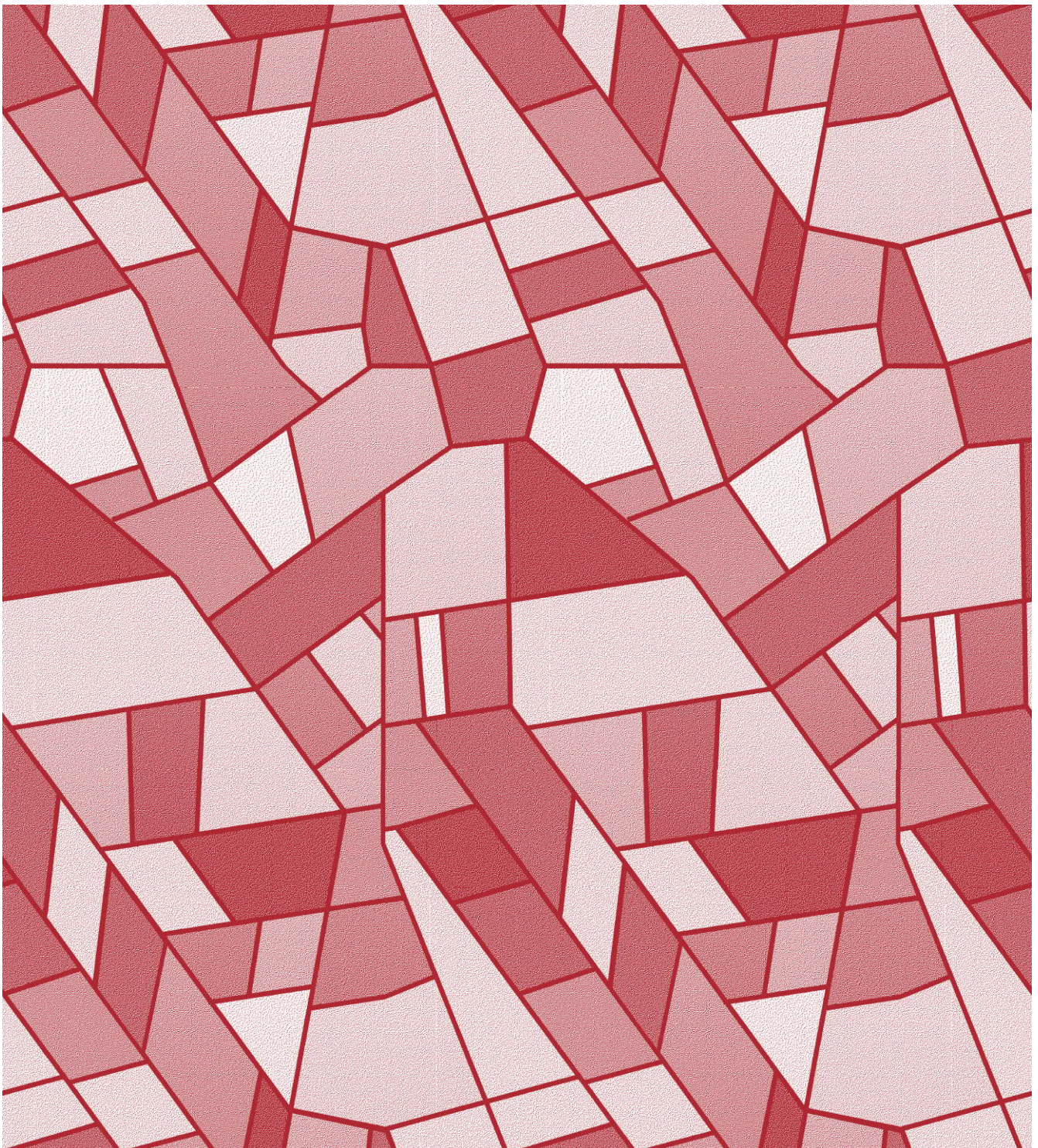


Auswertung von Messdaten der Rhein- überwachungsstation

Berechnung von Verlustraten von PSM-Wirkstoffen des Schweizer Rheineinzugsgebiets

29.9.2022



Impressum

Projektteam

Simon Spycher, EBP

Tobias Doppler, VSA

EBP Schweiz AG

Mühlebachstrasse 11

8032 Zürich

Telefon +41 44 395 16 16

info@ebp.ch

www.ebp.ch

VSA Plattform Wasserqualität

c/o Eawag

Überlandstrasse 133

8600 Dübendorf

Begleitung seitens BAFU

Nicole Munz, Abteilung Wasser

Fabian Soltermann, Abteilung Wasser

Hinweis

Diese Studie wurde im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU) verfasst. Für den Inhalt ist allein der Auftragnehmer verantwortlich.

Zusammenfassung

Die Daten der Rheinüberwachungsstationen stellen eine wertvolle Quelle für die Wirkungskontrolle des Aktionsplan Pflanzenschutzmittel (AP PSM) dar. Um das Zwischenziel des AP PSM «Emissionen der verbleibenden Anwendungen bis 2027 um 25% gegenüber der Periode 2012-2015 reduzieren» zu überprüfen, wurden für die vorliegende Analyse insgesamt 154 Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe auf ihre Eignung als Indikatormaterialien untersucht. Insgesamt weisen 7 Herbizide seit dem Jahr 2013 ausreichend hohe Nachweishäufigkeiten auf und ein Fungizid seit dem Jahr 2019. Für die 8 Wirkstoffe wurden jährliche Frachten bestimmt und anhand der öffentlich verfügbaren Verkaufsmengen Verlustraten berechnet.

Die Verlustraten erlauben es den Effekt schwankender Einsatzmengen zu berücksichtigen. Um den noch wichtigeren Effekt der Witterungseinflüsse zu berücksichtigen, wurde eine als Abflusskorrektur bezeichnete Beziehung zwischen Verlustrate und mittlerem Abfluss benutzt. Dank der Abflusskorrektur lassen sich die interannuellen Schwankungen deutlich reduzieren, wodurch Trends früher erkannt werden. Es hat sich gezeigt, dass für die untersuchten Wirkstoffe eine starke Korrelation zwischen Verlustraten und Abfluss besteht, was darauf hinweist, dass für diese Wirkstoffe die Abschwemmung einen wichtigen Eintragspfad darstellt. Die Auswertung für die Jahre ergab für den Zeitraum von 2013-2020 zwar noch keine Hinweise, auf eine Reduktion der Emissionen der 8 Wirkstoffe. Dank der Reduktion der Variabilität ist sie aber geeignet, um auch begrenzte Verbesserungen bereits nach wenigen Jahren zu erkennen.

Inhaltsverzeichnis

1.	Ausgangslage	5
2.	Datengrundlagen und Methoden	5
2.1	Monitoringdaten der RÜS und nationale Verkaufsmengen	5
2.2	Auswahl von Indikatorwirkstoffen	6
2.3	Frachten und Verlustraten	7
2.4	Korrektur interanueeller Variabilität	8
3.	Resultate	8
3.1	Erfasste Pflanzenschutzmittel	8
3.2	Auswahl von Indikatorwirkstoffen	9
3.3	Frachten und Verlustraten	10
3.4	Korrektur interanuelle Variabilität der Verlustraten	13
4.	Diskussion	17
5.	Literaturverzeichnis	19

1. Ausgangslage

Seit 1993 wird an der Rheinüberwachungsstation (RÜS) in Weil am Rhein täglich eine Mischprobe auf stoffliche Verunreinigungen hin untersucht. Diese Daten sollen für die Überprüfung der Ziele des nationalen Aktionsplans Pflanzenschutzmittel (AP PSM) genutzt werden, indem die berechneten Frachten mit den verkauften PSM-Mengen verglichen und daraus die Entwicklung der Verlustraten bestimmt wird. Konkret wurde im AP PSM in einem der Zwischenziele im Bereich Reduktion der Anwendungen und Emissionen von PSM festgehalten, dass die Emissionen der verbleibenden Anwendungen bis 2027 um 25% gegenüber der Periode 2012-2015 reduziert werden sollen (Bundesrat 2017). Der vorliegende Bericht schlägt einen einfachen Indikator zur Überprüfung dieses Zwischenziels vor.

2. Datengrundlagen und Methoden

2.1 Monitoringdaten der RÜS und nationale Verkaufsmengen

Die stoffliche Abdeckung der RÜS wurde seit der Inbetriebnahme der Überwachungsstation stark erweitert. Besonders die im Jahr 2012 eingeführte hochauflösende Massenspektroskopie (HRMS) führte zu einer massiven Erhöhung der erfassten Substanzen auf heute täglich 680 Substanzen. Dank HRMS wurde insbesondere die Abdeckung polarer Spurenstoffe verbessert und damit auch von einem grossen Teil der in Pflanzenschutzmitteln (PSM) eingesetzten Wirkstoffe (Ruff 2013). Für die vorliegende Auswertung wurden ausschliesslich Daten ab Januar 2012 bis und mit August 2021 untersucht. Die Auswertungsroutinen wurden so geschrieben, dass jederzeit aktuellere Daten eingelesen werden können.

