

PRIORISIERUNG PSM-METABOLITEN

AUSWAHL DER PFLANZENSCHUTZMITTEL-METABOLITEN FÜR DAS NAQUA-MONITORING IM GRUNDWASSER

Das Monitoring von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen und -Metaboliten im Grundwasser gehört zu den Kernaufgaben der Nationalen Grundwasserbeobachtung NAQUA. Die Zahl der Substanzen, die im Langzeitmonitoring analysiert werden können, ist allerdings limitiert. Umso wichtiger ist eine gezielte und fundierte Auswahl bzw. Priorisierung der Substanzen.

Miriam Reinhardt*, Bundesamt für Umwelt

Franziska Jud; Karin Kiefer; Juliane Hollender, Eawag; Thomas Poiger, Agroscope

Katja Knauer, Bundesamt für Landwirtschaft; Christoph Geiser, Bundesamt für Lebensmittelsicherheit und Veterinärwesen

Christoph Moschet, Interkantonales Labor; Christian Götz, Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft

RÉSUMÉ

PRIORISATION DES MÉTABOLITES DE PRODUITS PHYTOSANITAIRES POUR LE MONITORING DES EAUX SOUTERRAINES

Le monitoring des substances actives et des métabolites de produits phytosanitaires dans les eaux souterraines est l'une des tâches principales de l'Observation nationale des eaux souterraines NAQUA. Toutefois, le nombre de substances qui peuvent être analysées est limité. Une procédure de priorisation des métabolites de produits phytosanitaires a été développée dans le cadre du groupe de travail «Paramètres NAQUA». Celle-ci se base sur la modélisation du lessivage des métabolites ainsi que sur les chiffres de vente des substances actives correspondantes. La priorisation focalise sur les métabolites des substances actives dont les ventes ont dépassé 1 tonne par an au cours des dernières années. Les métabolites pour lesquels les modèles utilisés lors de la procédure d'autorisation prédisent des concentrations (PEC_n ; *predicted environmental concentration*, concentration normalisée à une application par an) supérieures à $10 \mu\text{g/l}$ sont classés en priorité I, tandis que les métabolites avec une PEC_n entre 1 et $10 \mu\text{g/l}$ sont classés en priorité II.

L'analyse des données de NAQUA montre qu'environ la moitié des métabolites classés en priorité I dépassent effectivement la valeur de $0,1 \mu\text{g/l}$ dans les eaux souterraines, contre 10% pour les métabolites de priorité II. La modélisation des concentrations dans les

HINTERGRUND

Aufgrund ihres grossflächigen Einsatzes in der Landwirtschaft zählen Rückstände von Pflanzenschutzmitteln (PSM) zu den Mikroverunreinigungen, die im Grundwasser am weitesten verbreitet sind. Vor allem PSM-Metaboliten beeinträchtigen die Grundwasserqualität gemäss aktuellem Kenntnisstand in grösserem Ausmass.

Die Nationale Grundwasserbeobachtung NAQUA erfasst seit mittlerweile 20 Jahren die Grundwasserqualität landesweit an mehr als 500 Messstellen [1]. NAQUA wird seit 2002 gemeinsam vom Bundesamt für Umwelt (BAFU) und den kantonalen Fachstellen betrieben und liefert belastbare Zahlen und Fakten zu Zustand und Entwicklung von Schadstoffen im Grundwasser der Schweiz. PSM stehen zusammen mit Nitrat seit jeher im Fokus von NAQUA.

Zu Beginn wurden primär Wirkstoffe von PSM im Langzeitmonitoring analysiert. Aufgrund der Ergebnisse verschiedener Pilotstudien rückten mit der Zeit vermehrt Abbauprodukte von PSM, sog. Metaboliten, in den Vordergrund. Die ersten Metaboliten, die 2002 im Grundwasser analysiert wurden und während vielen Jahren immer wieder den Grenzwert von $0,1 \mu\text{g/l}$ überschritten, waren Metaboliten von Atrazin [2]. 2004/2005

* Kontakt: miriam.reinhardt@bafu.admin.ch

wurden dann im Rahmen der Pilotstudie «Pestizide und Sulfonamid-Antibiotika» [3] Metaboliten von Metolachlor an verschiedenen NAQUA-Messstellen nachgewiesen und zusammen mit einem Metaboliten von Dichlobenil, der erstmals 2006 in der Ostschweiz aufgetreten war, ins Langzeitmonitoring integriert.

Ein wichtiger Meilenstein war 2007/2008 die NAQUA-Pilotstudie «Screening Mikroverunreinigungen», bei der erstmals gleichzeitig mehr als 50 PSM-Metaboliten (und insgesamt über 200 Substanzen) an der Eawag in den Grundwasserproben analysiert werden konnten [1]. Zwei Metaboliten von Chloridazon, die in erhöhten Konzentrationen auftraten, wurden daraufhin ins Langzeitmonitoring aufgenommen. Zehn Jahre später fand eine noch umfassendere Pilotstudie statt, bei der Proben von ausgewählten NAQUA-Messstellen mit einem Target-, Suspect- und Non-target-Screening untersucht wurden [4]. Mehr als 80 Metaboliten (und insgesamt über 500 Substanzen) konnten im Target-Screening 2017/2018 an der Eawag quantitativ, d. h. mit Hilfe analytischer Standards, in den Proben analysiert werden, darunter erstmals verschiedene Metaboliten von Chlorothalonil. Zwei Metaboliten dieses Wirkstoffs werden nun seit 2020 landesweit im Rahmen von NAQUA analysiert. Metaboliten von Dimethachlor und Terbutylazin folgten 2021 und ein Metabolit von Nicosulfuron 2022.

Zurzeit umfasst das Analysenspektrum des Langzeitmonitorings 16 Metaboliten von 9 verschiedenen PSM-Wirkstoffen. Landesweit werden primär Metaboliten untersucht, die bereits in der Vergangenheit in Konzentrationen von mehr als 0,1 µg/l im Grundwasser nachgewiesen wurden. In der Wasser-Datenbank, die das BAFU führt, sind neben den Daten des Langzeitmonitorings auch die Daten der verschiedenen Pilotstudien gespeichert sowie alle zusätzlichen Daten, die von den Labors der kantonalen Fachstellen und den Auftragslabors an den NAQUA-Messstellen erhoben und an das BAFU transferiert wurden. Für insgesamt 106 Metaboliten von 56 Wirkstoffen liegen so Informationen einer variablen Zahl von Messstellen in der BAFU-Datenbank vor. In den Dossiers, die im Rahmen des Zulassungsverfahrens von den Firmen bei der Zulassungsstelle eingereicht werden, sind jedoch insgesamt weit über 1000 potenzielle Metaboliten aufgeführt [5]. Aus finan-

ziellen und analytisch-technischen Gründen ist es nicht möglich, sämtliche dieser Metaboliten im Grundwasser zu analysieren. Zu den meisten Metaboliten liegen daher bisher keine NAQUA-Daten vor.

Ob alle grundwassergängigen, d. h. insbesondere die langlebigen und gleichzeitig mobilen Metaboliten mit den verfügbaren analytischen Methoden im Grundwasser erfasst werden können oder möglicherweise «übersehen» werden, ist bisher unklar. Im Rahmen des Suspect-Screenings der Pilotstudie «Screening Mikroverunreinigungen» 2017/2018 wurden die aufgezeichneten Chromatogramme und Massenspektren der Proben zwar nach über 1000 PSM-Metaboliten durchforstet [4]. Ohne analytisches Referenzmaterial konnte jedoch nicht zweifelsfrei geklärt werden, ob alle diese Metaboliten mit der verwendeten Methode analytisch erfassbar sind. Insbesondere sehr kleine Moleküle (Molmasse <100 Dalton) sowie Moleküle, die nicht bzw. zu schwach ionisieren (z. B. aufgrund fehlender Heteroatome) oder auf der chromatographischen Trennsäule nicht genügend oder zu stark zurückgehalten werden, wurden möglicherweise nicht erkannt. Dies betrifft potenziell besonders mobile und damit grundwassergängige Substanzen. Eine grobe Abschätzung im Non-target-Screening der Pilotstudie ergab, dass an

landwirtschaftlich geprägten Messstellen möglicherweise ein signifikanter Teil der Belastung bisher noch nicht identifiziert ist [6].

Ziel des aktuellen Projekts war daher, anhand der Informationen aus dem Zulassungsverfahren systematisch «neue», also bisher nicht analysierte, potenziell grundwassergängige Metaboliten für das Monitoring zu priorisieren und diese anschließend im Rahmen einer Pilotstudie gezielt im Grundwasser zu identifizieren und zu quantifizieren. So soll sichergestellt werden, dass die Grundwasserqualität hinsichtlich PSM-Metaboliten umfassend erfasst wird und gezielte Massnahmen zum Schutz der Grundwasserressourcen entwickelt werden können. Das Projekt erfüllt auch eine Forderung des Aktionsplans zur Risikoreduktion und nachhaltigen Anwendung von PSM des Bundes (APPSM), Informationen aus dem Zulassungsverfahren systematisch in das Monitoring einfließen zu lassen [7].

