

# MONITORING VON PSM-RÜCKSTÄNDEN IM GRUNDWASSER

## ZAHLEN UND FAKTEN DER NATIONALEN GRUNDWASSER-BEOBACHTUNG NAQUA

**Rückstände von Pflanzenschutzmitteln (PSM) zählen zu den häufigsten organischen Schadstoffen im Grundwasser. Während PSM-Wirkstoffe die numerische Anforderung der Gewässerschutzverordnung von 0,1 µg/l selten überschreiten, treten einige der zugehörigen PSM-Metaboliten grossflächig und in deutlich höheren Konzentrationen im Grundwasser auf. Dies zeigen die Analysen der Nationalen Grundwasserbeobachtung NAQUA.**

*Miriam Reinhardt\*; Ronald Kozel, Bundesamt für Umwelt BAFU, Abteilung Hydrologie  
Anke Hofacker; Christian Leu, Bundesamt für Umwelt BAFU, Abteilung Wasser*

### RÉSUMÉ

#### MONITORING DES RÉSIDUS DE PRODUITS PHYTOSANITAIRES – CHIFFRES ET FAITS DE L'OBSERVATION NATIONALE DES EAUX SOUTERRAINES

Depuis son lancement en 2002, l'Observation nationale des eaux souterraines NAQUA analyse de manière systématique et à l'échelle nationale des résidus de produits phytosanitaires. Si, pendant les premières années, la technique ne permettait d'analyser principalement que des substances actives, il est dorénavant possible d'étudier des métabolites.

Actuellement, 2% des stations de mesure NAQUA enregistrent des dépassements de l'exigence chiffrée de l'ordonnance sur la protection des eaux (OEaux) fixée à 0,1 µg/l pour les substances actives de produits phytosanitaires et leurs métabolites jugés pertinents lors de la procédure d'autorisation. Ces valeurs élevées sont notamment dues à la bentazone et à l'atrazine, substance active interdite aujourd'hui, ainsi qu'à son métabolite, le déséthyl-atrazine.

En outre, plusieurs métabolites jugés non pertinents lors de la procédure d'autorisation ont été détectés bien plus fréquemment et en concentration nettement supérieure. Issus de cinq produits phytosanitaires différents, ils présentent des concentrations supérieures à 0,1 µg/l dans près de 20% des stations de mesure. La substance la plus fréquemment détectée dans les eaux souterraines est le desphenyl-chloridazone, métabolite du chloridazone, substance active principalement utilisée dans la culture de la betterave. S'ensuit le métolachlore-ESA, métabolite de l'herbicide

### HINTERGRUND

Grundwasser ist die wichtigste Trinkwasserressource in der Schweiz. Über 80% des Trinkwassers wird aus Grundwasser gewonnen. Um diese Ressource langfristig zu sichern, muss die Grundwasserqualität aufmerksam verfolgt und das Grundwasser konsequent vor dem Eintrag künstlicher, langlebiger Substanzen geschützt werden.

Zu den künstlichen langlebigen Substanzen zählen auch verschiedene Pflanzenschutzmittel (PSM), die als biologisch aktive Wirkstoffe Pflanzen vor Schadorganismen schützen oder unerwünschte Pflanzen vernichten. In der Schweiz werden pro Jahr mehr als 2000 Tonnen PSM verkauft [1]. Aufgrund ihrer grossflächigen Anwendung insbesondere auf landwirtschaftlichen Nutzflächen, d. h. direkt in der Umwelt, besteht grundsätzlich ein erhöhtes Risiko, dass Rückstände von PSM bis ins Grundwasser gelangen.

Pflanzenschutzmittel stehen daher seit Beginn im Fokus der Nationalen Grundwasserbeobachtung NAQUA [2]. NAQUA wird seit 2002 vom Bundesamt für Umwelt in enger Zusammenarbeit mit den kantonalen Fachstellen betrieben und ermöglicht, Probleme frühzeitig zu erkennen, Handlungsbedarf aufzuzeigen und gezielt Massnahmen zum Schutz der Grundwasserressourcen zu evaluieren. Insbesondere das NAQUA-Modul SPEZ fokussiert

\* Kontakt: [miriam.reinhardt@bafu.admin.ch](mailto:miriam.reinhardt@bafu.admin.ch)

(Foto: D. Poffet)

spezifisch auf Schad- und Fremdstoffe im Grundwasser und erfasst landesweit repräsentativ dessen Zustand und langfristige Entwicklung. Das Modul TREND zielt dagegen auf ein generelles Verständnis von Prozessen und Systemen und erhebt zusätzlich verschiedene weitere, primär geogene Parameter (wie elektrische Leitfähigkeit, Calcium, Sulfat usw.). Die NAQUA-Messstellen decken die verschiedenen Landesregionen, die unterschiedlichen hydrogeologischen Verhältnisse der Schweiz und insbesondere die anthropogenen Einflüsse ab, die als Bodennutzungen im Einzugsgebiet der Messstellen erfasst werden.

Eine besondere Herausforderung für das Monitoring von PSM-Rückständen im Grundwasser ist die stete Veränderung der eingesetzten PSM-Produktpalette. Nach Angaben des Bundesamts für Landwirtschaft wurden von 2006 bis 2015 insgesamt 55 neue chemische Wirkstoffe zugelassen, während gleichzeitig 71 «alte» Wirkstoffe vom Markt genommen wurden oder im Rahmen ihrer Reevaluation die Zulassung verloren haben. Aktuell sind gemäss Pflanzenschutzmittelverordnung (PSMV) [3] insgesamt rund 300 verschiedene organisch-synthetische Substanzen als PSM-Wirkstoffe zugelassen.