Das Einzugsgebiet des Rheins bei Weil am Rhein deckt ungefähr 68% der schweizerischen Landesfläche ab und beinhaltet knapp 80% der Gesamtbevölkerung auch die bevölkerungsreichsten Gebiete (Ort 2009). Bezüglich der für den PSM-Einsatz relevanten landwirtschaftlichen Nutzfläche dürfte das Rheineinzugsgebiet ähnlich wie der Siedlungsanteil einen hohen Anteil an der Gesamtfläche ausmachen. Aus diesem Grund erscheint es gerechtfertigt, die nationalen PSM-Verkaufsmengen mit der Fracht des Rheineinzugsgebiets zu vergleichen. Dennoch dürften die in andere Einzugsgebiete entwässernden Flächen dazu führen, dass die anhand von nationalen PSM-Verkaufsmengen geschätzte Verlustraten im Rhein zu tief geschätzt werden. Auf eine Korrektur der Zahlen, z.B. anhand des Anteils der landwirtschaftlichen Nutzfläche ohne Grünland, wurde aber verzichtet. Die für den AP PSM prioritäre zeitliche Entwicklung der Verlustraten ist aber anhand der unkorrigierten Zahlen möglich, denn entscheidend ist lediglich, ob diese zu- oder abnehmen und nicht der absolute Wert.

2.2 Auswahl von Indikatorwirkstoffen

Die Konzentrationen der PSM-Wirkstoffe sind im Rhein bereits stark verdünnt. Viele in kleinen oder mittelgrossen Oberflächengewässern nachgewiesene Wirkstoffe fallen daher im Rhein unter die derzeit analytisch möglichen Nachweisgrenzen. Entsprechend ist die Auswahl an Wirkstoffen, die sich als Indikator für Verlusten eignen, begrenzt. Für die Auswahl an Indikatorwirkstoffen wurden die RÜS-Daten ab 2012 daher in Bezug auf folgende Kriterien gefiltert:

1. Verkauf bis mindestens zum Beginn der Umsetzung des AP PSM also mindestens bis 2018
2. Primärer Einsatz als PSM (für Wirkstoffe mit einer PSM- und Biozidzulassung oder Anwendung in anderem Bereich)
3. Ausreichend hohe Detektionshäufigkeit

Das erste Kriterium führt zum Ausschluss von Wirkstoffen wie Atrazin, dessen Anwendung seit 2012 nicht mehr zulässig ist.

Das zweite Kriterium betrifft Wirkstoffe wie Carbendazim, die einerseits als PSM und andererseits als Biozid eingesetzt werden. Da die wenigen verfügbaren Schätzungen über die eingesetzten Biozidmengen eher grob sind und keine jährlichen Angaben verfügbar sind (Burkhardt 2013, Spycher 2021), ist die Unterscheidung zwischen dem Einsatz als Biozid oder als PSM schwierig. Als Entscheidungsgrundlage wurden daher einerseits die Höhe der Verluste und andererseits die zeitliche Verteilung der Frachten berücksichtigt. Es wurde davon ausgegangen, dass die Verluste von Wirkstoffen, die primär als PSM eingesetzt werden, ungefähr den Verlusten reiner PSM entsprechen. Zeitlich sollten die Einträge mit der Hauptapplikationsperiode des jeweiligen Wirkstoffs übereinstimmen, indem z.B. für im Frühling applizierte Herbizide auch im Frühling oder Frühsommer die höchsten Frachten beobachtet werden.

Das dritte Kriterium, die Detektionshäufigkeit, also der Anteil Messwerte oberhalb der Bestimmungsgrenze (BG), ist entscheidend für die Schätzung der Frachten. Je tiefer die Detektionshäufigkeit, desto unsicherer ist die Schätzung der Frachten, denn Proben mit Konzentrationen unterhalb der BG können für die Gesamtfracht relevant sein, da die Messwerte zwischen Null und der BG liegen können. Es wurden deshalb drei Ansätze für den Umgang mit Proben, in denen die Werte unterhalb der BG lagen, getestet. Konkret waren dies i) die Substitution der Messwerte $< BG$ durch Null, ii) die Substitution der Messwerte $< BG$ durch die halbe BG ($BG/2$) oder iii) eine von der Internationalen Kommission zum Schutze des Rheins (IKSR) verwendete Mischform, in der die Messwerte $< BG$ für Jahre mit Detektionshäufigkeit $< 50\%$ mit Null und für Jahre mit Detektionshäufigkeit $> 50\%$ mit $BG/2$ substituiert werden.

Nicht getestet wurden statistische Methoden, z.B. die nichtparametrische Kaplan-Meier Schätzer oder parametrischen Methoden wie Robust Regression on Order Statistics (rROS) oder Maximum Likelihood Schätzer. Auch diese Methoden würden eine minimale Detektionshäufigkeit von 50% (Kaplan-Meier) bzw. 20% (rROS oder ML-Schätzer) erfordern, dürften aber bei

Wirkstoffen mit stark schwankenden Detektionshäufigkeiten einen gewissen Mehrwert bezüglich der abgeschätzten Frachten darstellen. Vor diesem Hintergrund erscheint es sinnvoll, die Schwelle für die minimale Detektionshäufigkeit auf 20% zu setzen.

Ein weiterer für die RÜS-Daten relevanter Aspekt ist die Methode der Signalauswertung. Für viele Wirkstoffe liegt sowohl eine automatisch als auch eine manuell ausgewertete Konzentrationsangabe vor, wobei die manuelle Auswertung primär bei Wirkstoffen mit erhöhter Anzahl an Nachweisen vorgenommen wird. Im Jahr 2012 lagen jedoch für mehrere Wirkstoffe ausschließlich automatische Werte vor, was die Vergleichbarkeit mit den übrigen Jahren und Wirkstoffen erschwert. In Kombination mit den im Abschnitt 3.2 beschriebenen deutlich höheren Bestimmungsgrenzen, war das der Grund, weshalb das Jahr 2012 für die finale Auswertung ausgeschlossen wurde. Für alle schlussendlich ausgewählten Wirkstoffe lagen dann ab 2013 bis auf einen Tag durchgehend manuelle Werte vor.

Ebenfalls beachtet wurde, dass nur Wirkstoffe mit ausschliesslich Tagesmischproben ausgewertet wurden (Code für Probenahmedauer: "1M", "1M_MS", "1M_PMS"). Dadurch wurde unter anderem der Wirkstoff Glyphosat, der nur einmal monatlich als Stichprobe gemessen wird, ausgeschlossen.

2.3 Frachten und Verlustraten

Die täglichen Frachten wurden als Produkt der Konzentration in der Tagesmischprobe und des mittleren Abflusses am jeweiligen Tag bestimmt. Lag die Konzentration unterhalb der Bestimmungsgrenze wurden die unter 2.2 beschriebenen Ansätze angewandt also Substitution durch null, BG/2 bzw. der IKSR-Ansatz. Die jährliche Fracht wurde als Summe aller Tagesfrachten in einem Jahr bestimmt.

Die jährlichen Verlustraten wurden als Quotient der jährlichen Fracht und der im jeweiligen Jahr in der Verkaufsstatistik des BLW angegebenen Menge berechnet. Angelehnt an die wissenschaftliche Literatur wurden die Verlustraten mit LR (Loss rate) abgekürzt.

$$LR_i = \frac{Fracht_i}{Verkaufte\ Menge_i} \quad (1)$$

Die in einem bestimmten Jahr verkaufte Menge wird nicht notwendigerweise im selben Jahr eingesetzt. Hier wären zusätzliche Abklärungen zu den vom Bundesamt für Landwirtschaft (BLW) publizierten Daten (typische Meldetermine der Inverkehrbringer) und auch Abklärungen zum bevorzugten Einkaufszeitpunkt der Landwirte hilfreich.

Um die Vergleichbarkeit der einzelnen Wirkstoffe zu erhöhen, wurden die Verlustraten auf den Mittelwert der vorhandenen Jahre aus der Referenzperiode 2012-2015 des AP PSM indexiert. Die LR aller Wirkstoffe wurden dafür durch den wirkstoffspezifischen Mittelwert während der Referenzperiode dividiert. Wirksame Massnahmen zur Reduktion der Emissionen in die Oberflächengewässer sollten sich in dieser Art von Auswertung in einer Reduktion der Verlustraten zeigen.