PRIORISIERUNG

Das Konzept zur Priorisierung wurde vom BAFU erarbeitet und im Rahmen der Arbeitsgruppe «Parameter NAQUA» mit den kantonalen Fachstellen, dem Bundesamt für Lebensmittelsicherheit und Veterinärwesen (BLV), dem Bundes-

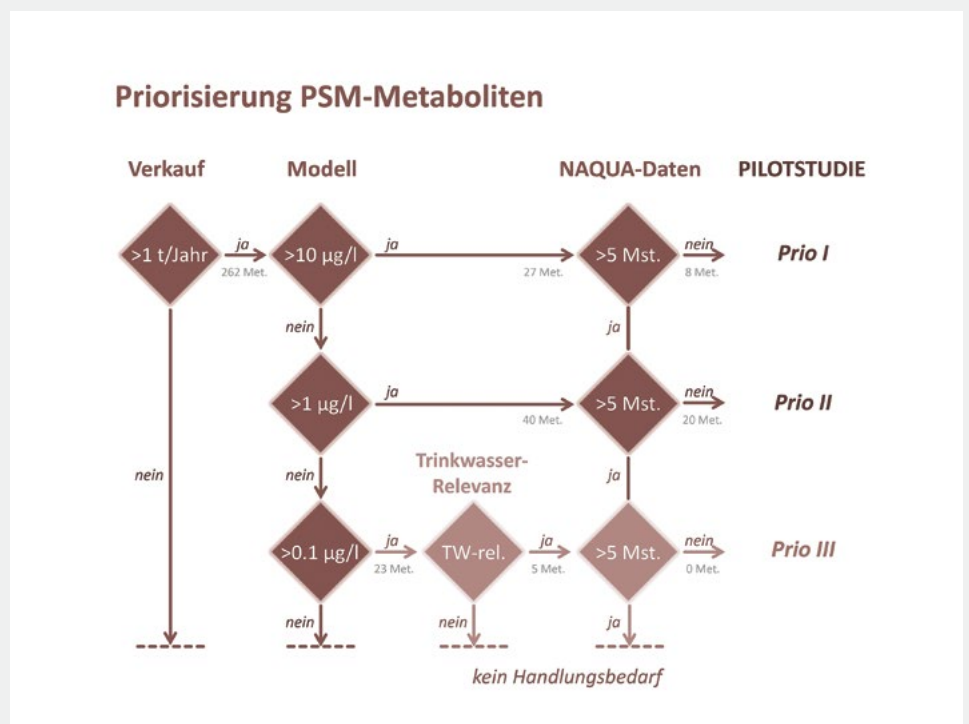


Fig. 1 Priorisierung der PSM-Metaboliten anhand von Verkaufszahlen, Modellprognosen (PEC_n; predicted environmental concentration, normiert) und Trinkwasser-Relevanz. Zum Projektstart lagen die erforderlichen Angaben für insgesamt 655 Metaboliten vor. Mst.: NAQUA-Messstellen; Met.: Metaboliten.

amt für Landwirtschaft (BLW), der Eawag und Agroscope abgestimmt. Die Priorisierung stützt sich zum einen auf die Modellprognosen des Umweltverhaltens der Metaboliten und zum anderen auf die Einsatz- bzw. Verkaufszahlen der zugehörigen Wirkstoffe (Fig. 1). Beide Faktoren sind für den Eintrag der Metaboliten ins Grundwasser massgeblich. Priorisiert werden Metaboliten mit einem hohen Potenzial, das Grundwasser landesweit zu beeinträchtigen. Die Trinkwasserrelevanz der Metaboliten (s. Kap. «Kriterien – Trinkwasserrelevanz»), die sich je nach aktuellem Kenntnisstand im Lauf der Zeit ändern kann, wird in einem nachgelagerten Schritt berücksichtigt.

KRITERIEN

Verkaufszahlen PSM-Wirkstoffe

Die Verkaufszahlen der einzelnen PSM-Wirkstoffe [8] werden jedes Jahr vom BLW erhoben. Die Firmen sind gesetzlich verpflichtet, dem BLW zu melden, in welchen Mengen ihre Produkte auf dem Schweizer Markt verkauft werden. Aus diesen Angaben berechnet das BLW die Gesamtmenge der jährlich verkauften Wirkstoffe. Berücksichtigt wird, dass Produkte ein oder mehrere Wirkstoffe enthalten können und ein Wirkstoff in unterschiedlichen Produkten mehrerer Firmen enthalten sein kann. 2020 waren 291 organisch-synthetische Wirkstoffe zugelassen. Von rund 120 verschiedenen Wirkstoffen wurde mehr als 1 t/Jahr verkauft. 35 dieser Wirkstoffe wurden mit über 10 t/Jahr auf den Markt gebracht.

Modellprognosen PSM-Metaboliten

Die potenzielle Verlagerung von PSM-Metaboliten ins Grundwasser wird im Rahmen des Zulassungsverfahrens sowie der sog. «gezielten Überprüfung» von PSM mit Modellrechnungen abgeschätzt. Die entsprechenden Informationen werden von der Umweltbeurteilungsstelle des Bundes erfasst, die bis Ende 2021 bei Agroscope angesiedelt war und mittlerweile nach dem Entscheid des Bundesrats ans BAFU transferiert wurde. Grundlage für die Modellrechnungen sind die Angaben der Firmen zu Abbau (Halbwertszeit) und Sorption der Wirkstoffe und Metaboliten in min. 4 bzw. 3 unterschiedlichen Böden. Die Firmen müssen diejenigen Metaboliten identifizieren und deren Verhalten im Boden dokumentieren, die bei Laborversuchen im Bodenmaterial Ge-

halte von mehr als 5 bis 10% der Menge des ursprünglich eingesetzten Wirkstoffs erreichen. Mit diesen Daten modellieren sie anschliessend den Eintrag der Wirkstoffe und der betroffenen Metaboliten ins Grundwasser. Neben den Eigenschaften der Substanzen berücksichtigen die verwendeten Modelle den landwirtschaftlichen Einsatz (Dosierung, Zeitpunkt und Häufigkeit der Anwendung in verschiedenen Kulturen) sowie für die Schweiz repräsentative Boden- und Klimaszenarien [9, 10]. Gegebenenfalls fliessen auch Massnahmen zur Risikominderung in die Modellierungen ein, z.B. die Beschränkung der Applikationsfrequenz auf eine Anwendung alle x Jahre. Die Modelle liefern Prognosen für die Konzentration der Metaboliten im Sickerwasser in 1 Meter Bodentiefe direkt unter Parzellen, die mit dem entsprechenden Wirkstoff behandelt sind, die sog. «predicted environmental concentration» (PEC).

Die Ergebnisse der Modellrechnungen, die aus aktuellen Wirkstoff-Prüfungen in der Schweiz und der EU stammen, wurden 2020 erstmals systematisch von Agroscope aufgelistet [11] und NAQUA für die Priorisierung der Metaboliten zur Verfügung gestellt. Wesentliche Treiber für die Zusammenstellung waren der APPSM, die Anpassung der Direktzahlungsverordnung sowie die Parlamentarische Initiative 19.475 «Das Risiko beim Einsatz von Pestiziden reduzieren» [12]. Zusammengestellt wurden die vorhandenen Angaben für diejenigen PSM-Wirkstoffe, die 2019 zugelassen waren. Für die Priorisierung standen so Informationen zu insgesamt 655 Metaboliten von 215 verschiedenen Wirkstoffen zur Verfügung. Zu beachten ist, dass in den Zulassungsdossiers die Metaboliten jeweils mit firmenspezifischen Kürzeln bezeichnet sind. Ein- und derselbe Metabolit trägt daher häufig unterschiedliche Namen. Zudem kann ein Metabolit gegebenenfalls auch aus mehreren unterschiedlichen Wirkstoffen entstehen.

Pro Metabolit wurde jeweils ein PEC berücksichtigt. Dieser PEC, der ursprünglich für eine spezifische Anwendung (Kultur), Dosierung und Applikationsfrequenz, berechnet war, wurde hierfür auf eine Anwendung pro Jahr normiert (PEC_n). Bei knapp 40 Metaboliten liegt der PEC_n bei über $10\mu\text{g/l}$, bei weiteren rund 80 Metaboliten zwischen 1 und $10\mu\text{g/l}$ und bei 110 Metaboliten zwischen 0,1 und $1\mu\text{g/l}$. Zukünftig sollen die Informationen

zu den PEC einmal pro Jahr aktualisiert und für die Priorisierung des Monitorings von Metaboliten im Grund- und Trinkwasser zur Verfügung stehen.