Für das Grundwasser von Bedeutung sind dabei nicht nur die eigentlichen PSM-Wirkstoffe, sondern auch eine Vielzahl zugehöriger Abbau-, Reaktions- und Transformationsprodukte. Diese Substanzen, die hier unter dem Begriff «PSM-Metaboliten» zusammengefasst werden, entstehen durch biotische oder abiotische Reaktionen aus den PSM-Wirkstoffen und bilden sich in pflanzlichen oder tierischen Organismen sowie direkt in der Umwelt. Im Grundwasser können Rückstände von PSM daher sowohl in Form der ursprünglichen PSM-Wirkstoffe als auch in Form verschiedener PSM-Metaboliten auftreten.

Ziel dieses Artikels ist, (i) die Entwicklung des Monitorings von PSM-Rückständen im Rahmen der Nationalen Grundwasserbeobachtung NAQUA zu beleuchten, (ii) anhand der Monitoring-Daten aus dem Jahr 2014 über die aktuelle Belastung des Grundwassers in der Schweiz mit PSM-Rückständen zu informieren und (iii) diese mit der Situation in den Nachbarländern zu vergleichen.

## PFLANZENSCHUTZMITTEL IM FOKUS VON NAQUA

### PRIORISIERUNG UND AUSWAHL DER SUBSTANZEN

Alle Substanzen, die im Langzeitmonitoring der Nationalen Grundwasserbeobachtung NAQUA regelmässig, d.h. mindestens einmal pro Jahr analysiert werden, werden auf der Grundlage der Ergebnisse des Vorjahres sowie aufgrund von Empfehlungen der Arbeitsgruppe «Parameter Nationale Grundwasserbeobachtung» jedes Jahr systematisch evaluiert und an neue Erkenntnisse und Fragestellungen angepasst. Zusammen mit dem Bundesamt für Umwelt, den kantonalen Gewässer-schutz-Fachstellen und Trinkwasserinspektoren engagieren sich auch Vertreter des Bundesamts für Landwirtschaft, des Bundesamts für Lebensmittelsicherheit und Veterinärwesen, des Bundesamts für Gesundheit sowie Vertreter des Schweizer Verbands des Gas- und Wasserfaches SVGW, der Forschung und der chemischen Industrie in dieser Arbeitsgruppe. Mit ihrem Expertenwissen sorgen sie für die notwendige breite Abstimmung des Monitorings.

Die Auswahl der Substanzen und insbesondere der PSM für das Langzeitmonitoring basiert zum einen auf Prognosen zur Verlagerung der einzelnen PSM-Wirkstoffe und -Metaboliten ins

Grundwasser. Berücksichtigt werden experimentell ermittelte Daten zu Mobilität (Sorption) und Abbaubarkeit (Halbwertszeit) der PSM-Wirkstoffe [4] sowie Ergebnisse von Modellrechnungen, die im Rahmen des Zulassungsverfahrens durchgeführt werden. Eine weitere Priorisierung erfolgt anschliessend anhand der spezifisch auf dem Schweizer Markt verkauften Mengen der einzelnen PSM-Wirkstoffe, die jährlich vom Bundesamt für Landwirtschaft erhoben werden [5].

Zum anderen stützt sich die Auswahl der Substanzen für das Langzeitmonitoring auf Monitoring-Daten, die im Rahmen von Pilotstudien zur Früherkennung und Identifikation potenziell relevanter Substanzen (*emerging pollutants*) an ausgewählten NAQUA-Messstellen erhoben werden. Diese zeitlich befristeten Pilotstudien fokussieren jeweils auf einzelne «neue» Substanzen oder Substanzgruppen und berücksichtigen die neuesten Erkenntnisse und Methoden der Forschung. Daneben werden für die Substanzwahl auch die allenfalls vorhandenen Daten aus der kantonalen Grundwasserüberwachung sowie aus der Grundwasserbeobachtung der Nachbarländer herangezogen.

Dieses auf mehrere Pfeiler, d.h. auf Expertenwissen, auf Prognosewerte und Monitoring-Daten gestützte Vorgehen zur Auswahl der Substanzen ermöglicht, rasch auf neue Erkenntnisse zu reagieren, und gewährleistet grundsätzlich, dass die nach aktuellem Kenntnisstand potenziell Grundwasser-relevanten PSM-Rückstände erfasst werden können. In der Praxis hängt die Integration Grundwasser-gängiger Substanzen in das Langzeitmonitoring jedoch auch von der analytischen Ausstattung und den finanziellen Rahmenbedingungen ab, die den an NAQUA beteiligten Labors zur Verfügung stehen.

Die Analytik hat sich in den letzten 10–15 Jahren rasant weiterentwickelt und ermöglicht mittlerweile, mit leistungsfähigeren, automatisierten Methoden ein deutlich breiteres Substanzspektrum bei gleichzeitig tieferen Bestimmungsgrenzen abzudecken

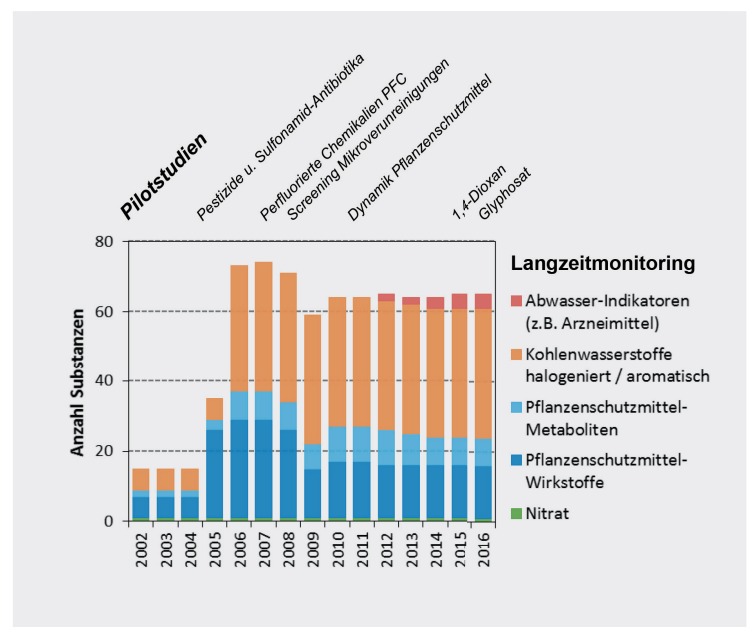


Fig. 1 Entwicklung des landesweit repräsentativen Langzeitmonitorings von 2002 bis 2016 sowie Pilotstudien der Nationalen Grundwasserbeobachtung NAQUA zu organischen Spurenstoffen.