2.4 Korrektur interanueller Variabilität

Bereits bei der im Jahr 2006 durchgeführten Evaluation der mit der Direktzahlungsverordnung (DZV) eingeführten, gewässerschutzrelevanten Massnahmen, wurde am Beispiel der Mönchaltorfer Aa aufgezeigt, dass ein linearer Zusammenhang zwischen Verlustraten und Abfluss während der Hauptapplikationsphase besteht (Singer 2006). Das bedeutet, dass Verlustraten eine hohe interanuelle Variabilität aufweisen, welche dazu führen kann, dass die im Rahmen des AP PSM erzielten Fortschritte in den Messdaten erst nach vielen Untersuchungsjahren sichtbar werden.

Für die Überprüfung des AP PSM sind aber bereits nach wenigen Jahren Aussagen nötig. Deshalb wurden die anhand der RÜS-Daten bestimmten Frachten analog zur Evaluation der DZV gegen den Abfluss im Rhein aufgetragen, und zwar einmal gegen den Abfluss des ganzen Jahres und einmal gegen den Abfluss während der Monate, die im langjährigen Mittel am meisten zur Fracht beitragen. Diese anhand der RÜS-Daten ermittelte Hauptverlustperiode (Main Loss Period, MLP) unterscheidet sich stark zwischen den Wirkstoffen und kann bei Herbstapplikationen auch in das Folgejahr hineinreichen. Sie wurde deshalb für jeden Wirkstoff einzeln ermittelt. Bei beiden Auftragungen ist ein linearer Trend zu erwarten.

Die Abweichungen vom linearen Trend, also die nicht durch den Abfluss erklärte Streuung der Verlustraten, müssen auf andere Faktoren z.B. auf effektive risikomindernde Massnahmen zurückzuführen sein. Diese Abweichungen vom linearen Trend sind daher ein geeigneter Indikator, um die im Rahmen des AP PSM gesetzten Ziele zu evaluieren. Aufgrund des beschriebenen Vorgehens kann für die Abweichungen vom linearen Trend von abflusskorrigierten Verlustraten gesprochen werden.

Die abflusskorrigierten Verlustraten lassen sich ebenfalls für eine Referenzperiode indexieren und ermöglichen so sehr rasch über alle Wirkstoffe hinweg zeitliche Trends zu erkennen.

3. Resultate

3.1 Erfasste Pflanzenschutzmittel

Von den ab dem Jahr 2012 untersuchten Substanzen wurden insgesamt 154 zur Stoffgruppe der Pestizide zusammengefassten Wirkstoffe (PSM und Biozide) und 49 Metabolite ausgewertet. Die Liste der quantifizierten Substanzen ist aber nicht konstant über die Jahre, sondern es wurden kontinuierlich alte Substanzen ausgemustert und neue dazu genommen. Entscheidend für den im nächsten Abschnitt beschriebenen Einsatz als Indikatorwirkstoff ist, ob die Substanzen die unter 2.2 genannten Kriterien erfüllen, also ob sie als PSM zugelassen sind, der Biozideinsatz nicht zu hoch ist und sie eine ausreichend hohe Detektionshäufigkeit aufweisen.

Mehrere Metaboliten wie etwa die Azoxystrobinsäure oder Desaminometamitron stammen von derzeit eingesetzten PSM ab und haben Detektionshäufigkeiten über 20%. Da unklar war, zu welchem Anteil die Muttersubstanz in die Metaboliten umgewandelt wird und inwieweit die Gewässereinträge der Metaboliten mit der Muttersubstanz korrelieren, wurde auf eine Auswertung der Metabolitenfrachten verzichtet. Falls diese beiden Prozesse quantifiziert werden könnten, wäre der Zeitverlauf der Metabolitenkonzentrationen jedoch eine interessante, indirekte Informationsquelle für die Einträge der Muttersubstanzen.

3.2 Auswahl von Indikatorwirkstoffen

Für die in diesem Kapitel beschriebenen zehn Wirkstoffe (Tabelle 1) wurden die Bestimmungsgrenzen vom Jahr 2012 auf 2013 bei den Messungen deutlich abgesenkt (siehe Grafik im Anhang A1.1). Die Bestimmungsgrenze wurde für fünf der zehn Wirkstoffe um einen Faktor 10 bis 5 gesenkt. Für vier Wirkstoffe um 60-40% und ein Wirkstoff (Mecoprop) wurde im Jahr 2012 noch nicht untersucht. Entsprechend stieg die Detektionshäufigkeit im Jahr 2013 für alle Wirkstoffe sprunghaft an. Daher empfiehlt es sich die Referenzperiode für einen anhand von RÜS-Daten bestimmten Indikator erst mit dem Jahr 2013 zu starten. Im vorliegenden Bericht wurden die Jahre 2013-2015 als Referenzperiode verwendet.

Wirkstoffname	Informationen Recht	BG 2013-2021 [ng/L]	DF 2020	DF 2013-2021 (min, max)	Eignung als Indikatorwirkstoff
Carbendazim	P, B	1	100%	99% (95,100)	Nein
Mecoprop	P, B	1	100%	97% (89, 100)	Ja
MCPA	P	1 – 5	91%	48% (12, 97)	Ja
Chlortoluron	P	1	81%	57% (35, 82)	Ja
Metolachlor	P	1 – 3	67%	87% (67, 100)	Ja
Terbuthylazin	P, BX	1 – 3	67%	51% (24.1, 84)	Ja
Dimethenamid	P, BX	1	63%	33% (13, 67)	Ja
Isoproturon	P(X), B	1	59%	77% (58, 96)	Ja
Metalaxyl	P	2 – 5	51%	18% (0, 51)	Kandidat (seit 2019 > 40%)
Cyproconazol	P, B	3 – 5	5%	6% (0.2, 36)	Nein

Tabelle 1: Nach Detektionshäufigkeit (DF) im Jahr 2020 sortierte Liste aller Wirkstoffe mit DF > 5%. Verwendet Abkürzungen: P: PSM, B: Biozid, X: keine Zulassung mehr im entsprechenden Anwendungsbereich, (X): Zulassung zu Beginn aber mittlerweile nicht mehr, BG: Bestimmungsgrenze. Grau schattierte Wirkstoffe sind nicht für die Auswertung geeignet, Spalte DF 2013-2021 gibt den Mittelwert über die 9 Untersuchungsjahre bzw. in Klammern die minimale und die maximale Detektionshäufigkeit.

Insgesamt 8 Wirkstoffe weisen eine durchschnittliche Detektionshäufigkeit oberhalb von 20% auf (Tabelle 1). Mit Metalaxyl weist zudem ein Wirkstoff ab 2019 Detektionshäufigkeiten über 40% auf, während in den vorangehenden Jahren die Detektionshäufigkeit z.T. bei < 1% lag. Drei Wirkstoffe sind nicht nur als PSM sondern auch als Biozid zugelassen: Carbendazim, Mecoprop und das mittlerweile nicht mehr als PSM zugelassene Isoproturon. Die für Carbendazim bei den weiteren Berechnungen bestimmten sehr hohen Verlustraten deuten darauf hin, dass der Einsatz als Biozid die dominierende Anwendung ist und der Wirkstoff nicht als Indikator für PSM-Verlustraten geeignet ist (siehe Anhang A1.3). Der Wirkstoff wurde daher von der weiteren Auswertung ausgeschlossen. Auch bei Mecoprop dürfte der Biozideinsatz einen Einfluss auf die Höhe der berechneten Verlustraten haben (siehe Kap. 3.3). Da sich die saisonale Verteilung aber gut mit der Applikationsperiode deckt, kann die zeitliche Veränderung der Mecoprop-Verlustrate dennoch als geeigneten Indikatorwirkstoff eingestuft werden, auch wenn die absolute Höhe durch den kontinuierlichen Eintrag aus der Siedlung (Wirkstoff in Bitumenbahnen enthalten) wohl etwas zu hoch ist.

Die durchschnittliche Detektionshäufigkeit von Cyproconazol ist mit 5% zu tief für weitere quantitative Auswertungen, auch wenn der Wirkstoff im Jahr 2013 einmal eine Detektionshäufigkeit von 36% aufwies. Die Detektionshäufigkeiten aller übrigen PSM-Wirkstoffe liegen unterhalb von 5%.

3.3 Frachten und Verlustraten

Frachtberechnung: Als Standardansatz wurden im vorliegenden Bericht die Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze mit 0 substituiert (Abbildung 1). Die auf diese Weise bestimmten Frachten lagen bei den Abbildung 1 dargestellten Wirkstoffen im Durchschnitt bei knapp 100 kg/a wobei die Unterschiede zwischen den Wirkstoffen etwa eine Grössenordnung ausmachten und von Dimethenamid mit durchschnittlich 30 kg/a bis Mecoprop mit 300 kg/a reichten.