Trinkwasserrelevanz PSM-Metaboliten

Die Trinkwasserrelevanz von PSM-Metaboliten wird im Rahmen des Zulassungs- und Überprüfungsverfahrens von PSM beurteilt. Von der Beurteilungsstelle beim BLW werden diejenigen Metaboliten bewertet, die bei Laborversuchen im Bodenmaterial mehr als 5 bis 10% der Menge des ursprünglich eingesetzten Wirkstoffs ausmachen und zudem in Konzentrationen (PEC) von mehr als $0,1\mu\text{g/l}$ im Grundwasser modelliert sind. Metaboliten gelten gemäss Pflanzenschutzmittelverordnung (PSMV) als relevant, wenn sie bezüglich der biologischen Wirksamkeit vergleichbare Eigenschaften wie der zugehörige Wirkstoff aufweisen, für Organismen ein vergleichbares (oder höheres) Risiko wie dieser Wirkstoff darstellen oder selbst über bestimmte toxikologische Eigenschaften verfügen, die als nicht annehmbar erachtet werden. Hierzu gehören reproduktionstoxische, krebserzeugende oder das Erbgut von Zellen verändernde (genotoxische) Wirkungen oder eine hohe akute Toxizität [9]. Die Resultate der Relevanzbeurteilung werden i. d. R. jährlich publiziert. Zurzeit liegen für 93 Metaboliten von 50 Wirkstoffen Angaben zur Trinkwasser-Relevanz vor [13]. Für PSM-Metaboliten, die als Trinkwasser-relevant eingestuft sind, gilt gemäss Verordnung des EDI über Trinkwasser sowie Wasser in öffentlich zugänglichen Bädern und Duschanlagen (TBDV) ein Höchstwert im Trinkwasser von $0,1\mu\text{g/l}$.

HERLEITUNG SCHWELLENWERTE

Die Schwellenwerte für die Priorisierung bzw. Klassierung anhand der Verkaufszahlen und der Modellprognosen (PEC_n) sind so gewählt, dass diejenigen Metaboliten priorisiert werden, die ein hohes Potenzial besitzen, die Grundwasserqualität landesweit zu beeinträchtigen. Sie wurden mit den vorliegenden NAQUA-Daten hergeleitet. Anhand der Daten 2015 bis 2019 aus dem Langzeitmonitoring und den Pilotstudien wurde ermittelt, wie hoch die «Trefferquote» für verschiedene Schwellenwerte ist.

Insgesamt 22 Metaboliten (von 14 verschiedenen PSM-Wirkstoffen) wurden an den NAQUA-Messstellen in Konzentrationen von mehr als $0,1\mu\text{g/l}$ im Grundwas-

ser nachgewiesen. Bei 18 dieser Metaboliten wurden die zugehörigen Wirkstoffe von 2015 bis 2019 mit durchschnittlich mehr als 1 t/Jahr eingesetzt (Fig. 2). Die übrigen 4 Metaboliten stammen von PSM-Wirkstoffen, die 2019 nicht mehr zugelassen waren, zuvor jedoch während vieler Jahre bzw. Jahrzehnte in hohen Tonnagen angewendet wurden (Atrazin, Dichlobenil, Tolyfluanid). Metaboliten von Wirkstoffen, die aktuell und/oder in der Vergangenheit mit weniger als 1 t/Jahr eingesetzt wurden, wurden an den NAQUA-Messstellen bisher nie in erhöhten Konzentrationen nachgewiesen. Nach gegenwärtigem Kenntnisstand scheint es somit unwahrscheinlich, dass PSM-Wirkstoffe, die in den Jahren zuvor landesweit in geringen Mengen angewendet wurden, die Grundwasserqualität in grösserem Ausmass beeinträchtigen. Für die Priorisierung anhand der Verkaufszahlen wurde daher ein Schwellenwert von 1 t/Jahr gewählt.

Unabhängig von den Verkaufszahlen sind von den 22 Metaboliten, die an den NAQUA-Messstellen $0,1 \mu\text{g/l}$ überschritten, im Zulassungsverfahren insgesamt 12 Metaboliten in Konzentrationen über $10 \mu\text{g/l}$ und weitere 5 Metaboliten in Konzentrationen von 1 bis $10 \mu\text{g/l}$ modelliert – jeweils unter Annahme einer einzigen Anwendung des Wirkstoffs pro Jahr (PEC_n) (Fig. 2). Bei einem Metaboliten liegt die PEC_n zwischen $0,1$ und $1 \mu\text{g/l}$ (Fludioxonil CGA 192155), bei einem anderen unter $0,1 \mu\text{g/l}$ (Glyphosat-Metabolit AMPA). Fludioxonil CGA 192155 überschreitet allerdings nur an einer einzigen NAQUA-Messstelle den Wert von $0,1 \mu\text{g/l}$, AMPA an mehreren Messstellen. Für insgesamt 3 Metaboliten der Wirkstoffe Atrazin, Dichlobenil und Tolyfluanid standen keine PEC_n zur Verfügung, da die Angaben beim Start des Projekts zur Priorisierung nur für aktuell zugelassene Wirkstoffe zusammengestellt worden waren. Somit liefern die NAQUA-Daten gesamthaft keine Anhaltspunkte, dass bei einer PEC_n unter $1 \mu\text{g/l}$ mit einer landesweiten, signifikanten Grundwasserbelastung zu rechnen ist. In Einzelfällen und unter besonders empfindlichen Bedingungen, wie sie z. B. in den vulnerablen Karst-Grundwasservorkommen herrschen, können jedoch auch Metaboliten – und Wirkstoffe –, für die tiefe Konzentrationen prognostiziert sind (z. B. AMPA), (kurzfristig) den Wert von $0,1 \mu\text{g/l}$ überschreiten. Für die Priorisierung der Metaboliten

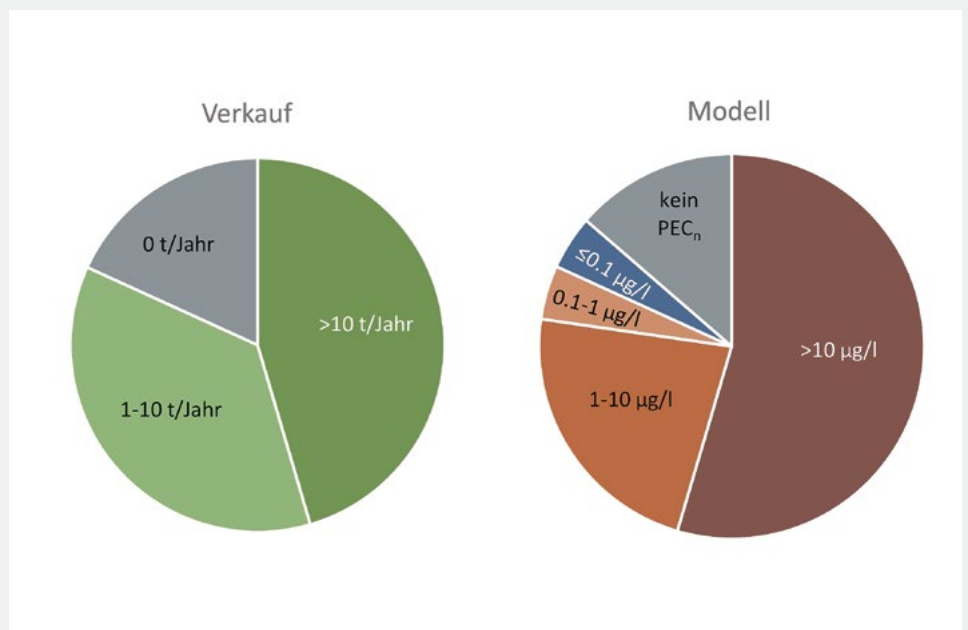


Fig. 2 Verkaufszahlen (Mittelwert 2015-2019) und Modellprognosen (PEC_n) für diejenigen PSM-Metaboliten, die im Grundwasser der NAQUA-Messstellen von 2002 bis 2019 in Konzentrationen von mehr als $0,1 \mu\text{g/l}$ nachgewiesen wurden. Verkauf «0 t/Jahr»: Wirkstoff mittlerweile nicht mehr zugelassen.

anhand der Modellprognosen wurde ein Schwellenwert von $10 \mu\text{g/l}$ und ein weiterer Schwellenwert von $1 \mu\text{g/l}$ gewählt.