Développement du monitoring représentatif de 2002–2016 ainsi que des études pilotes de l'Observation nationale des eaux souterraines NAQUA visant des substances organiques.

und damit die Realität besser abzubilden. Auch deshalb können im Rahmen von NAQUA heute deutlich mehr PSM-Wirkstoffe und -Metaboliten untersucht werden als zu Beginn der Erhebungen (Fig. 1).

Umgekehrt werden PSM-Rückstände, die nicht bzw. nicht mehr im Grundwasser nachgewiesen werden, bei Bedarf auch wieder aus dem Langzeitmonitoring gestrichen. Ob bzw. wie lange eine Substanz landesweit untersucht wird, hängt somit in erster

	MONITORING								INFORMATION	
	Langzeit-monitoring		Resultate 2014						PSM-Wirkstoffe	
	Start	Ende	Anzahl NAQUA-Messstellen						Zulassung als PSM aufgehoben	Einsatzmenge 2014
beprobt	≥BG	>0,1 µg/l	>0,3 µg/l	>0,5 µg/l	>1 µg/l					
<b>PSM-WIRKSTOFFE</b>										
<b>landesweit repräsentativer Datensatz vorhanden</b>										
2,4-D	2005	2009	530	-	-	-	-	-		1-10 t
Atrazin	2002		530	145	<b>3</b>	-	-	-	2007	30-50 t (2007)
Bentazon	2006		530	25	<b>4</b>	-	-	-		1-10 t
Chloridazon	2010		530	1	-	-	-	-		1-10 t
Chlortoluron	2005		530	5	-	-	-	-		1-10 t
Cyanazin	2005		530	-	-	-	-	-	2008	<1 t (2008)
Dichlorprop(-P)	2005	2009	530	1	-	-	-	-		k.A.
Diuron	2002		530	10	-	-	-	-		1-10 t
Isoproturon	2002		530	6	-	-	-	-		10-30 t
MCPA	2005		530	4	-	-	-	-		10-30 t
Mecoprop(-P)	2005		530	8	<b>1</b>	-	-	-		10-30 t
Metamitron	2005	2008	530	7	-	-	-	-		50-100 t
Metazachlor	2005		530	1	<b>1</b>	-	-	-		1-10 t
(S-)Metolachlor	2005		530	32	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	-		30-50 t
Propazin	2005		530	1	-	-	-	-	-	-
Simazin	2002		530	68	-	-	-	-	2007	1-10 t (2007)
Terbuthylazin	2002		530	36	-	-	-	-		10-30 t
Terbutryn	2005		530	3	-	-	-	-	2008	<1 t (2005)
<b>kein landesweit repräsentativer Datensatz vorhanden</b>										
Alachlor	2005	2008	341	-	-	-	-	-	2010	<1 t (2010)
Aldicarb	2005	2008	72	-	-	-	-	-		k.A.
Bromacil	2005		233	-	-	-	-	-	k.A.	k.A.
Diazinon	(2009)		491	3	-	-	-	-	2011	10-30 t (2011)
Dichlobenil	2006	(2008)	116	-	-	-	-	-	2013	1-10 t (2013)
Dimethachlor	-		272	-	-	-	-	-		1-10 t
Dimethenamid(-P)	-		341	-	-	-	-	-		1-10 t
Dinoseb	2005	2007	105	-	-	-	-	-	k.A.	10-30 t (2002)
Glyphosat	2005	2008	-	-	-	-	-	-		>100 t
Hexazinon	2005	2007	290	-	-	-	-	-	k.A.	k.A.
Mesotrion	2006	2008	222	-	-	-	-	-		1-10 t
Propachlor	-		339	-	-	-	-	-	2011	1-10 t (2011)
Sulcotrion	2006	2008	222	-	-	-	-	-		<1 t
Tebutam	2005	2008	133	-	-	-	-	-	2005	1-10 t (2003)
Tolyfluanid	-		166	-	-	-	-	-	2011	1-10 t (2006)

BG Bestimmungsgrenze  
 [Jahr] Substanzen, deren Analyse im Langzeitmonitoring lediglich empfohlen wurde, d.h. nicht obligatorisch war bzw. ist  
 k.A. keine (aktuellen) Angaben vorhanden

Tab. 1 Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe und -Metaboliten im Grundwasser 2014, einschliesslich Angaben zum landesweit repräsentativen Monitoring der einzelnen Substanzen seit 2002, zu Zulassung [3] und Einsatzmengen [6] der PSM-Wirkstoffe sowie zur Einstufung der PSM-Metaboliten im Rahmen des Zulassungsverfahrens [14; BLW/BLV auf Anfrage]. Aufgeführt sind Substanzen, die von 2002 bis 2014 im landesweit repräsentativen Langzeitmonitoring der Nationalen Grundwasserbeobachtung analysiert wurden, sowie direkt verwandte Substanzen, für die meist kein landesweit repräsentativer Datensatz vorliegt. Nicht aufgelistet sind PSM-Wirkstoffe, die ausserhalb des Langzeitmonitorings vereinzelt in Konzentrationen unter 0,1 µg/l aufgetreten sind. Berücksichtigt wurde jeweils der Maximalwert pro NAQUA-Messstelle.

Linie von den entsprechenden Befunden im Grundwasser ab. Ziel von NAQUA ist es, nach Möglichkeit alle Grundwasser-gängigen künstlichen Substanzen zu erfassen, die die Grundwasserqualität beeinträchtigen können, und so umfassende Grund-

lagen zu Zustand und Entwicklung der Grundwasserqualität in der Schweiz zu liefern. Die gewässerschutzrechtliche Bewertung der Situation sowie der Einsatz geeigneter Gegenmassnahmen erfolgt bei Bedarf anschliessend auf Basis dieser Fakten.