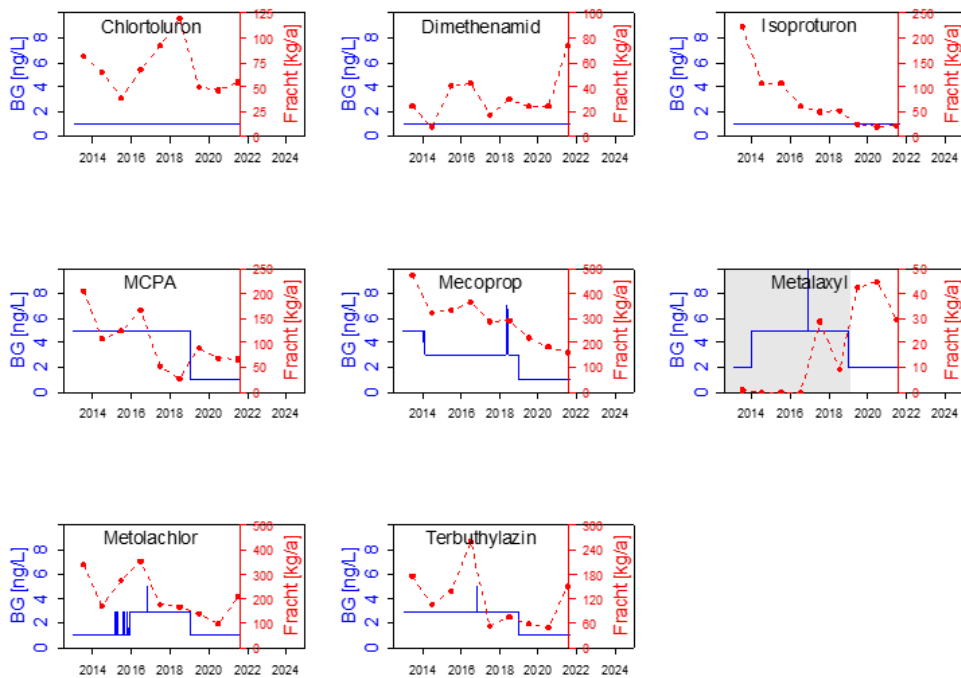


Abbildung 1 Entwicklung der Bestimmungsgrenzen (BG) und der Frachten der untersuchten Wirkstoffe von 2013 bis September 2021.

Änderungen der seit 2013 relativ konstanten Bestimmungsgrenzen scheinen nicht direkt auf die berechneten Frachten durchzuschlagen, denn es gibt durchaus sinkende Frachten trotz massiver Reduktion der Bestimmungsgrenzen und umgekehrt.

Verlustraten: Die gemäss Gleichung (1) bestimmten Verlustraten liegen bei den meisten Wirkstoffen knapp unterhalb von 1% (Abbildung 2), wobei der absolute Wert wegen dem PSM-Einsatz auf Flächen ausserhalb des Rhein-Einzugsgebiets eher höher sein dürfte. Werte oberhalb von 1% werden von MCPA, Mecoprop, Metalaxyl und in einzelnen Jahren von Metolachlor erreicht.

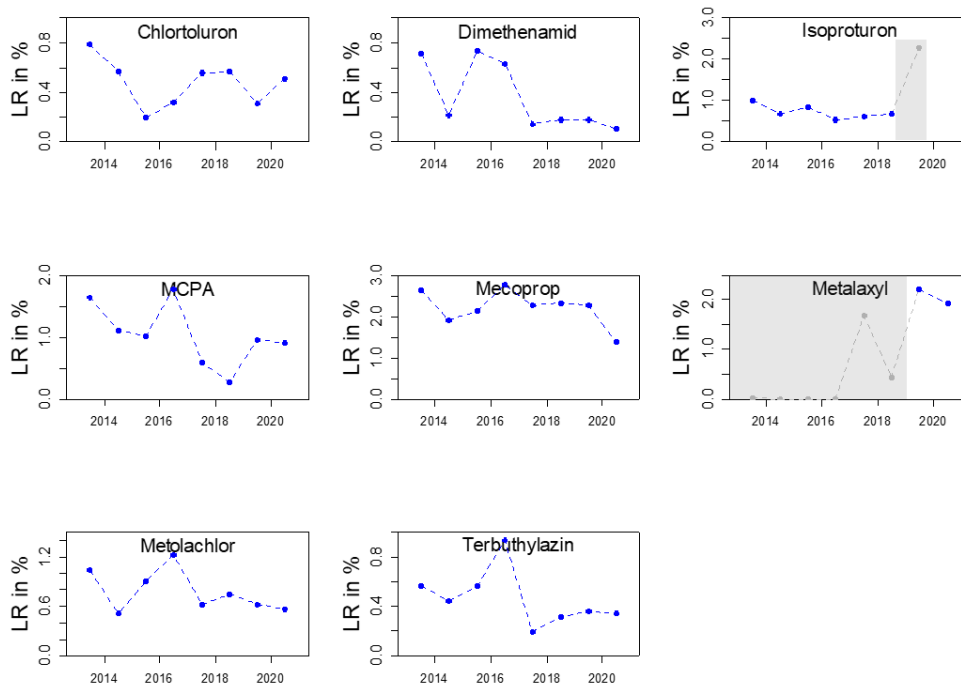


Abbildung 2 Entwicklung der Verlustraten (LR) der untersuchten Wirkstoffe von 2013 bis 2020. Für die LR des Jahres 2021 fehlen noch die Angaben zu den Verkaufsmengen. Nicht aussagekräftige Werte sind grau eingefärbt.

Die hohe Verlustrate von Isoproturon im Jahr 2019 ist ein Artefakt, da es sich um das letzte Verkaufsjahr handelt, in dem nur noch ein 1 t des Wirkstoffs verkauft wurde. Der recht konstante Verlauf der Verlustrate von Isoproturon illustriert sehr gut, dass die in Abbildung 1 erkennbare abnehmende Fracht durch den sinkenden Verkauf bedingt ist.

Bei Metalaxyl lag die Nachweishäufigkeit in den Jahren 2013-2018 noch so tief, dass die abgeschätzte Fracht sehr unsicher ist. Nur die Verlustraten von 2019 und 2020 lassen sich bisher verwenden. Eine nähere Untersuchung der Daten zeigt, dass die Absenkung der Bestimmungsgrenzen einen starken Effekt hat. So lagen im Jahr 2020 rund 95% der Konzentrationen zwischen 2 ng/L und 5 ng/L also genau in dem Bereich zwischen der neuen und der alten von 2014 bis 2018 geltenden Bestimmungsgrenze. Warum der Wirkstoff im Jahr 2013 bei vergleichbarer Verkaufsmenge und einer Bestimmungsgrenze von 2 ng/L jedoch nur zwei Mal nachgewiesen wurde, ist unklar.

Sowohl die Frachten als auch die Verlustraten wurden mit dem Ansatz, dass Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze gleich null gesetzt werden können. Die Darstellung im Anhang A1.2 illustriert, dass der Ansatz der Substitution mit der halben Bestimmungsgrenze und der Ansatz der Substitution abhängig von der Detektionshäufigkeit bei Wirkstoffen mit mittleren bis hohen Detektionshäufigkeiten wie Isoproturon oder Mecoprop nur zu marginalen Unterschieden führt. Bei Wirkstoffen mit schwankenden Detektionshäufigkeiten können sich in Jahren mit tiefer Detektionshäufigkeit beträchtliche Unterschiede bis zu einem Faktor 3 ergeben. Dies betrifft vor allem MCPA und Dimethenamid. Eigene Abschätzungen für kleine Gewässer haben aber gezeigt, dass Substitution durch null dem (simulierten) wahren

Wert in der Regel am nächsten kommt. Die im Abschnitt 2.2 genannten statistischen Methoden dürften aber einen gewissen Mehrwert darstellen.

Werden die Verlustraten der Wirkstoffe mittels des Mittelwerts der Referenzjahre 2013-2015 auf 1 indexiert lassen sich die verschiedenen Wirkstoffe im gleichen Plot darstellen (Abbildung 3). Unter 1 liegende Verlustraten deuten auf eine Reduktion der Emissionen hin.