PRIORITÄT I, II UND III

Zur Priorisierung der PSM-Metaboliten für die Pilotstudie wurden entsprechend dem Konzept als erstes die Verkaufszahlen der zugehörigen Wirkstoffe geprüft (Fig. 1). Es wurden ausschliesslich Metaboliten derjenigen PSM weiterverfolgt, von denen von 2015 bis 2019 durchschnittlich mehr als 1 t/Jahr verkauft wurden. Dies trifft auf insgesamt 262 Metaboliten zu. Anschliessend wurden diese Metaboliten anhand der PEC_n klassiert bzw. priorisiert:

Priorität I

Metaboliten, die mit einem PEC_n von mehr als $10 \mu\text{g/l}$ im Grund- bzw. Sickerwasser modelliert sind, sind Kandidaten für Priorität I. Dies betrifft insgesamt 27 Metaboliten. Für 16 dieser Metaboliten liegen bereits Daten von mehr als 5 NAQUA-Messstellen vor, weshalb sie im Rahmen der Pilotstudie nicht spezifisch abgeklärt wurden. Nicht berücksichtigt wurden auch 3 Metaboliten von Chlorothalonil, da bereits NAQUA-Daten zu 7 verschiedenen Chlorothalonil-Metaboliten vorliegen und seit Anfang 2020 keine Chlorothalonil-haltigen Produkte mehr eingesetzt werden dürfen. Daher bestand kein Bedarf, weitere Metaboliten dieses Wirkstoffs zu analysieren.

Mit Priorität I wurden somit schlussendlich 8 Metaboliten klassiert (Tab. 1).

Priorität II

Metaboliten, die mit einem PEC_n von 1 bis $10 \mu\text{g/l}$ modelliert sind, sind Kandidaten für Priorität II. Dies betrifft insgesamt 40 Metaboliten. 16 dieser Metaboliten wurden bereits zuvor an mehr als 5 NAQUA-Messstellen analysiert und im Rahmen der Pilotstudie deshalb nicht weiterverfolgt. Nicht berücksichtigt wurden auch ein Metabolit von Chlorothalonil, ein Metabolit von Iprodion und 2 Metaboliten von Propiconazol. Die Zulassung von Iprodion wurde 2019 aufgehoben, die Zulassung von Propiconazol 2020. Zudem wurden beide Wirkstoffe früher lediglich mit 1 bis 2 t/Jahr eingesetzt. Mit Priorität II wurden somit 20 Metaboliten klassiert (Tab. 1).

Nachträglich erweitert wurde die Liste um 3 Metaboliten von 2 Wirkstoffen mit Einsatzmengen von weniger als 1 t/Jahr, die jedoch landesweit auf einer relativ grossen Fläche von mehr als 10 000 ha angewendet wurden. Die mit den beiden Wirkstoffen behandelte Fläche wurde anhand der Verkaufszahlen und der durchschnittlichen, in diesem Fall relativ tiefen Dosierung berechnet. Trotz niedrigerer Gesamt-Tonnage besitzen sie aufgrund ihrer grossflächigen Anwendung ein erhöhtes Potenzial, die Grundwasserqualität an einer grösseren Zahl von Messstellen zu beeinträchtigen. Es

Metabolit	Wirkstoff	Priorität Pilotstudie	Zulassung aufgehoben	Verkauf	Modell (PEC _n)	Trinkwasser Relevanz*	Bestimmungsgrenze	NAQUA-Messstellen					
								[t/Jahr]	[µg/l]	[µg/l]	beprobt	Konzentration	
												> BG	>0,01 µg/l
Captan THPI	Captan	II		41	1,1	n.rel.	/	/	/	/			
Diflufenican AE B107137	Diflufenican	II		3,8	4,5	n.b.	0,002	60	-	-			
Dimethenamid M31	Dimethenamid	I		11	17	n.rel.	0,003	60	-	-			
Fluazifop-butyl Compound X	Fluazifop-butyl	II		2,4	5,0	n.rel.	0,002	60	-	-			
Fludioxonil CGA 339833	Fludioxonil	II		3,2	1,2	n.b.	0,02	60	-	-			
1-OH-Isoproturon	Isoproturon	II	2018	8,1	5,0	n.b.	0,002°	60	-	-			
2-OH-Isoproturon	Isoproturon	II	2018	8,1	1,5	n.b.	0,002°	60	-	-			
Isoproturonpropansäure	Isoproturon	II	2018	8,1	3,5	n.b.	0,002	60	1	-			
Metazachlor BH 479-09	Metazachlor	II		3,8	4,0	rel.	0,002	60	-	-			
Metazachlor BH 479-11	Metazachlor	II		3,8	3,6	rel.	0,003	60	-	-			
Metazachlor BH 479-12	Metazachlor	I		3,8	47	n.rel.	0,025	60	-	-			
Metolachlor CGA 357704	Metolachlor	I		26	15	n.b.	0,025	60	2	2			
Metolachlor CGA 50720	Metolachlor	II		26	3,6	n.b.	0,002	60	-	-			
Metolachlor NOA 436611	Metolachlor	I		26	45	n.b.	0,002	60	-	-			
Metribuzin M17	Metribuzin	II		4,4	7,1	n.rel.	/	/	/	/			
Napropamid NOPA	Napropamid	II		14	1,5	n.rel.	0,004	60	-	-			
Nicosulfuron ASDM	Nicosulfuron	II		1,1	2,0	n.rel.	0,004	60	8	4			
Pethoxamid MET-100	Pethoxamid	II		8,8	8,1	n.b.	0,04	60	-	-			
Pethoxamid MET-101	Pethoxamid	I		8,8	19	n.b.	0,002	60	-	-			
Pethoxamid MET-42	Pethoxamid	I		8,8	21	n.rel.	0,002	15	2	1			
Propyzamid RH-24580	Propyzamid	II		3,0	3,7	n.b.	0,007	60	-	-			
Tembotrion AE 0456148	Tembotrion	(II)		0,9	1,5	n.b.	0,004	60	-	-			
Terbutylazin LM4	Terbutylazin	I		24	10	n.rel.	0,003	60	6	1			
Thiacloprid M30	Thiacloprid	II	2021	1,6	1,7	n.b.	0,005	60	-	-			
Thiacloprid M34	Thiacloprid	II	2021	1,6	2,2	n.b.	0,004	60	-	-			
Thiacloprid M46	Thiacloprid	II	2021	1,6	4,9	n.b.	0,003	60	-	-			
Thiram DMCS	Thiram	I	2020	2,8	31	n.b.	0,003	60	1	-			
Trifloxystrobin NOA 413161	Trifloxystrobin	II		3,2	3,0	n.b.	0,02	60	9	9			
Trifloxystrobin NOA 413163	Trifloxystrobin	II		3,2	6,3	n.b.	0,03	60	1	1			
Triflusalufuron-methyl IN-M7222	Triflusalufuron-methyl	(II)		0,2	2,5	n.b.	0,003	60	-	-			
Triflusalufuron-methyl IN-W6725	Triflusalufuron-methyl	(II)		0,2	1,7	n.b.	0,005	60	-	-			

* BLV, Agroscope, BAFU (März 2022): Relevanz von Pflanzenschutzmittel-Metaboliten im Grund- und Trinkwasser
rel. im Zulassungsverfahren als relevant eingestuft
n.rel. im Zulassungsverfahren als nicht relevant eingestuft
n.b. im Zulassungsverfahren nicht beurteilt
/ keine Daten
° Summe der Isomere 1-OH-Isoproturon und 2-OH-Isoproturon

Tab. 1 PSM-Metaboliten, die anhand der Verkaufszahlen (2015–2019) und Modellprognosen (PEC_n) mit Priorität I, II sowie (II) klassiert sind, sowie Ergebnisse der NAQUA-Pilotstudie PSM-Metaboliten 2021.

handelt sich dabei um die Metaboliten von Tembotrion und Triflusalufuron-methyl.

Priorität III

Metaboliten, die mit einem PEC_n von 0,1 bis 1 µg/l modelliert und zudem als Trinkwasser-relevant eingestuft sind, sind Kandidaten für Priorität III. Dies betrifft insgesamt 5 Metaboliten. Für 2

dieser Metaboliten liegen bereits Daten von mehr als 5 NAQUA-Messstellen vor. Bei den übrigen 3 Substanzen handelt es sich um Metaboliten von Dazomet und Oryzalin. Beide Wirkstoffe werden schweizweit zurzeit allerdings nur auf einer sehr kleinen Fläche eingesetzt: Anhand der Verkaufszahlen und der durchschnittlichen Einsatzmenge wurde

abgeschätzt, dass Dazomet (hochdosiert) auf weniger als 10 ha eingesetzt wird, und Oryzalin auf weniger als 500 ha. Eine grossflächige Beeinträchtigung der Grundwasserressourcen ist demnach unwahrscheinlich, weshalb diese Metaboliten in der Pilotstudie nicht berücksichtigt wurden. Mit Priorität III wurden somit keine Metaboliten klassiert.