		MONITORING							
		Langzeit-monitoring		Resultate 2014					
		Start	Ende	Anzahl NAQUA-Messstellen					
				beprob	≥BG	>0,1 µg/l	>0,3 µg/l	>0,5 µg/l	>1 µg/l
<b>PSM-METABOLITEN</b> <i>(zugehörige PSM-Wirkstoffe)</i>									
<b>- im Zulassungsverfahren als relevant eingestuft</b>									
landesweit repräsentativer Datensatz vorhanden									
Desethyl-Atrazin	<i>(Atrazin)</i>	2002		530	177	5	-	-	-
Desisopropyl-Atrazin	<i>(Atrazin, Simazin)</i>	2002		530	16	-	-	-	-
Propachlor-ESA	<i>(Propachlor)</i>	2009	2013	529	-	-	-	-	-
kein landesweit repräsentativer Datensatz vorhanden									
Propachlor-OXA	<i>(Propachlor)</i>	-		171	-	-	-	-	-
Desethyl-Terbuthylazin	<i>(Terbuthylazin)</i>	-		174	3	-	-	-	-
<b>- im Zulassungsverfahren als nicht relevant eingestuft</b>									
landesweit repräsentativer Datensatz vorhanden									
Desphenyl-Chloridazon	<i>(Chloridazon)</i>	2010		530	167	84	33	22	8
Methyl-Desphenyl-Chloridazon	<i>(Chloridazon)</i>	2010		530	122	24	4	3	-
2,6-Dichlorbenzamid	<i>(Dichlobenil, Fluopicolid)</i>	2006		529	109	10	2	2	1
Dimethenamid-ESA	<i>(Dimethenamid[-P])</i>	2006		530	-	-	-	-	-
Metolachlor-ESA	<i>([S-]Metolachlor)</i>	2006		530	142	29	9	2	-
Metolachlor-OXA	<i>([S-]Metolachlor)</i>	2006		530	39	2	1	1	-
kein landesweit repräsentativer Datensatz vorhanden									
Dimethachlor-ESA	<i>(Dimethachlor)</i>	(2010)		96	1	1	1	-	-
Dimethachlor-OXA	<i>(Dimethachlor)</i>	(2010)		96	1	1	-	-	-
Dimethenamid-OXA	<i>(Dimethenamid[-P])</i>	2006	2008	166	-	-	-	-	-
Desamino-Metamitron	<i>(Metamitron)</i>	-		69	-	-	-	-	-
Metazachlor-ESA	<i>(Metazachlor)</i>	(2010)		362	13	1	-	-	-
Metazachlor-OXA	<i>(Metazachlor)</i>	(2010)		323	9	1	-	-	-
2-Hydroxy-Terbuthylazin	<i>(Terbuthylazin)</i>	-		91	-	-	-	-	-
<b>- im Zulassungsverfahren nicht beurteilt</b>									
kein landesweit repräsentativer Datensatz vorhanden									
Alachlor-ESA	<i>(Alachlor)</i>	(2010)		5	-	-	-	-	-
Alachlor-OXA	<i>(Alachlor)</i>	(2010)		96	-	-	-	-	-
2-Hydroxy-Atrazin	<i>(Atrazin)</i>	-		166	17	-	-	-	-
Monodesmethyl-Diuron	<i>(Diuron)</i>	-		166	-	-	-	-	-
AMPA	<i>(Glyphosat) Ende: 2008</i>	2005	2008	-	-	-	-	-	-
Monodesmethyl-Isoproturon	<i>(Isoproturon)</i>	-		166	-	-	-	-	-
2-Hydroxy-Propazin	<i>(Propazin)</i>	-		91	1	-	-	-	-
N,N-Dimethylsulfamid (DMS)	<i>(Tolylfluanid, Dichlofluanid)</i>	(2010)		206	17	5	1	-	-

BG Bestimmungsgrenze  
 (Jahr) Substanzen, deren Analyse im Langzeitmonitoring lediglich empfohlen wurde, d.h. nicht obligatorisch war bzw. ist  
 k.A. keine (aktuellen) Angaben vorhanden

*Produits phytosanitaires, substances actives et métabolites, dans les eaux souterraines en 2014, incluant les informations concernant le monitoring à long terme de ces substances depuis 2002, les informations quant à l'autorisation [3] et aux nombres de vente [6] des substances actives ainsi que le classement des métabolites dans le cadre de la procédure d'autorisation [14; OFAG/OSAV sur demande]. Sont mentionnées les substances analysées de 2002 à 2014 dans le monitoring à long terme de l'Observation nationale des eaux souterraines ainsi que des substances reliées pour lesquelles des données représentatives ne sont pas disponibles. Ne sont pas mentionnées les substances actives étant détectées rarement et en concentrations inférieures à 0,1 µg/l en dehors du monitoring à long terme. La valeur maximale a été prise en compte pour chaque station de mesure NAQUA.*

**ENTWICKLUNG DES MONITORINGS SEIT 2002**

Zu Beginn der landesweit repräsentativen Erhebungen im Jahr 2002 umfasste das Monitoring von NAQUA primär Rückstände von Triazinen (Atrazin, Desethyl-Atrazin, Desisopropyl-Atrazin, Simazin, Terbutylazin) sowie die Phenylharnstoffe Diuron und Isoproturon (Tab. 1). Die Erstauswahl dieser sieben Substanzen basierte damals primär auf den von einzelnen kantonalen Fachstellen erhobenen Daten und stellte den «kleinsten gemeinsamen Nenner» hinsichtlich der analytischen Möglichkeiten der verschiedenen beteiligten Labors dar [6]. Nachdem sich NAQUA konsolidiert und das Monitoring eingespielt hatte, wurde das Spektrum im Jahr 2005 auf Basis der PSM-Verkaufsstattistik und Angaben zum Umweltverhalten der einzelnen PSM in einem ersten Schritt um 15 Substanzen erweitert (Fig. 1) und u. a. auch Wirkstoffe aus der Gruppe der Chloracetanilide integriert, wie z. B. Metolachlor oder Metazachlor. Auf Basis der Ergebnisse der Pilotstudie