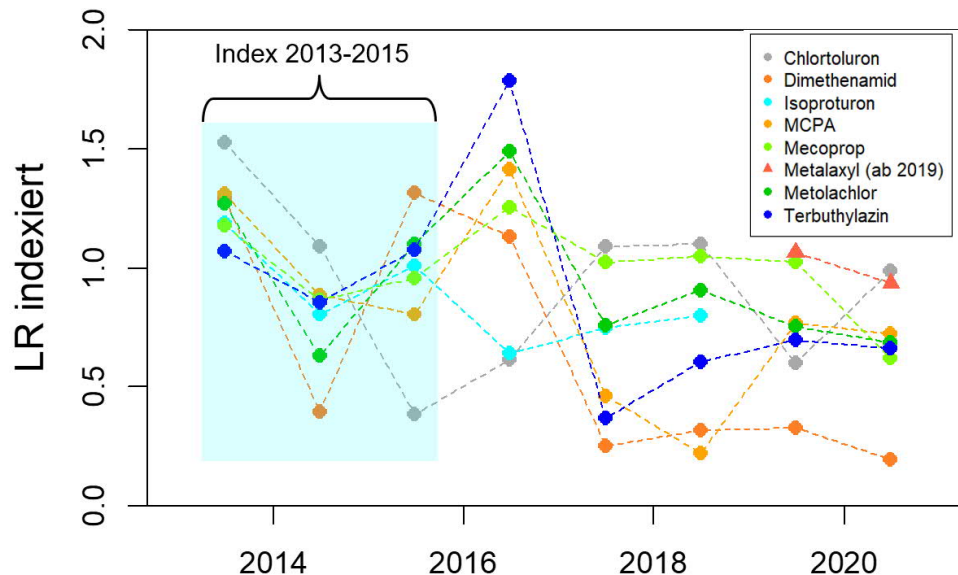


Abbildung 3 Entwicklung der indexierten Verlustraten (LR) der untersuchten Wirkstoffe von 2013 bis 2020.

Auffallend ist, dass im Jahr 2016 tendenziell höhere Verlustraten als in der Referenzperiode und auch höhere als in den folgenden Jahren beobachtet wurden. Seit 2017 sind abgesehen von MCPA und Terbutylazin mehrere Verlustraten vergleichsweise konstant.

Zu beachten ist, dass die Periode von März bis Oktober in den Jahren 2017 und 2018 besonders trocken war und auch die Jahre 2019 und 2020 lagen z.B. in der Region Bern bezüglich der Niederschlagsmenge unterhalb des Medians der letzten 40 Jahre (HAFL 2021). Die Höhe der Niederschläge und die damit einhergehenden erhöhten Abflüsse lassen sich aber wie im nachfolgenden Kapitel dargelegt korrigieren.

3.4 Korrektur interannuelle Variabilität der Verlustraten

Die lineare Regression der Verlustrate gegen den mittleren Abfluss des entsprechenden Jahres zeigt, dass Jahre mit erhöhtem Abfluss grundsätzlich auch höhere Verlustraten aufweisen (Abbildung 4). Jedoch ist der Zusammenhang nur für drei Wirkstoffe statistisch signifikant.

Die mittlere monatliche Fracht zeigt, dass bei den meisten Wirkstoffen der überwiegende Anteil der Fracht innerhalb bestimmter Monate des Jahres erfolgt. Diese hier als Hauptverlustperiode bezeichneten Monate sind spezifisch für den jeweiligen Wirkstoff (Abbildung 5). Die Hauptverlustperiode beschränkt sich bei reinen Maisherbiziden wie Dimethenamid oder Terbutylazin auf die Monate Mai bis Juni bzw. Juli.

Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.

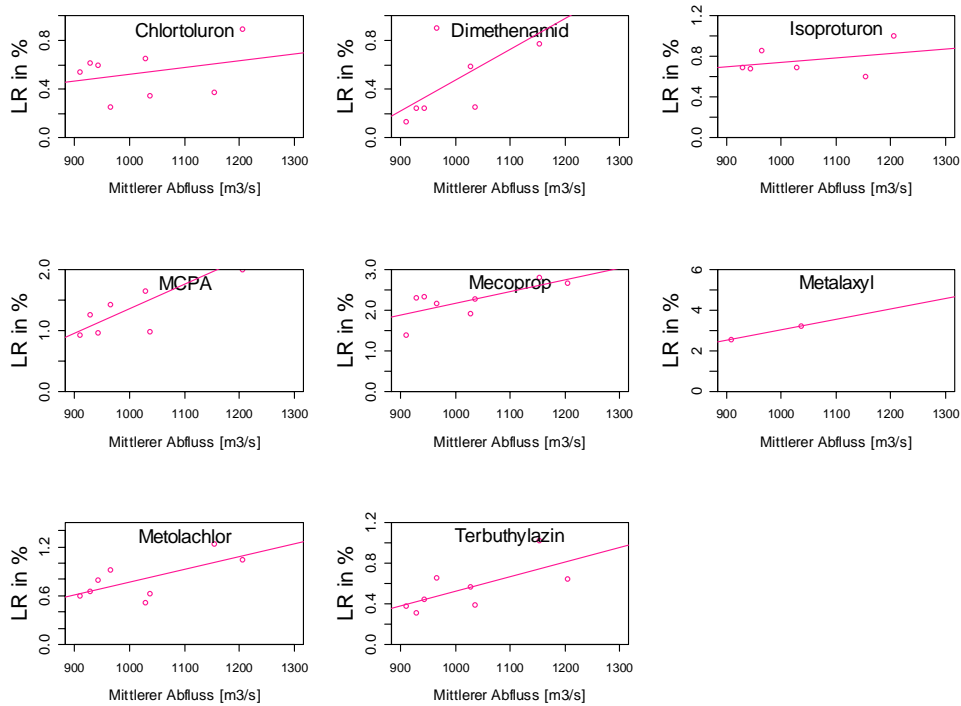


Abbildung 4 Zusammenhang der Verlustraten (LR) mit dem mittleren Abfluss des jeweiligen Jahres

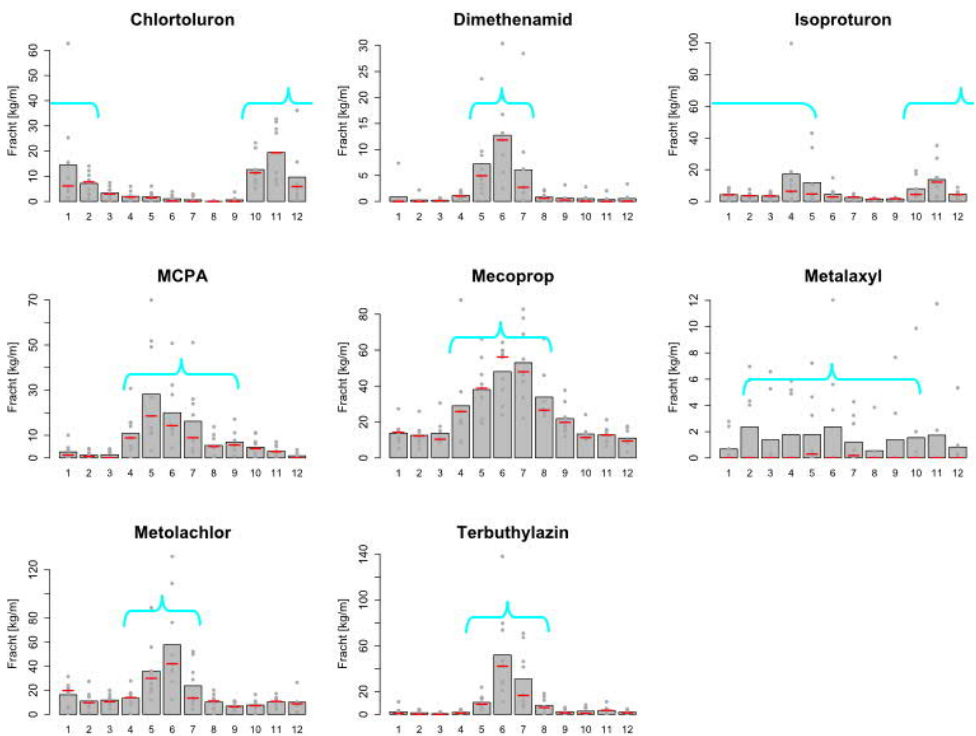


Abbildung 5 Verteilung der mittleren, monatlichen Fracht der jeweiligen Wirkstoffe (Median in roter Farbe) und einzelne Werte als Punkte. Die türkisfarbene, geschweifte Klammer stellt die vorgeschlagene Hauptverlustperiode für den jeweiligen Wirkstoff dar.

Bei den beiden im Herbst eingesetzten Getreideherbiziden Chlorotoluron und Isoproturon beginnt die Hauptverlustperiode im Oktober und reicht bis in den Februar bzw. wegen der zusätzlichen Isoproturon-Anwendungen im Frühling sogar bis in den Mai hinein. Für die Korrelation mit den Verlustraten wurden die über das Jahresende hinausgehenden Frachten jeweils mit dem Verkauf des Vorjahres in Verbindung gebracht.