ANALYTIK PILOTSTUDIE 2021

Für alle 31 Metaboliten, die mit Priorität I und II klassiert sind, wurden im Rahmen einer Pilotstudie im Jahr 2021 Referenzstandards beschafft und getestet, ob sie mit der bestehenden Screening-Methode der Eawag analysiert werden können. Hierfür wurden die Proben bzw. Messdaten der 60 Messstellen, die für die NAQUA-Pilotstudie «Screening Mikroverunreinigungen» im Jahr 2018 entnommen und gefroren gelagert worden waren, erneut ausgewertet und z.T. nochmals analysiert. Das Einzugsgebiet von jeweils 20 dieser Messstellen ist überwiegend landwirtschaftlich genutzt, urban geprägt oder als weitgehend unbelastet eingestuft [6].

Für die Hälfte der Metaboliten waren analytische Standards bei verschiedenen kommerziellen Anbietern erhältlich. Weitere 12 Standards konnten über die *European Crop Protection Association* (ECPA) direkt bei den Pestizid-Firmen bezogen werden. Die restlichen 4 Standards mussten spezifisch für dieses Projekt synthetisiert werden.

Mit Hilfe der analytischen Standards wurde zunächst in den vorhandenen Chromatogrammen (aufgezeichnet 2018) nach den exakten Massen und Retentionszeiten der priorisierten Metaboliten gesucht. Aufgrund der Resultate wurden anschliessend 15 Proben ausgewählt und erneut aufgearbeitet. Berücksichtigt wurden Proben, in denen wegen der Signalintensität erhöhte Konzentrationen für einzelne Metaboliten erwartet wurden. Diese 15 Proben wurden mit dem gleichen Verfahren analysiert, das bereits im Rahmen der Pilotstudie «Screening Mikroverunreinigungen» 2017/2018 eingesetzt worden war [6]. Sie wurden zunächst mit vakuumunterstützter Verdampfung 100-fach aufkonzentriert und danach mit Reverse-Phase-Flüssigkeitschromatographie gekoppelt mit hochauflösender Massenspektrometrie analysiert. Mit demselben Verfahren wurden auch die Kalibrationsstandards sowie mehrere Blindproben (Reinstwasser mit isotonenmarkierten internen Standards) aufgearbeitet und analysiert, um Verunreinigungen während der einzelnen Analyseschritte auszuschliessen. Die Metaboliten in den Proben wurden anhand der von den Referenzstandards bekannten Retentionszeiten und der substanzspezifischen MS/MS-Fragmente identifiziert.

Die Konzentrationen wurden mithilfe von isotonenmarkierten internen Standards und den aus den Referenzsubstanzen hergestellten Kalibrationsstandards abgeschätzt.

Trotz Lagerung bei -20°C kann nicht völlig ausgeschlossen werden, dass in den Proben seit 2018 gewisse Abbauprozesse stattgefunden haben. Um die Vergleichbarkeit mit der ursprünglichen Messung sicherzustellen, wurden ausgewählte Wirkstoffe und Metaboliten erneut analysiert, wie Atrazin oder Methyl-desphenyl-Chloridazon. Für diese Substanzen wurde keine Abweichung festgestellt, die grösser als die erwartete Messunsicherheit von 25% war.

In den übrigen 45 Proben wurden die Konzentrationen retrospektiv aus den 2018 ermittelten Daten abgeschätzt, wobei eine Korrektur mit den erneut analysierten Proben erfolgte. Wegen dieser retrospektiven Auswertung handelt es sich um eine halbquantitative Abschätzung der Konzentrationen und nicht um eine exakte Quantifizierung. Teilweise fehlen für gewisse Metaboliten in den Messdaten von 2018 auch detaillierte Informationen zu einzelnen MS/MS-Fragmenten, so dass die Identifizierung nur auf der exakten Molekülmasse und Retentionszeit beruht.

Von den 31 priorisierten PSM-Metaboliten konnten insgesamt 29 mit der verwendeten analytischen Methode erfasst und eine Konzentration in den Proben abgeschätzt werden. Nicht analysiert werden konnten die beiden Metaboliten Metribuzin M17 und Captan THPI. Für die Analyse von Metribuzin M17 war die Methode nicht empfindlich genug. Bei Captan THPI lag es an der schlechten chromatographischen Trennung. Für drei Viertel der übrigen Metaboliten wurde eine Bestimmungsgrenze unter $0,01\ \mu\text{g/l}$ erreicht, für die restlichen 25% zwischen $0,01$ und $0,05\ \mu\text{g/l}$.

Um den Metaboliten Pethoxamid Met-42 zuverlässig nachzuweisen, musste die verwendete chromatographische Methode geringfügig angepasst werden. Daher konnte Pethoxamid Met-42 nur in den Proben ausgewertet werden, die neu aufgearbeitet worden waren.

RESULTATE UND DISKUSSION

PILOTSTUDIE PSM-METABOLITEN 2021

Insgesamt wurden 8 der neu priorisierten und analysierbaren 29 PSM-Metaboliten

im Rahmen der Pilotstudie 2021 im Grundwasser nachgewiesen (Tab. 1). Die Konzentrationen lagen in allen 60 Proben unter $0,1\ \mu\text{g/l}$. Die beiden Trifloxystrobin-Metaboliten NOA 413161 und NOA 413163 erreichten mit jeweils ca. $0,085\ \mu\text{g/l}$ die höchsten Konzentrationen.

Der Metabolit Trifloxystrobin NOA 413161 wurde an 9 Messstellen und damit am häufigsten detektiert. Sein Vorkommen im Grundwasser ist auch aus Deutschland bekannt [14]. Für beide Trifloxystrobin-Metaboliten (NOA 413161 und NOA 413163) ergab bereits das Suspect-Screening der Pilotstudie «Screening Mikroverunreinigungen» 2017/2018 in 16 von 31 Proben Treffer, die allerdings aufgrund geringer Empfindlichkeit und wenig aussagekräftiger MS/MS-Spektren nicht weiterverfolgt wurden. Beide Metaboliten wurden damals nicht identifiziert und quantifiziert.

Nicosulfuron ASDM wurde 2021 ebenfalls relativ häufig nachgewiesen, allerdings ohne dass die Substanz im Screening 2017/2018 detektiert worden war. Verglichen mit zwei anderen Metaboliten dieses Wirkstoffs (Nicosulfuron UCSN und AUSN), die bereits 2017/2018 nachgewiesen worden waren, waren die Konzentrationen jedoch deutlich tiefer.

Auch die neu detektierten Metaboliten von Terbuthylazin (LM 4) und Metolachlor (CGA 357704) traten in tieferen Konzentrationen auf als die im Suspect-Screening 2017/2018 identifizierten bzw. bereits zuvor im Langzeitmonitoring analysierten Metaboliten dieser Wirkstoffe (Terbuthylazin LM6, Metolachlor-ESA (CGA 354743), Metolachlor-OXA (CGA 51202), Metolachlor CGA 368208, Metolachlor NOA 413173).

Erstmals im Schweizer Grundwasser nachgewiesen wurde ein Metabolit von Pethoxamid. Aufgrund der leicht angepassten Analyseverfahren ist jedoch keine Aussage über das Vorkommen von Pethoxamid Met-42 in den 45 ausschliesslich retrospektiv ausgewerteten Proben möglich. Der Metabolit ist also möglicherweise im Grundwasser weiter verbreitet als aus den Ergebnissen der 2021 analysierten Proben ersichtlich.

Dieser Metabolit von Pethoxamid sollte daher zukünftig im Auge behalten werden, ebenso wie die beiden Metaboliten von Trifloxystrobin, die im Rahmen der Pilotstudie knapp unterhalb von $0,1\ \mu\text{g/l}$ auftraten. Sie werden im Rahmen von NAQUA bisher nicht obligatorisch lan-

desweit analysiert. Die beteiligten Labors sind jedoch über die Ergebnisse informiert und können entscheiden, ob sie diese Metaboliten in ihr Analysenprogramm aufnehmen. Falls die Metaboliten in Zukunft an einer Messstelle in Konzentrationen über $0,1\ \mu\text{g/l}$ nachgewiesen werden, ist eine Aufnahme ins Langzeitmonitoring vorgesehen.