«Pestizide und Sulfonamid-Antibiotika» [7], in der 2004 und 2005 erstmals auch ESA- und OXA-Metaboliten von Chloracetaniliden an ausgewählten Messstellen untersucht wurden, wurden ein Jahr später Substanzen wie 2,6-Dichlorbenzamid, Metabolit des Wirkstoffs Dichlobenil, oder Metolachlor ESA, Metabolit von Metolachlor, ins Langzeitmonitoring integriert (Tab. 1). Möglich wurde die Untersuchung dieser polaren Substanzen durch die verstärkte Nutzung der Flüssigchromatographie in Kombination mit der Massenspektrometrie (LC-MS), die neben der Gaschromatographie immer mehr Bedeutung gewann.

In den Jahren 2008 und 2009 wurde das Monitoring bereinigt und Substanzen, die nicht mehr zugelassen sind und nie bzw. sehr selten im Grundwasser nachgewiesen wurden, aus dem Pflichtprogramm gestrichen (Fig. 1). Im Gegenzug wurden 2010 das Herbizid Chloridazon und zwei seiner Metaboliten in das Langzeitmonitoring integriert, nachdem diese 2007/2008

in der Pilotstudie «Screening auf Mikroverunreinigungen» aufgefallen waren.

Im Rahmen dieser Pilotstudie war das bis dato bei weitem grösste Spektrum an PSM-Rückständen (sowie diversen weiteren Chemikalien wie z. B. Arzneimitteln) untersucht worden. Mit der damals neuen und analytisch leistungsfähigsten Methode [8, 9] wurden die Proben erstmals in diesem Umfang systematisch auf ein sehr breites Substanzspektrum «gescannt». Analysiert wurden u. a. rund 80 PSM-Wirkstoffe sowie mehr als 50 zugehörige Metaboliten. Die Pilotstudie war auf 22 anthropogen beeinflusste NAQUA-Messstellen beschränkt, an denen je eine Probe entnommen wurde. Die Analysen wurden an der Eawag durchgeführt. Insgesamt 18 PSM-Wirkstoffe und 18 PSM-Metaboliten wurden im Rahmen dieser Pilotstudie im Grundwasser nachgewiesen (Tab. 2). Die meisten der detektierten PSM-Wirkstoffe waren zu diesem Zeitpunkt bereits Teil des Langzeitmonitorings und wurden regelmässig landesweit analysiert. Rund die Hälfte der detektierten PSM-Metaboliten wurde dagegen 2007/2008 neu im Rahmen von NAQUA nachgewiesen. Allerdings lagen die Konzentrationen der meisten erstmals nachgewiesenen Substanzen unter 0,1 µg/l, in vielen Fällen sogar unter 0,01 µg/l. Eine Ausnahme stellten die PSM-Metaboliten Desphenyl-Chloridazon und Methyl-Desphenyl-Chloridazon dar, die in der Folge in das Langzeitmonitoring integriert wurden.

Eine aktuelle Pilotstudie fokussiert 2016/2017 auf das weltweit mit Abstand am häufigsten eingesetzte PSM Glyphosat, von dem in der Schweiz rund 300 Tonnen pro Jahr verkauft werden [6], sowie auf dessen Metaboliten AMPA. Glyphosat bzw. seine potenzielle Humantoxizität ist zurzeit Gegenstand kontroverser Diskussionen. Da die Analytik von Glyphosat aufwendig ist und partielle Erhebungen in den Jahren 2005 bis 2008 sowie 2010 und 2011 keinen Handlungsbedarf für das Grundwasser gezeigt hatten, war dieser Wirkstoff bisher nicht Teil des Langzeitmonitorings von NAQUA. Die Daten der aktuellen Pilotstudie werden bis Ende 2017 vorliegen.

**MONITORING 2014**

Das landesweit repräsentative Langzeitmonitoring umfasst seit 2014 insgesamt 15 PSM-Wirkstoffe und 8 PSM-Metaboliten, die an allen zugänglichen NAQUA-Mess-

NACHWEISE – Pilotstudie «Screening Mikroverunreinigungen» 2007/2008		
PSM-WIRKSTOFFE		
≤ 0.01 µg/l	0,01–0,10 µg/l	> 0.10 µg/l
Bentazon	Atrazin	
Chlortoluron	Asulam*	
Carbendazim	Chloridazon	
Dimethenamid	Metazachlor	
Isoproturon	Metolachlor	
Metalaxyl	Simazin	
Metribuzin	Terbutylazin	
Propiconazol		
Prometon*		
Simeton*		
Terbumeton		
PSM-METABOLITEN		
≤ 0.01 µg/l	0,01–0,10 µg/l	> 0.10 µg/l
Desamino-Metamitron*	2-Hydroxy-Atrazin	Desethyl-Atrazin
Desamino-Metribuzin*	Desethyl-2-hydroxy-Atrazin	Desphenyl-Chloridazon*
2-Hydroxy-Simazin	Desisopropyl-Atrazin	Methyl-Desphenyl-Chloridazon*
Desethyl-2-hydroxy-Terbutylazin*	Dimethachlor-OXA*	2,6-Dichlorbenzamid
	Metazachlor-ESA*	Metolachlor-ESA
	Metazachlor-OXA*	Metolachlor-OXA
	2-Hydroxy-Propazin*	
	Desethyl-Terbutylazin	

\* Substanzen, die zu diesem Zeitpunkt neu im Rahmen von NAQUA auftraten

Tab. 2 Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe und -Metaboliten, die im Rahmen der NAQUA-Pilotstudie «Screening auf Mikroverunreinigungen» 2007/2008 im Grundwasser nachgewiesen wurden. *Produits phytosanitaires, substances actives et métabolites, détectés dans les eaux souterraines dans le cadre de l'étude pilote NAQUA «Screening des Micropolluants» 2007/2008.*

stellen regelmässig untersucht werden (Tab. 1). In der Datenbank des BAFU sind zudem auch die Daten der verschiedenen Pilotstudien sowie Daten weiterer PSM-Rückstände archiviert, die von den Labors der kantonalen Fachstellen oder den Auftragslabors des BAFU zusätzlich erhoben werden. Diese Analysen beschränken sich allerdings häufig auf wenige Messstellen und erlauben daher in der Regel keine landesweit repräsentativen Aussagen.