Bei Mecoprop ist die durchschnittliche Fracht in den Monaten Januar bis März und Oktober bis Dezember immer mit 11 bis 13 kg immer etwa gleich hoch. Es wurde davon ausgegangen, dass die durch den Einsatz als PSM bedingten erhöhten Frachten in den Monaten April bis September erfolgen. Ein Spezialfall ist Metalaxyl bei dem die Werte aller Untersuchungsjahre in einer sehr flachen Verteilung resultieren (Abbildung 5). Werden lediglich die mittleren Frachten der Jahre 2019 und 2020 bestimmt, gibt es zwei Häufungen, und zwar eine von Februar bis Juni und eine von September bis Oktober, die aber bestätigt werden sollten, wenn weitere Untersuchungsjahre vorliegen. Für die weiteren Auswertungen wurde die Hauptverlustperiode auf Februar-Oktober gesetzt.

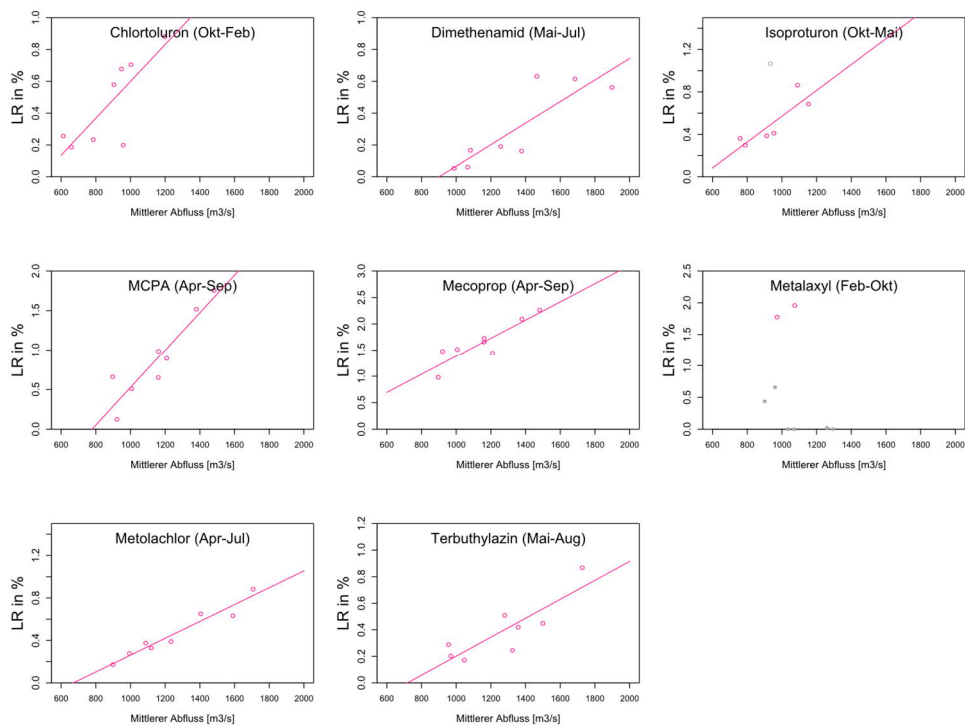


Abbildung 6 Korrelation zwischen für Hauptverlustperiode bestimmtem mittleren Abfluss und Verlustrate (LR). Bei Isoproturon wurde das letzte Verkaufsjahr (grauer Kreis) nicht für die Regression berücksichtigt. Bei Metalaxyl sind nur die Jahre 2019 und 2020 farbig und die früheren Jahre in grau dargestellt.

Abbildung 6 zeigt die Korrelation von Verlustrate und Abfluss während der Hauptverlustperiode. Es ist zu beachten, dass die Verlustrate anhand der für die Hauptverlustperiode bestimmten Fracht und nicht anhand der Fracht des ganzen Jahres bestimmt wurde und somit leicht tiefer als die in Abbildung 4 dargestellte Verlustrate ist. Wie in Abbildung 5 ersichtlich ist die Fracht in den übrigen Monaten aber in der Regel sehr klein.

Der lineare Zusammenhang ist nun bei allen Wirkstoffen klar ersichtlich und ist abgesehen vom Metalaxyl mit lediglich zwei auswertbaren Punkten auch bei allen Wirkstoffen signifikant. Für das hier nicht dargestellte Fungizid Carbendazim wurde hingegen kein signifikanter Zusammenhang beobachtet, was die Einschätzung, dass die Carbendazim-Einträge vor allem vom Biozideinsatz stammten zusätzlich stützt (siehe analoge Darstellung in Anhang A1.3).

Die im Anhang A1.4 aufgeführten Steigungen und Achsenabschnitte sind relativ ähnlich. Die Unterschiede der geschätzten Steigungen betragen maximal einen Faktor 3, wobei diese wohl eher der Jahreszeit der Applikation und der Eigenheit der Kultur, i.e., der Bodenbedeckung und weniger der den Stoffeigenschaften zuzuschreiben sind. Auffallend ist, dass die beiden Maisherbizide und das primär im Mais eingesetzte Metolachlor nahezu identische Koeffizienten aufweisen. Inwiefern sich die Wahl der Monate für die Hauptverlustperiode auf die Regression auswirkt, wurde nicht näher untersucht.

Werden die in Abbildung 6 beobachteten Residuen, also die Abweichungen zwischen Regressionsgeraden und beobachtetem Wert, im Zeitverlauf aufgetragen, lässt sich die hier als abflusskorrigierte Verlustrate bezeichnete Größe darstellen (Abbildung 7). Die Abbildung stellt den Anteil der Verlustrate dar, der nicht durch die Variabilität des Abflusses erklärt wird.

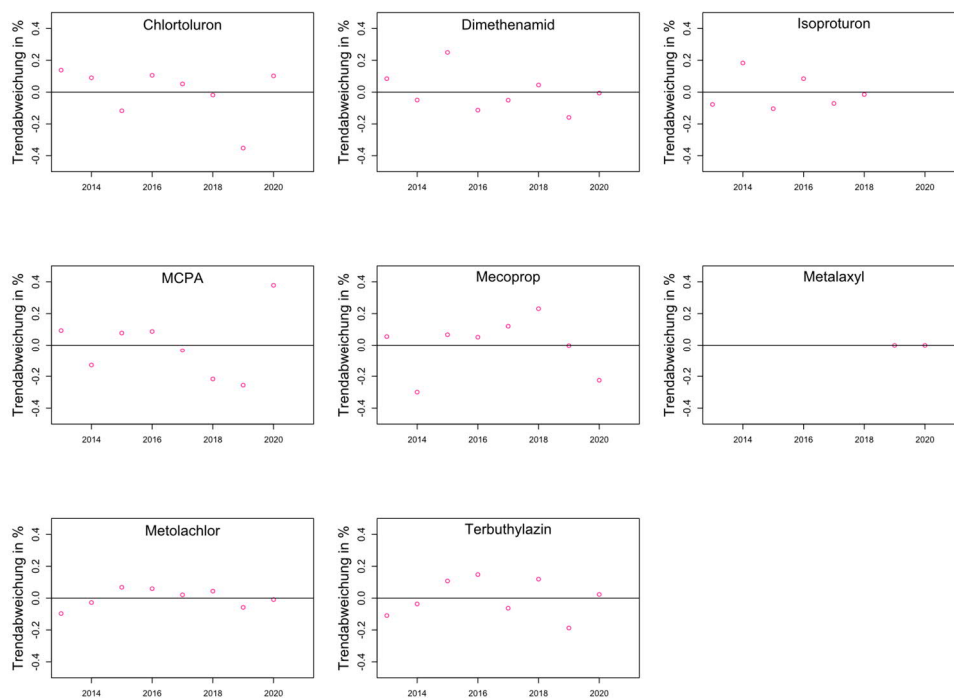


Abbildung 7 Abflusskorrigiert Verlustrate als Abweichung der linearen Regression von Verlustrate und Abfluss. Die Linie durch den Nullpunkt ermöglicht die Höhe der Abweichung leichter wahrzunehmen.

Im Einzugsgebiet umgesetzte Massnahmen zur Reduktion der Emissionen sollten zu einem sinkenden Trend hin zu negativen Werten führen, da negative Werte auftreten, wenn die Verlustrate tiefer ist als beim beobachteten Abfluss zu erwarten wäre. So sind etwa bei Terbutylazin seit Ende 2018

zusätzliche, risikomindernde Massnahmen eingeführt worden, die im Lauf der Zeit zu einem Trend zu negativen Werten führen sollten. Bisher ist das aus den Daten nicht ersichtlich.