Das Interkantonale Labor (IKL), das neben den NAQUA-Proben weitere Grund- und Trinkwasserproben für mehrere Kantone in der Ostschweiz analysiert, hat bereits 8 der 31 Metaboliten der Priorität I und II in das kantonale Routine-Monitoring aufgenommen und von Januar bis September 2022 in knapp 300 Grund- und Trinkwasserproben untersucht. Die entsprechenden Ergebnisse stimmen gut mit den Ergebnissen der NAQUA-Pilotstudie überein. Vom IKL wurden in der Ostschweiz die 3 Metaboliten Trifloxystrobin NOA 413163, Metazachlor BH 479-12 und Terbutylazin LM 4 nachgewiesen. Die maximale Konzentration von Trifloxystrobin NOA 413163 lag ähnlich wie in der NAQUA-Pilotstudie knapp unter $0,1\ \mu\text{g/l}$. Metazachlor BH 479-12, das an den 60 NAQUA-Messstellen nicht auftrat, wurde nur in einer der knapp

300 kantonalen Proben nachgewiesen; die Konzentration lag mit $0,04\ \mu\text{g/l}$ allerdings deutlich unter $0,1\ \mu\text{g/l}$. Terbutylazin LM 4 wurde nur einmal und in einer Konzentration von weniger als $0,02\ \mu\text{g/l}$ nachgewiesen. Die Metaboliten Trifloxystrobin NOA 413161 und Pethoxamid Met-42, die in der NAQUA-Pilotstudie am häufigsten nachgewiesen wurden, wurden durch das IKL bisher noch nicht untersucht.

LANGZEITMONITORING UND PILOTSTUDIEN 2002–2020

Werden alle verfügbaren NAQUA-Daten aus dem Langzeitmonitoring und den verschiedenen Pilotstudien, inkl. der Pilotstudie zu den priorisierten PSM-Metaboliten 2021, zusammengefasst, so zeigt sich, dass die Metaboliten der drei Wirkstoffe Chlorothalonil, Chloridazon und Metolachlor die Grundwasserqualität mit Abstand am stärksten beeinträchtigen (Fig. 3, Tab. 2). Die wichtigsten Metaboliten, die in Konzentrationen von mehr als $0,1\ \mu\text{g/l}$ im Grundwasser auftraten, waren somit bereits in den vorgängigen Pilotstudien erfasst worden. Mittlerweile sind sie Teil des Langzeitmonitorings von NAQUA.

Der Metabolit Chlorothalonil R471811, der seit 2020 landesweit analysiert wird, überschreitet an gut 180 NAQUA-Messstellen $0,1\ \mu\text{g/l}$, d. h. an jeder dritten Messstelle. Im Mittelland sind mehr als 60% der Standorte betroffen. Insgesamt 7 verschiedene Chlorothalonil-Metaboliten werden im Grundwasser nachgewiesen, 4 der Metaboliten überschreiten $0,1\ \mu\text{g/l}$. Im Grundwasser ebenfalls seit vielen Jahren weit verbreitet sind die beiden Metaboliten von Chloridazon. Obwohl bereits seit 2013 weniger als 5 t/Jahr eingesetzt wurden, tritt Desphenyl-Chloridazon an 14% der Messstellen immer wieder in Konzentrationen von mehr als $0,1\ \mu\text{g/l}$ auf.

An dritter Stelle folgen die verschiedenen Metaboliten von Metolachlor. Insgesamt 4 Metaboliten von Metolachlor überschreiten bisher $0,1\ \mu\text{g/l}$, Metolachlor-ESA (CGA 354743) mit 6% der Messstellen am häufigsten.

Bisher deutlich seltener wurden die Metaboliten von Dimethachlor, Terbutylazin und Nicosulfuron mit Werten über $0,1\ \mu\text{g/l}$ nachgewiesen (Tab. 2). Zu diesen Metaboliten wird allerdings erst mit den NAQUA-Daten 2021 bzw. 2022 ein landesweiter und statistisch belastbarer Überblick vorliegen.

In den letzten Jahren rückläufig sind die Werte der Metaboliten von Atrazin und Dichlobenil (Fig. 3). Diese Wirkstoffe sind bereits seit 2007 bzw. 2013 nicht mehr zugelassen.

MESSWERTE VERSUS MODELLPROGNOSEN

Rund jeder zweite Metabolit, der im Sickerwasser mit einem PEC_n von mehr als $10\ \mu\text{g/l}$ modelliert ist und als Wirkstoff landesweit mit mehr als 1 t/Jahr eingesetzt wurde, überschreitet an den NAQUA-Messstellen im Grundwasser den Wert von $0,1\ \mu\text{g/l}$ (Fig. 4). Weitere 25% dieser Metaboliten werden im Grundwasser in tieferen Konzentrationen nachgewiesen. Von den Metaboliten, die im Sickerwasser mit einem PEC_n zwischen 1 und $10\ \mu\text{g/l}$ prognostiziert sind und als Wirkstoffe landesweit mit mehr als 1 t/Jahr eingesetzt wurden, überschreiten rund 10% den Wert von $0,1\ \mu\text{g/l}$ im Grundwasser. Weitere gut 40% dieser Metaboliten werden in tieferen Konzentrationen nachgewiesen.

Die modellierten Konzentrationen im Sickerwasser bilden somit das Risiko für erhöhte Konzentrationen im Grundwasser gut ab. Dabei ist zu berücksich-

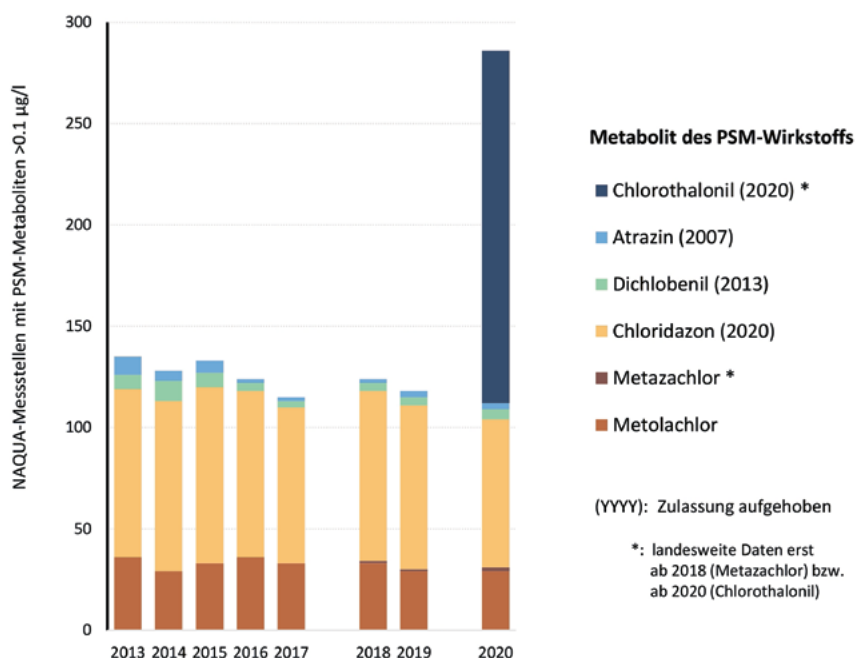


Fig. 3 Entwicklung der PSM-Metaboliten im Grundwasser an den NAQUA-Messstellen von 2013 bis 2020.

Pro Wirkstoff ist derjenige Metabolit berücksichtigt, der am häufigsten und in den höchsten Konzentrationen nachgewiesen wurde. Dargestellt sind ausschliesslich Metaboliten, die landesweit analysiert wurden und den Wert von $0,1\ \mu\text{g/l}$ überschritten. Landesweite Daten für Metaboliten von Metazachlor liegen erst seit 2018 vor, für Metaboliten von Chlorothalonil seit 2020.

Metabolit	Wirkstoff	Zulassung aufgehoben	Verkauf	Modell (PEC _n)	Trinkwasser Relevanz*	NAQUA-Messstellen		
						beprobt	Konzentration	
							> BG	>0,1 µg/l
Desethyl-atrazin	Atrazin	2007	0	–	rel.	543	330	48
Desethyl-desisopropyl-atrazin	Atrazin, (Simazin)	2007, (2007)	0; (0)	–	rel.	543	136	3
Desisopropyl-atrazin	Atrazin, (Simazin, Terbutylazin)	2007, (2007, –)	0; (0; 23,8)	– ; (– ; –)	n.b.	59	40	2
Desphenyl-chloridazon (B)	Chloridazon	2020	3,9	52	n.rel.	536	216	103
Methyl-desphenyl-chloridazon (B1)	Chloridazon	2020	3,9	21	n.rel.	536	177	35
Chlorthalonil R417888	Chlorothalonil	\$	35	19	#	523	188	55
Chlorthalonil R419492	Chlorothalonil	\$	35	28	#	102	43	12
Chlorthalonil R471811	Chlorothalonil	\$	35	16	#	517	260	181
Chlorthalonil SYN 507900	Chlorothalonil	\$	35	18	rel.	486	40	6
2,6-Dichlorbenzamid (BAM)	Dichlobenil, (Fluopicolid)	2013, (–)	0; (0,6)	– ; (1,6)	n.rel.	538	196	27
Dimethachlor CGA 369873	Dimethachlor		5,6	79	n.rel.	354	102	10
Dimethachlor-ESA (CGA 354742)	Dimethachlor		5,6	16	n.rel.	503	33	7
Dimethachlor-OXA (CGA 50266)	Dimethachlor		5,6	33	n.rel.	285	10	2
Fludioxonil CGA 192155	Fludioxonil		3,2	0,3	n.b.	86	2	1
AMPA	Glyphosat		180	0	n.b.	531	28	14
Metazachlor-OXA (BH 479-04)	Metazachlor		3,8	19	n.rel.	532	62	9
Metazachlor-ESA (BH 479-08)	Metazachlor		3,8	43	n.rel.	491	32	4
Metolachlor CGA 368208	Metolachlor		26	5,8	n.b.	379	47	3
Metolachlor NOA 413173	Metolachlor		26	3,2	n.b.	367	64	10
Metolachlor-ESA (CGA 354743)	Metolachlor		26	82	n.rel.	537	219	62
Metolachlor-OXA (CGA 51202)	Metolachlor		26	62	n. rel.	537	82	13
Nicosulfuron UCSN	Nicosulfuron		1,1	1,5	n.rel.	320	72	3
Propachlor-ESA	Propachlor	2011	0	–	rel.	536	6	1
Terbutylazin LM6	Terbutylazin		24	4,7	n.rel.	331	82	1
N,N-Dimethylsulfamid	Tolylfluamid, (Dichlofluamid)	2011, (B)	0; (B)	– ; (B)	n.rel.	315	82	9