Am Langzeitmonitoring sind mittlerweile insgesamt 19 verschiedene Labors der kantonalen Fachstellen sowie zwei Auftragslabors beteiligt. Die Bestimmungsgrenzen liegen bei maximal 0,02 µg/l und damit um mindestens Faktor 5 unter dem Anforderungswert der Gewässerschutzverordnung (GSchV) [10] für Pestizide von 0,1 µg/l. Zur Qualitätssicherung finden jedes Jahr Vergleichsanalysen zwischen den beiden Auftragslabors statt. Zudem werden alle erhobenen Daten eingehend auf ihre Plausibilität geprüft.

Die Beprobungsfrequenz im Langzeitmonitoring richtet sich nach der bekannten Belastung und zeitlichen Variabilität der PSM-Konzentrationen im Grundwasser der NAQUA-Messstellen. Messstellen mit hohen oder variablen PSM-Konzentrationen werden tendenziell häufiger beprobt als weniger belastete, wenig dynamische Messstellen. An den 495 Messstellen des Moduls SPEZ werden jeweils ein bis zwei Proben pro Jahr entnommen und auf PSM-Rückstände untersucht, an den 50 Messstellen des Moduls TREND jeweils zwei bis vier Proben.

Falls mehrere Messwerte pro Messstelle vorhanden sind, wird in den statistischen Analysen jeweils der entsprechende Maximalwert pro Jahr berücksichtigt. In diesem Artikel präsentiert und diskutiert werden die Daten des Jahres 2014, die insgesamt gut mit den Daten der Jahre zuvor übereinstimmen. Berücksichtigt werden sämtliche in der Datenbank vorhandene Daten, d. h. sowohl die Daten des Langzeitmonitorings als auch die Daten, die von den kantonalen Fachstellen und NAQUA-Auftragslabors zusätzlich an das BAFU übermittelt wurden.

## RECHTLICHE ANFORDERUNGEN

Die GSchV beinhaltet das ökologische Ziel, dass im Grundwasser keine künstlichen und langlebigen Stoffe enthalten sein sollen (Anh. 1 Ziff. 2 Abs. 3 Bst. b GSchV). Weiter enthält die GSchV für PSM-Wirk-

	Anforderungen der GSchV an Grundwasser		Anforderungen der TBDV an Trinkwasser
	Anhang 1	Anhang 2	Anhang 2
<b>PSM-WIRKSTOFFE</b>	«keine künstlichen, langlebigen Stoffe»	0,1 µg/l	0,1 µg/l
<b>PSM-METABOLITEN</b>			
- im Zulassungsverfahren als relevant eingestuft	«keine künstlichen, langlebigen Stoffe»	0,1 µg/l*	0,1 µg/l
- im Zulassungsverfahren als nicht relevant eingestuft	«keine künstlichen, langlebigen Stoffe»	-	-
<b>SUMME</b> PSM-Wirkstoffe + relevante PSM-Metaboliten	«keine künstlichen, langlebigen Stoffe»	0,5 µg/l*	0,5 µg/l

\* gemäss Verweis auf TBDV (Anh. 2 Ziff. 22 Abs. 1 GSchV)

Tab. 3 Anforderungen an Grund- und Trinkwasser bezüglich organischer Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe und -Metaboliten gemäss der Gewässerschutzverordnung GSchV und der Verordnung des EDI über Trinkwasser sowie Wasser in öffentlich zugänglichen Bädern und Duschanlagen TBDV.

*Exigences pour les eaux souterraines et l'eau potable en ce qui concerne les produits phytosanitaires organiques, substances actives et métabolites, selon l'Ordonnance sur la protection des eaux OEaux et l'Ordonnance du DFI sur l'eau potable et l'eau des installations de baignade et de douche accessible au public OPBD.*

stoffe die numerische Anforderung von 0,1 µg/l für Grundwasser, das als Trinkwasser genutzt wird oder dafür vorgesehen ist (Anh. 2 Ziff. 22 Abs. 2 Nr. 11 GSchV). Zudem muss die Wasserqualität so beschaffen sein, dass das Wasser nach Anwendung einfacher Aufbereitungsverfahren die Anforderungen der Lebensmittelgesetzgebung einhält (Anh. 2 Ziff. 22 Abs. 1 GSchV) (Tab. 3).

Für Trinkwasser legt die Verordnung des Eidgenössischen Departements des Innern (EDI) über Trinkwasser sowie Wasser in öffentlich zugänglichen Bädern und Duschanlagen (TBDV) [11] einen Höchstwert von 0,1 µg/l für PSM-Wirkstoffe fest (Anh. 2 TBDV). Des Weiteren gilt für die bei der PSM-Zulassung gemäss PSMV als relevant eingestuften PSM-Metaboliten ein Höchstwert von 0,1 µg/l (Anh. 2 TBDV). Für die Summe von PSM-Wirkstoffen und relevanten PSM-Metaboliten gilt zusätzlich ein Höchstwert von 0,5 µg/l. Für die bei der PSM-Zulassung als nicht relevant eingestuften PSM-Metaboliten enthält die TBDV keine Anforderungen. Da PSM-Rückstände in der Regel nicht durch einfache Aufbereitung von Grundwasser eliminiert werden, gelten die Höchstwerte der TBDV über den oben erwähnten Verweis (Anh. 2 Ziff. 22 Abs. 1 GSchV) auch als numerische Anforderungen für genutztes Grundwasser, obwohl Anhang 2 GSchV explizit keine numerische Anforderung für PSM-Metaboliten aufführt.