Auch die Abweichung vom linearen Trend lässt sich für alle untersuchten Wirkstoffe in einem Plot darstellen (Abbildung 8). Dafür wurde für alle Datenpunkte eines Wirkstoffs die mittlere Abweichung während der Referenzperiode 2013-2015 abgezogen. Es zeigt sich, dass in den Jahren 2013-2020 noch keine Trends zu erkennen sind.

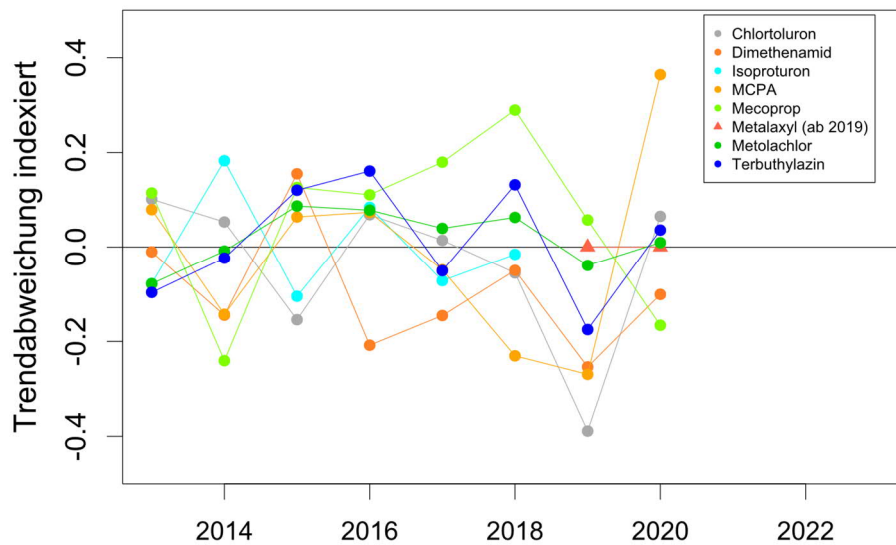


Abbildung 8 Abflusskorrigiert Verlustrate mit Indexierung auf die Jahre 2013-2015.

4. Diskussion

Die Daten der Rheinüberwachungsstationen stellen dank der seit 2013 stark reduzierten Bestimmungsgrenzen eine wertvolle Quelle für die Erfolgskontrolle des AP PSM dar. Insgesamt 7 Herbizide weisen seit dem Jahr 2013 ausreichend hohe Nachweishäufigkeiten auf und ein Fungizid seit dem Jahr 2019. Weitere Wirkstoffe könnten folgen, wenn sich die Bestimmungsgrenzen etwa für Cyproconazol noch weiter senken lassen. Bereits eine Reduktion der Bestimmungsgrenze um einen Faktor 2 kann hier den Unterschied ausmachen. Bei Metalaxyl wäre es sehr hilfreich, die Bestimmungsgrenze von derzeit 2 ng/L weiter auf 1 ng/L zu senken. Der Wirkstoff ist zwar nicht als Biozid zugelassen, aber es sollte abgeklärt werden, ob für den Wirkstoff Anwendungen ausserhalb der Landwirtschaft existieren.

Die Wirkstoff-Frachten alleine sind noch kein geeignetes Mass, um den Erfolg risikomindernder Massnahmen zu evaluieren. So sinken zwar die Frachten von Wirkstoffen wie Isoproturon im Beobachtungszeitraum kontinuierlich, aber dies kann komplett durch die Abnahme des Verbrauchs erklärt werden, denn die Verkaufszahlen sind im gleichen Mass gesunken. Es ist daher angezeigt, mittels der PSM-Verkaufsmengen Verlustraten zu berechnen, die eine geeignete Grösse für die Trenddetektion darstellen.

Das im AP PSM formulierte Zwischenziel der Reduktion der Emissionen um 25% ist angesichts der starken interanuellen Variabilität jedoch auch mit Verlustraten nur für eine sehr ausgeprägte Reduktion oder im Fall einer weniger ausgeprägten Reduktion erst nach einer sehr langer Beobachtungsdauer belegbar.

Die vorgestellte Methode der abflusskorrigierten Verlustrate stellt eine Möglichkeit dar, Trends früher zu entdecken.

Die für die untersuchten Herbizide beobachtete starke Abhängigkeit vom Abfluss während der Hauptverlustperiode deutet darauf hin, dass für die untersuchten Wirkstoffe die Abschwemmung der zentrale Eintragsweg ist. Bei kleinen Einzugsgebieten dürfte dieser Effekt weniger klar sein, weil einzelne Risikoparzellen stärker zur Variabilität beitragen, aber bereits bei mittelgrossen Einzugsgebieten dürften solche Überlegungen auch gelten. Da die Schweiz daran ist, eine Vollerhebung der PSM-Applikationen einzuführen, werden in Zukunft Daten für einzugsgebietspezifische Untersuchungen dieser Art vorliegen.

Die Zusammenhänge wurden für sieben Herbizide beobachtet. Damit eine Substanz in der RÜS regelmässig beobachtet wird, braucht es einerseits tiefe analytische Bestimmungsgrenzen für die Substanz. Andererseits muss sie aber auch in grossen Mengen in die Gewässer gelangen. Dies tun vor allem Substanzen, die in grossen Mengen eingesetzt werden, eine lange Halbwertszeit im Boden haben und vergleichsweise schwach am Boden sorbieren. Es sind tendenziell Substanzen mit ähnlichen Eigenschaften, die hier beobachtet werden. So haben alle sieben hier beschriebenen Herbizide durchschnittliche jährliche Verkaufsmengen von 10t oder mehr, Halbwertszeiten im Boden von > 10 Tagen (Ausnahme Mecoprop 8.2 Tage) und einen Koc < 200 mL/g (Ausnahme Terbutylazin 231 mL/g). Ob der Zusammenhang und die entsprechenden Rückschlüsse auf die Eintragswege bei Wirkstoffen mit anderen Eigenschaften auch zu beobachten ist, lässt sich nicht sagen.

Schweizweit umgesetzte, effektive Massnahmen gegen Abschwemmung würden für die untersuchten Wirkstoffe zu niedrigeren Verlustraten bei gleichem Abfluss führen. Entsprechend sollte mit zunehmender Umsetzung der Massnahmen eine Abweichung vom linearen Trend sichtbar werden. In der vorliegenden Analyse ist, trotz 8 Jahren sehr guter Daten, kein Trend erkennbar. In den Jahren 2013 – 2020 haben sich also die Emissionen aus den verbleibenden Anwendungen nicht wesentlich verändert. Dank der mit der vorgeschlagenen Methode erreichten Reduktion der Variabilität, sollte es aber möglich sein, auch begrenzte Verbesserungen deutlich schneller als mit anderen Methoden zu erkennen.

Dank

Einen herzlichen Dank an Jan Mazacek, den Leiter der Abteilung Umweltlabor, für die Bereitstellung der Daten und die fundierten Auskünfte.

5. Literaturverzeichnis

Bundesrat der Schweizerischen Eidgenossenschaft (2017): Aktionsplan zur Risikoreduktion und nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln, Bericht des Bundesrates, 6.9.2017, 78 S.

Burkhardt M., Dietschweiler C. (2013): Mengenabschätzung von Bioziden in Schutzmitteln in der Schweiz, 24 S.

Ort C., Hollender J., Schärer M., Siegrist, H. (2009): Model-Based Evaluation of Reduction Strategies for Micropollutants from Wastewater Treatment Plants in Complex River Networks. Environ. Sci. Technol., 43, 3214–3220.

Ruff M., Singer H., Ruppe S., Mazacek J., Dolf R., Leu C. (2013): 20 Jahre Rheinüberwachung – Erfolge und analytische Neuausrichtung in Weil am Rhein, Aqua & Gas, 5, 16-25.

Singer H., Anfang H-G., Hörger C., Stamm C., Peter A., Lück A. (2006): Evaluation der Ökomassnahmen - Gewässer und Pestizide, Konzept- und Ergebnisbericht, Dübendorf, 31. März 2006, 111 S.

Spycher S., Ritscher A., Dübendorfer C. (2021): Biozide mit insektizider Wirkung – Mengenabschätzung des schweizweiten Einsatzes, Schlussbericht, 6.7.2021, 35 S.

HAFL (2021): Berner Pflanzenschutzprojekt Wissenschaftliche Begleitung - Zwischenbericht Dezember 2021, 193 S.