[...] Wirkstoff mit untergeordneter Bedeutung für Nachweise Metabolit
 \$ seit 2020 ist der Einsatz Chlorothalonil-haltigen Produkte verboten
 B Zulassung ausschliesslich als Biozid
 * BLV, Agroscope, BAFU (März 2022): Relevanz von Pflanzenschutzmittel-Metaboliten im Grund- und Trinkwasser
 rel. im Zulassungsverfahren als relevant eingestuft
 n.rel. im Zulassungsverfahren als nicht relevant eingestuft
 n.b. im Zulassungsverfahren nicht beurteilt
 # im Streit (Zwischenverfügung BVGer 15.02.21), Entscheid pendent

Tab. 2 PSM-Metaboliten im Grundwasser der NAQUA-Messstellen, die von 2002 bis 2020 den Wert von 0,1 µg/l überschritten, inkl. Verkaufszahlen (2015–2019), Modellprognosen (PEC_n) und Einstufung der Trinkwasser-Relevanz. Berücksichtigt ist jeweils der Maximalwert pro Messstelle.

tigen, dass die Modellrechnungen im Zulassungsverfahren die Konzentration der Metaboliten in 1 m Bodentiefe prognostizieren, und dies jeweils direkt unter den behandelten Parzellen. Die NAQUA-Messstellen erfassen dagegen die Konzentrationen in Förderbrunnen und Quellen, an denen Grundwasser aus dem gesamten Einzugsgebiet gewonnen wird. Das Einzugsgebiet der NAQUA-Messstellen umfasst typischerweise zwischen 10 und 100 ha und ist meist durch unterschiedliche Bodennutzungen geprägt. Ackerflächen wechseln häufig mit Grünflächen, Wald und Siedlungsflächen ab. Ein PSM-Wirkstoff wird daher meist nur auf einer Teilfläche des Einzugsgebiets angewendet. Im Förderbrunnen bzw. an

der Quelle mischt sich so jeweils belastetes Wasser von behandelten Flächen mit unbelastetem Wasser aus dem übrigen Einzugsgebiet. Auch die Infiltration von Flusswasser kann wesentlich zur Verdünnung lokaler Belastungen beitragen. Insbesondere Flüsse aus alpinen Regionen, die kaum PSM-Metaboliten enthalten, können eine wichtige Rolle für die Grundwasserqualität in Flussnähe spielen. Unter Berücksichtigung dieser Gegebenheiten ist die «Trefferquote» insbesondere bei Metaboliten, für welche die Modellrechnungen hohe Konzentrationen (PEC_n) im Sickerwasser prognostizieren, relativ hoch. Dies zeigt, dass die Modelle, die im Zulassungsverfahren eingesetzt werden, das Potenzial

für eine Auswaschung ins Grundwasser tendenziell gut abbilden.

Mit den NAQUA-Daten nicht abbilden lässt sich der Eintrag spezifischer Wirkstoffe bzw. Metaboliten aus einzelnen Kulturen ins Grundwasser. Hierfür wären detaillierte Feldstudien unter kontrollierten meteorologischen und hydrogeologischen Bedingungen erforderlich. Die NAQUA-Daten eignen sich somit nicht, um die Unbedenklichkeit einzelner Wirkstoffe im Zulassungsverfahren nachzuweisen. Überschreiten Wirkstoffe oder ihre Metaboliten an den Messstellen dagegen verbreitet und wiederholt den Wert von 0,1 µg/l, so muss gemäss dem neuen Bundesgesetz über die Verminderung der Risiken durch den Einsatz von Pestiziden

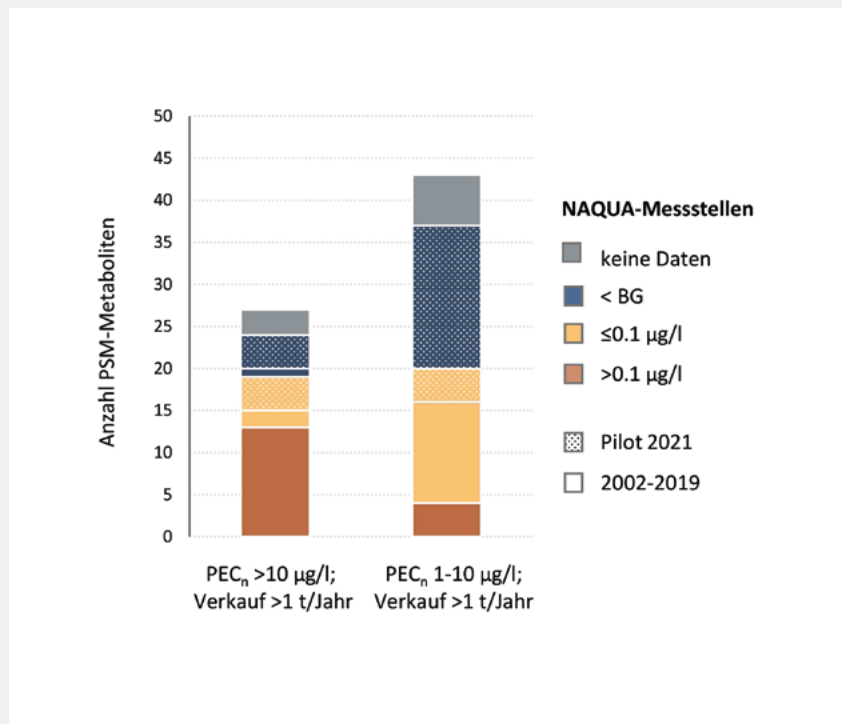


Fig. 4 PSM-Metaboliten im Grundwasser der NAQUA-Messstellen in Relation zu den Modellprognosen (PEC_n). Langzeitmonitoring 2002-2019 sowie Pilotstudie 2021.

die Zulassung des betroffenen Wirkstoffs überprüft und angepasst werden.

FAZIT UND AUSBLICK

Um Massnahmen zum Schutz der Grundwasserressourcen entwickeln zu können, ist es erforderlich, potenziell problematische Substanzen möglichst frühzeitig mit dem Monitoring der Nationalen Grundwasserbeobachtung NAQUA zu erkennen. Je besser die Datengrundlage aus dem

Zulassungsverfahren ist, desto gezielter und effizienter kann die Priorisierung und Auswahl der Metaboliten hierfür erfolgen. Systematisch strukturierte und aktuelle Informationen aus dem Zulassungsverfahren sind für das Monitoring äusserst wertvoll, auch vor dem Hintergrund limitierter finanzieller und personeller Ressourcen.

Da die Angaben, vor allem für ältere Wirkstoffe, jedoch teilweise fehlen und die Informationen zu den Metaboliten aus dem Zulassungsverfahren häufig mehr als 15 Jahre alt sind, wird die Zusammenstellung nie abschliessend bzw. vollständig sein. Modellprognosen können zudem die Komplexität der biogeochemischen Reaktionen und Transportprozesse im Boden nur bedingt abbilden, sodass die Bildung und Verlagerung einzelner Metaboliten unter realen Bedingungen unter- oder überschätzt wird. Wie hoch die Belastung des Grundwassers mit PSM-Metaboliten in der Realität tatsächlich ist, zeigen daher erst die chemischen Analysen der Grundwasserproben. Um den Zustand des Grundwassers zuverlässig zu erfassen, ist eine leistungsstarke Analytik unabdingbar. Das Screening - auf Basis umfangreicher Substanzlisten und der hochauflösenden Massenspektrometrie - hat sich dabei als äusserst hilfreiches Instrument erwiesen, um problematische Metaboliten im Grundwasser zu

erkennen. So wurden in den Pilotstudien 2007/2008 und 2017/2018 bereits die für die Grundwasserqualität wesentlichen Metaboliten identifiziert.