Die PSMV definiert, was unter einem relevanten PSM-Metaboliten zu verstehen ist (Art. 4 Abs. 1 Bst. ac): «Ein Metabolit wird

als relevant eingestuft, wenn Grund zur Annahme besteht, dass er in Bezug auf seine gewünschte biologische Wirksamkeit mit dem Ausgangsstoff vergleichbare inhärente Eigenschaften aufweist oder für Organismen ein höheres oder vergleichbares Risiko wie der Ausgangsstoff darstellt oder über bestimmte toxikologische Eigenschaften verfügt, die als nicht annehmbar erachtet werden.» Die Einstufung der Relevanz erfolgt im Rahmen der PSM-Zulassung gemäss PSMV nur für PSM-Metaboliten, die in Konzentrationen von mehr als 0,1 µg/l im Grundwasser prognostiziert werden. Diese PSM-Metaboliten bewertet das Kompetenzzentrum des Bundes für landwirtschaftliche Forschung Agroscope bezüglich ihrer pestiziden Wirkung und das Bundesamt für Lebensmittelsicherheit und Veterinärwesen bezüglich ihrer toxikologischen Eigenschaften. Als Genehmigungskriterien werden im Zulassungsverfahren maximale Konzentrationen von 0,1 µg/l für relevante und 10 µg/l für nicht relevante PSM-Metaboliten angewendet. Eine erste Übersicht zulassungsrechtlich bewerteter PSM-Metaboliten wurde vom Bundesamt für Landwirtschaft, von Agroscope und vom Bundesamt für Lebensmittelsicherheit und Veterinärwesen zuhanden der kantonalen Fachstellen erstellt [12]. Angaben zur zulassungsrechtlichen Einstufung weiterer PSM-Metaboliten wurden auf Anfrage übermittelt.

Um zu gewährleisten, dass die statistischen Analysen der verschiedenen PSM-Rückstände untereinander vergleichbar sind, werden in diesem Artikel die Nach-

weise aller PSM-Metaboliten a priori einheitlich einer Konzentration von 0,1 µg/l gegenübergestellt.

### PSM-RÜCKSTÄNDE IM GRUNDWASSER – RESULTATE NAQUA

Rückstände von PSM wurden im Jahr 2014 landesweit an 56% der Messstellen

der Nationalen Grundwasserbeobachtung nachgewiesen. Insgesamt traten 24 PSM-Wirkstoffe und 15 PSM-Metaboliten im Grundwasser auf – ähnlich viele wie in den Jahren zuvor.

Fünf PSM-Wirkstoffe überschritten die numerische Anforderung der GSchV von 0,1 µg/l; 11 PSM-Metaboliten (von 7 verschiedenen Wirkstoffen) traten in Kon-

zentrationen von mehr als 0,1 µg/l im Grundwasser auf (Tab. 1). Während die PSM-Wirkstoffe den Anforderungswert der GSchV allerdings lediglich an einzelnen Messstellen überschritten, wurden die meisten der PSM-Metaboliten verbreitet in Konzentrationen von mehr als 0,1 µg/l im Grundwasser nachgewiesen. Werte von über 1 µg/l beschränkten sich