A1 Anhang

A1.1 Zeitverlauf Bestimmungsgrenzen für finale Substanzauswahl

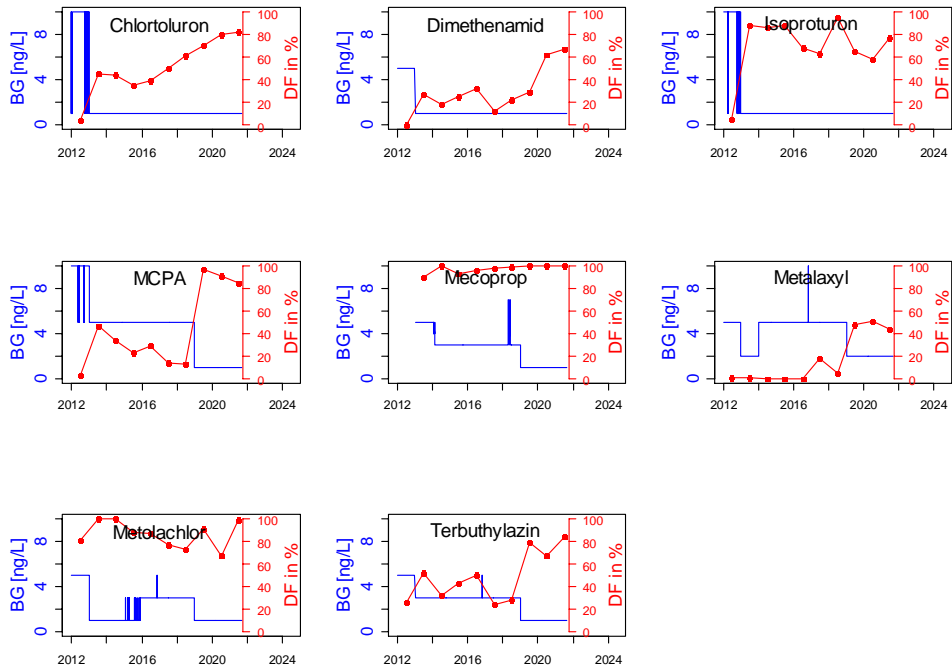


Abbildung 9 Entwicklung der Bestimmungsgrenzen und der Detektionshäufigkeit (DF) der als Indikator in Frage kommenden Wirkstoffe von Januar 2012 bis September 2021. Hinweis: Für Mecoprop liegen keine Werte für 2012 vor.

A1.2 Einfluss des Umgangs mit Konzentrationen unterhalb der BG

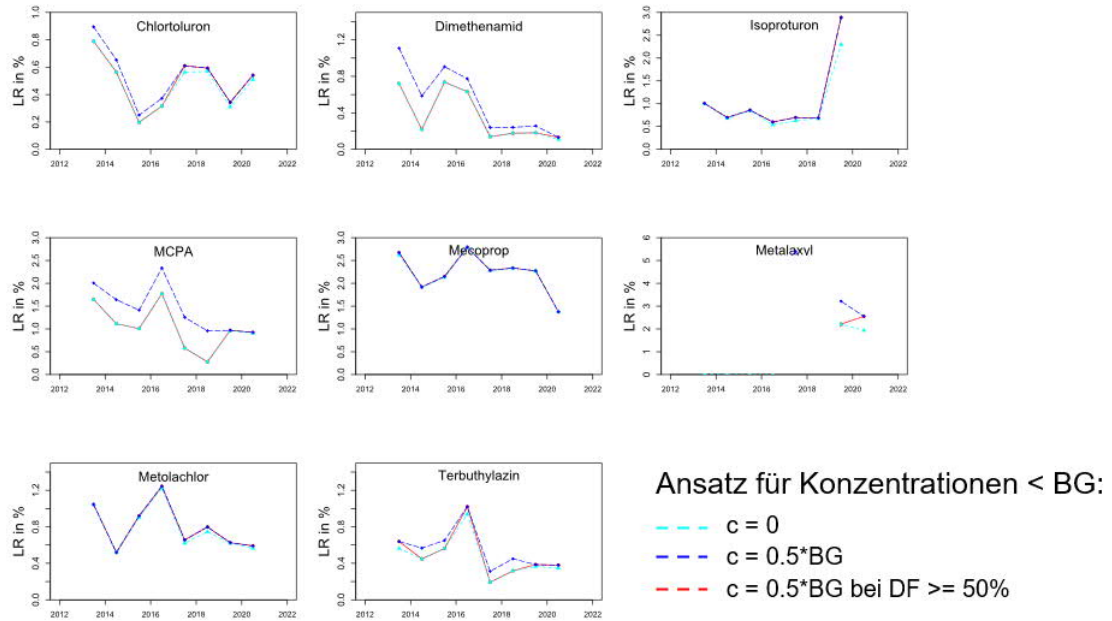


Abbildung 10 Mit den drei Ansätzen für den Umgang mit Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenzen bestimmte Verlustraten. 1. Substitution durch null, 2. Substitution durch die halbe Bestimmungsgrenze und 3. Substitution durch die halbe Bestimmungsgrenze bei Detektionshäufigkeit > 50% W

A1.3 Verlustraten und mittlere Frachten von Carbendazim

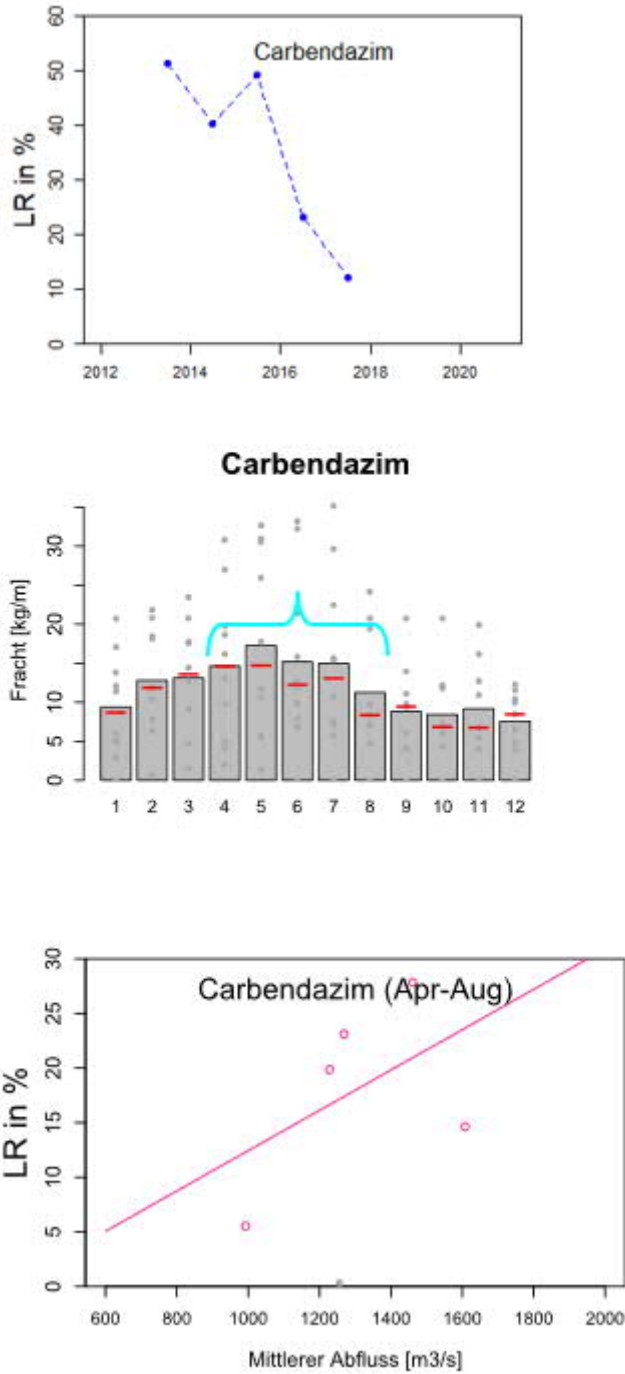


Abbildung 11 Für Carbendazim bestimmte Verlustraten (oben) mittlere monatliche Frachten (Mitte) und für Hauptverlustperiode bestimmter Zusammenhang zwischen Verlust-rate Abfluss (Steigung nicht statistisch signifikant).

A1.4 Lineare Regression der Abflusskorrektur

Wirkstoff	$b \cdot Q_{av,MLP}$	+ a	sd	Beobachtungsdauer [a]
Chlortoluron	0.0012	-0.56	0.18	8
Dimethenamid	0.0007	-0.61	0.14	8
Isoproturon	0.0012	-0.65	0.13	6
MCPA	0.0024	-1.85	0.22	8
Mecoprop	0.0017	-0.34	0.19	8
Metalaxyl	0.0018	0.03	NA	2
Metolachlor	0.0008	-0.53	0.06	8
Terbutylazin	0.0007	-0.51	0.13	8

Tabelle 2: Lineare Regression von Verlustrate und mittlerem Abfluss (Q_{av}) während Hauptverlustperiode (MLP). b: Steigung, a: Achsenabschnitt, sd: Standardabweichung der Residuen