Besonders mobile Metaboliten sind jedoch nach wie vor eine Herausforderung für die Analytik. Um sie zu erfassen, sind in Kombination mit der hochauflösenden Massenspektrometrie neue chromatographische Trennverfahren (z. B. *Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography*, Ionenchromatographie) erforderlich, die in der Routineanalytik für organische Substanzen im Wasser bisher noch wenig zum Einsatz kommen.

Der ebenfalls hoch mobile und zudem persistente Metabolit Trifluoressigsäure (TFA), der gemäss neuesten Erkenntnissen im Grundwasser als Trifluoacetat omnipräsent zu sein scheint, wurde allerdings bereits in der Pilotstudie 2017/2018 - zumindest qualitativ - in den Proben nachgewiesen. TFA entsteht nach Angaben des deutschen Umweltbundesamts potenziell aus mehr als 20 verschiedenen PSM-Wirkstoffen (u. a. Flufenacet) [15], gelangt jedoch auch aus Kältemitteln und Treibgasen in die Atmosphäre und von dort mit dem Niederschlag flächendeckend ins Grundwasser. Lokal können auch Siedlungs- und Industrieabwässer eine Rolle spielen. Aus methodischen Gründen wird die Bildung von TFA aus PSM-Wirkstoffen in Laborversuchen häufig unterschätzt, weshalb TFA auf Basis der Informationen aus dem Zulassungsverfahren ursprünglich nicht mit einer PEC gelistet war. Um TFA trotz seiner geringen Molekülgrösse und hohen Mobilität sicher und mit entsprechender Empfindlichkeit quantifizieren zu können, wurde in der Zwischenzeit ein eigenes analytisches Verfahren entwickelt. Nachdem 2021 erste spezifische Analysen zu TFA erfolgten, findet 2022 und 2023 nun eine landesweite Pilotstudie an allen NAQUA-Messstellen statt, die auch Aufschluss über die unterschiedlichen Quellen von TFA im Grundwasser geben soll.

Zukünftig sollen die Informationen aus dem Zulassungsverfahren zu den prognostizierten Konzentrationen (PEC) einmal pro Jahr aktualisiert werden, sofern neue relevante Angaben zu einzelnen Metaboliten vorliegen. Zusammen mit den jährlich aktualisierten Verkaufszahlen der Wirkstoffe werden die PEC im Rahmen der Nationalen Grundwasserbeobachtung NAQUA systematisch zur Priorisierung der Metaboliten genutzt.

DANK

Ein herzliches Dankeschön allen Kolleginnen und Kollegen innerhalb und ausserhalb des BAFU, die sich seit vielen Jahren für die Nationale Grundwasserbeobachtung NAQUA engagieren, *Dario Hilpertschauer* für seinen Einsatz bei der Aufarbeitung der verschiedenen Datensätze, *Philipp Longrée* (Eawag) für die Unterstützung im Labor, *Flavio Malaguerra*, *Fabian Soltermann*, *Reto Murali*, *Muris Korkaric*, *Alexandre Gurba* (BAFU), *Christian Schätti-Zundel* (BLV) sowie allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe «Parameter NAQUA» für die wertvollen Rückmeldungen zum Manuskript und den konstruktiven Austausch. Referenzstandards von PSM-Metaboliten wurden von Arysta, BASF, Bayer, Corteva, FMC, Syngenta und UPL zur Verfügung gestellt. Besten Dank!

Die Ergebnisse der Abklärungen werden selbstverständlich auch den kantonalen Fachstellen für das Monitoring von Grund- und Trinkwasser sowie den Wasserversorgungen für die Selbstkontrolle zur Verfügung stehen.

Metaboliten, die an einzelnen Messstellen den Wert von 0,1 µg/l überschreiten, werden in das NAQUA-Langzeitmonitoring integriert und an allen NAQUA-Messstellen analysiert. Treten Metaboliten in der Folge verbreitet und wiederholt im Grundwasser über dem Wert von 0,1 µg/l auf, muss die Zulassung der betroffenen Wirkstoffe überprüft werden. Die Nationale Grundwasserbeobachtung NAQUA wird auch in Zukunft ihre Partner in den Kantonen und Wasserversorgungen, die involvierten Bundesstellen und die Öffentlichkeit regelmässig über die Ergebnisse informieren.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Bundesamt für Umwelt BAFU (2019): Zustand und Entwicklung Grundwasser Schweiz. Ergebnisse der Nationalen Grundwasserbeobachtung NAQUA. Bern. Umwelt-Zustand Nr. 1901
- [2] Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft BUWAL, Bundesamt für Wasser und Geologie BWG (2004): NAQUA – Grundwasserqualität in der Schweiz 2002/2003. Bern
- [3] Hanke, I. et al. (2007): Arzneimittel und Pestizide im Grundwasser. Gas Wasser Abwasser gwa. 3/2007: 187–196
- [4] Kiefer, K. et al. (2019): Pflanzenschutzmittel-Metaboliten im Grundwasser. Ergebnisse aus der NAQUA-Pilotstudie «Screening». Aqua & Gas 11/2019: 14–23
- [5] Latino, D.A.R.S. et al. (2017): Eawag-Soil in enviPath: a new resource for exploring regulatory pesticide soil biodegradation pathways and half-life data. Environmental Science: Processes and Impacts. 19(3): 449–464
- [6] Kiefer, K. et al. (2021): Identification of LC-HRMS nontarget signals in groundwater after source related prioritization. Water Research 196: 116994
- [7] Bundesrat (2017): Aktionsplan zur Risikoreduktion und nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln
- [8] Bundesamt für Landwirtschaft BLW (202x): Verkaufsmengen je Pflanzenschutzmittel-Wirkstoff. Aktuelle Version verfügbar unter: <https://www.blw.admin.ch/blw/de/home/nachhaltige-produktion/pflanzenschutz/verkaufsmengen-der-pflanzenschutzmittel-wirkstoffe.html>
- [9] Balmer, M. et al. (2017): Grundwasser und Pflanzenschutzmittel: Beurteilung von Metaboliten bei der Zulassung und Anforderungen an nicht relevante Metaboliten. Aqua & Gas 10/2017: 37–45
- [10] FOCUS (2014): Assessing Potential for Movement of Active Substances and their Metabolites to Ground Water in the EU. The Final Report of the Ground Water Work Group of FOCUS (Forum for the Co-ordination of pesticide fate models and their Use), EC Document Reference Sanco/13144/2010, version 3
- [11] Korkaric, M. et al. (2020): Datengrundlage und Kriterien für eine Einschränkung der PSM-Auswahl im ÖLN: Schutz der Oberflächengewässer, der Bienen und des Grundwassers (Metaboliten), sowie agronomische Folgen der Einschränkungen. Agroscope Science 106: 1–31.
- [12] Korkaric, M. et al. (2022): Nationale Risikoindikatoren basierend auf dem Verkauf von Pflanzenschutzmitteln. Agrarforschung Schweiz 13: 1–10
- [13] Bundesamt für Lebensmittelsicherheit und Veterinärwesen BLV, Zulassungsstelle Pflanzenschutzmittel, Agroscope, Bundesamt für Umwelt BAFU (2022): Relevanz von Pflanzenschutzmittel-Metaboliten im Grund- und Trinkwasser gemäss EU-Leitfaden. Aktuelle Version verfügbar unter: <https://www.blv.admin.ch/blv/de/home/zulassung-pflanzenschutzmittel/anwendung-und-vollzug/weisungen-und-merkblaetter.html>
- [14] Reemtsma, T. et al. (2013): Emerging pesticide metabolites in groundwater and surface water as determined by the application of a multimethod for 150 pesticide metabolites. Water Research 47: 5535
- [15] Umweltbundesamt (2021): Chemikalieneintrag in Gewässer vermindern – Trifluoressigsäure (TFA) als persistente und mobile Substanz mit vielen Quellen. Dessau-Rosslau

> SUITE DU RÉSUMÉ

eaux de percolation fournit donc une bonne estimation du risque de transfert vers les eaux souterraines. En outre, il en ressort clairement qu'une analytique basée sur des listes exhaustives de substances et l'utilisation des méthodes les plus récentes sont primordiales. Les métabolites dépassant 0,1 µg/l dans les eaux souterraines ont déjà été détectés auparavant dans les études pilotes «Screening des micropolluants» et font désormais partie du monitoring à long terme de NAQUA au niveau national.

Warum Anna bei den Young Professionals mitmacht?
Das erzählt sie gleich selbst...

V S A
YOUNG PROFESSIONALS
Das junge Netzwerk
Réseau jeunes du VSA | La rete dei giovani

vsa.ch/YP