normales Artenspektrum vorgefunden wurde. Da dieser Gewässerabschnitt stark verbaut ist und deshalb vermehrt auf die Einflüsse von Hochwässern anspricht, ist es aber nicht überraschend, dass nach den Hochwässern im Juli nur noch wenige Arten vorzufinden waren.

### *Zusammenfassung*

Durch einen Unfall gelangte im Frühjahr 1993 eine grössere Menge des Insektizids Permethrin aus einem Betrieb in die Fliessgewässer Goldach und Mülibach. Dies führte zu einem Fischsterben und zu einer generellen massiven Schädigung des aquatischen Ökosystems, welche sich in einem generell stark verarmten Artenspektrum äusserten. Die faunistische Untersuchung der beiden Fliessgewässer 4 Monate nach dem ursächlichen Permethrineintrag zeigte, dass die Wiederbesiedlung mit Invertebraten nur sehr langsam erfolgte. In gleichzeitigen Untersuchungen der Permethrinbelastung von Sediment, Algen und Schnecken konnten bis zu 5 Monate nach dem Eintrag noch hohe Konzentrationen nachgewiesen werden. Unter der Annahme, dass Schnecken Bestandteil ihrer Nahrungsgrundlage sind, muss auch mit erfolgten Gesundheitsschäden bei Fischen gerechnet werden. Diese Untersuchung zeigte, dass Permethrin in Sedimenten und in der Nahrungskette über längere Zeit persistiert und somit auch längerfristig eine Gefährdung der höheren trophischen Stufen (Fische) darstellt.

### *Résumé*

En février 1993, une contamination accidentelle des rivières Goldach et Mülibach avec l'insecticide perméthrine mena à la disparition presque totale de la faune aquatique. Quatre mois après l'incident, une étude sur le terrain a été lancée pour analyser le degré de rétablissement de ces deux rivières. D'après cette étude, la population d'invertébrés reprit lentement et n'atteint plus la diversité qu'elle avait avant l'événement. Des analyses au laboratoire démontrèrent que de très hautes concentrations de perméthrine étaient présentes dans les sédiments, les algues et les escargots. Les teneurs en insecticide dans les escargots, même 5

mois après la contamination, étaient suffisantes pour avoir des impacts négatifs sur les poissons, en supposant que les escargots représentent une source de nourriture importante pour les poissons. Cette étude montra donc que, contrairement aux attentes, l'insecticide perméthrine persiste longtemps dans les sédiments et dans la chaîne alimentaire de ces deux rivières, posant ainsi un problème pour les populations de poissons.

### Summary

An accidental massive contamination of two rivers with the insecticide permethrin in February 1993 led to extensive fish kills and an almost complete loss of the aquatic fauna. Field surveys to study the recuperation of these two rivers commenced 4 months after the initial contamination. They showed only a very slow return of the invertebrate population over the course of further 3 months, not reaching the diversity it had before the contamination. Simultaneous permethrin analysis revealed high concentrations in sediment, algae and snails. Assuming that snails represent an important food source for fish, it was calculated that the level of permethrin in the snails could have led to detrimental effects in fish even 5 months after the contamination. This study demonstrated that, contrary to expectations, the insecticide permethrin persisted for an extended period of time in the sediments and the food chain of these two rivers and thus presented a health hazard for fish.

### Literatur

1. *Riederer, R.*: Permethrin-Untersuchungen in der Goldach im Gefolge des Fischsterbens im Frühling 1993. Unveröffentlichter Bericht des Amts für Jagd und Fischerei des Kantons St. Gallen (1993).
2. *Kumaraguru, A.* and *Beamish, F.*: Lethal toxicity of permethrin (NRDC-143) to rainbow trout, *Salmo gairdneri*, in relation to body weight and water temperature. *Water Res.* **15**, 503–505 (1981).
3. *Rawn, G.*, *Webster, G.* and *Muir, D.*: Fate of permethrin in model outdoor ponds. *J. Environ. Sci. Health* **B17**, 463–486 (1982).
4. *Landeskarte der Schweiz 1:25 000*: Blatt Nr. 1075 und 1095.
5. *Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG)*: Methodensammlung zur Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln. Verlag Chemie mbH, Weinheim 1991.
6. *Anderson, R.*: Toxicity of synthetic pyrethroids to freshwater invertebrates. *Environm. Toxicol. Chem.* **8**, 403–410 (1989).
7. *Spehar, R.*, *Tanner, D.* and *Nordling, B.*: Toxicity of the synthetic pyrethroids, permethrin and AC 222,705 and their accumulation in early life stages of fathead minnows and snails. *Aquat. Toxicol.* **3**, 171–182 (1983).
8. *Glickman, A.*, *Hamid, A.*, *Rickert, D.* and *Lech, J.*: Elimination and metabolism of permethrin isomers in rainbow trout. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **57**, 88–98 (1981).
9. *Kumaraguru, A.*, *Beamish, F.* and *Ferguson, H.*: Direct and circulatory paths of permethrin (NRDC-143) causing histopathological changes in the gills of rainbow trout, *Salmo gairdneri* Richardson. *J. Fish Biol.* **20**, 87–91 (1982).

10. *Koster, M. and Schlatter, C.: Acute oral and gill toxicity of permethrin in trout (Oncorhynchus mykiss), a comparison. In Vorbereitung.*
11. Dr. W. Meier, Fischpathologie Universität Bern, *persönliche Mitteilung.*

Prof. Dr. D. Dietrich  
Department of Environmental  
and Occupational Health  
University of Pittsburgh  
RIDC Park  
260 Kappa Drive  
Pittsburgh, PA 15238, USA

und:  
Umwelttoxikologie  
Universität Konstanz  
Postfach 5560-X918  
Jacob-Burckhardstrasse 25  
D-78434 Konstanz

Dr. P. Schmid  
Dr. h.c. U. Zweifel  
Prof. Dr. Ch. Schlatter  
Institut für Toxikologie der ETH  
und Universität Zürich  
Schorenstrasse 16  
CH-8603 Schwerzenbach