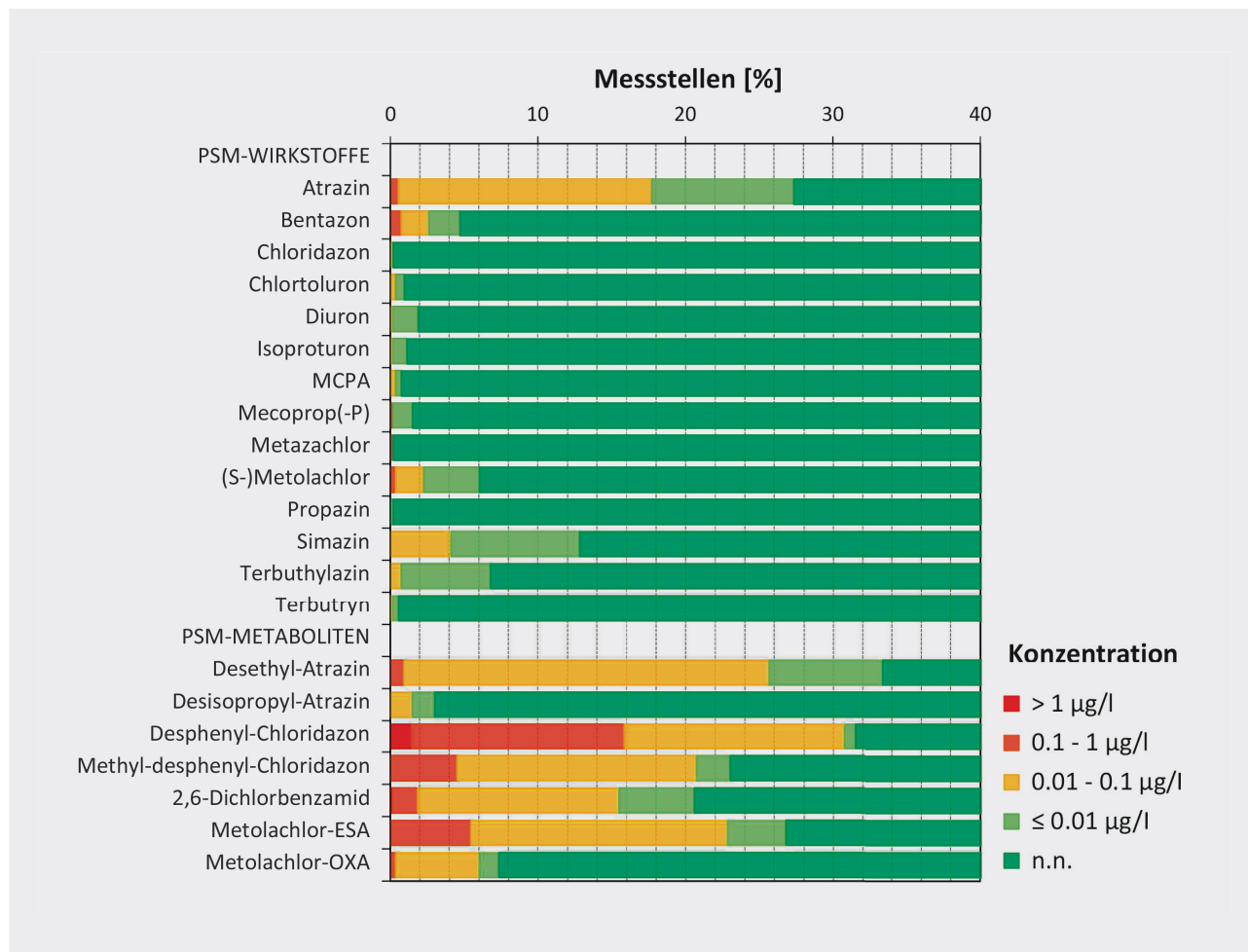


Fig. 2 Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe und -Metaboliten, die 2014 im Rahmen des Langzeitmonitorings der Nationalen Grundwasserbeobachtung landesweit im Grundwasser analysiert und nachgewiesen wurden. Berücksichtigt wurde jeweils der Maximalwert pro NAQUA-Messstelle. Produits phytosanitaires, substances actives et métabolites, analysés et détectés dans le cadre du monitoring à long terme de l’Observation nationale des eaux souterraines en 2014. La valeur maximale a été prise en compte pour chaque station de mesure NAQUA.

	ANZAHL NAQUA-MESSSTELLEN 2014					
	beprobt	≥BG	> 0,1 µg/l	> 0,3 µg/l	> 0,5 µg/l	> 1 µg/l
<b>PSM-WIRKSTOFFE</b>	530	192	9	1	1	–
<b>PSM-METABOLITEN</b>	530	275	104	43	27	9
– im Zulassungsverfahren als relevant eingestuft	530	179	5	–	–	–
– im Zulassungsverfahren als nicht relevant eingestuft	530	242	100	42	27	9
– im Zulassungsverfahren nicht beurteilt	296	34	5	1	–	–

Tab. 4 Gesamtbilanz PSM-Wirkstoffe und -Metaboliten im Grundwasser 2014. Berücksichtigt wurde jeweils der Maximalwert pro NAQUA-Messstelle.

Bilan des produits phytosanitaires, substances actives et métabolites, dans les eaux souterraines en 2014. La valeur maximale a été prise en compte pour chaque station de mesure NAQUA.

fast ausschliesslich auf einen einzigen Metaboliten; Werte über  $10\mu\text{g/l}$  wurden an keiner Messstelle detektiert.

Folgende an allen NAQUA-Messstellen untersuchte Substanzen traten 2014 in Konzentrationen von mehr als  $0,1\mu\text{g/l}$  im Grundwasser auf: die PSM-Wirkstoffe Atrazin, Bentazon, Mecoprop(-P), Metazachlor und (S-)Metolachlor und sowie die PSM-Metaboliten Desethyl-Atrazin, Desphenyl-Chloridazon, Methyl-Desphenyl-Chloridazon, 2,6-Dichlorbenzamid, Metolachlor-ESA und Metolachlor-OXA (Fig. 2). In den Zusatzanalysen der Kantone bzw. der Auftragslabors, die nicht an allen Messstellen durchgeführt werden, wurden zudem die PSM-Metaboliten Dimethachlor-ESA/-OXA, Metazachlor-ESA/-OXA und N,N-Dimethylsulfamid in diesen Konzentrationen nachgewiesen (Tab. 1).

### PSM-WIRKSTOFFE

Der PSM-Wirkstoff, der im Jahr 2014 die numerische Anforderung der GSchV von  $0,1\mu\text{g/l}$  am häufigsten überschritt, war Bentazon (Fig. 2). Bentazon wird u. a. beim Anbau von Getreide, Kartoffeln, Mais und verschiedenen Hülsenfrüchten (Bohnen, Erbsen, Klee, Soja) verwendet. In der Grundwasserschutzzone S2, in der aufgrund kurzer Fliesszeiten bis zur Fassung generell ein erhöhtes bzw. unmittelbares Risiko für das Grundwasser durch den Eintrag von Schadstoffen besteht, ist der Einsatz von Bentazon verboten.

An zweiter Stelle rangiert mit Atrazin (Fig. 2) ein PSM-Wirkstoff, dessen Zulassung in der Schweiz im Jahr 2007 aufgehoben wurde und dessen Konzentrationen im Grundwasser mittlerweile rückläufig sind. Die übrigen drei PSM-Wirkstoffe, die die numerische Anforderung der GSchV jeweils an ein bis zwei Messstellen überschritten, sind aktuell in der Schweiz zugelassen; die beiden Wirkstoffe (S-)Metolachlor und Metazachlor dürfen jedoch nicht in der Grundwasserschutzzone S2 eingesetzt werden. Insgesamt überschritten PSM-Wirkstoffe landesweit an 2% der Messstellen die numerische Anforderung der GSchV von  $0,1\mu\text{g/l}$  (Tab. 4).

### PSM-METABOLITEN

Der einzige im Rahmen des Zulassungsverfahrens als relevant eingestufte Metabolit, der 2014 die numerische Anforderung der GSchV überschritt, war Desethyl-Atrazin (Tab. 1). Obwohl der zugehörige Wirkstoff Atrazin bereits seit

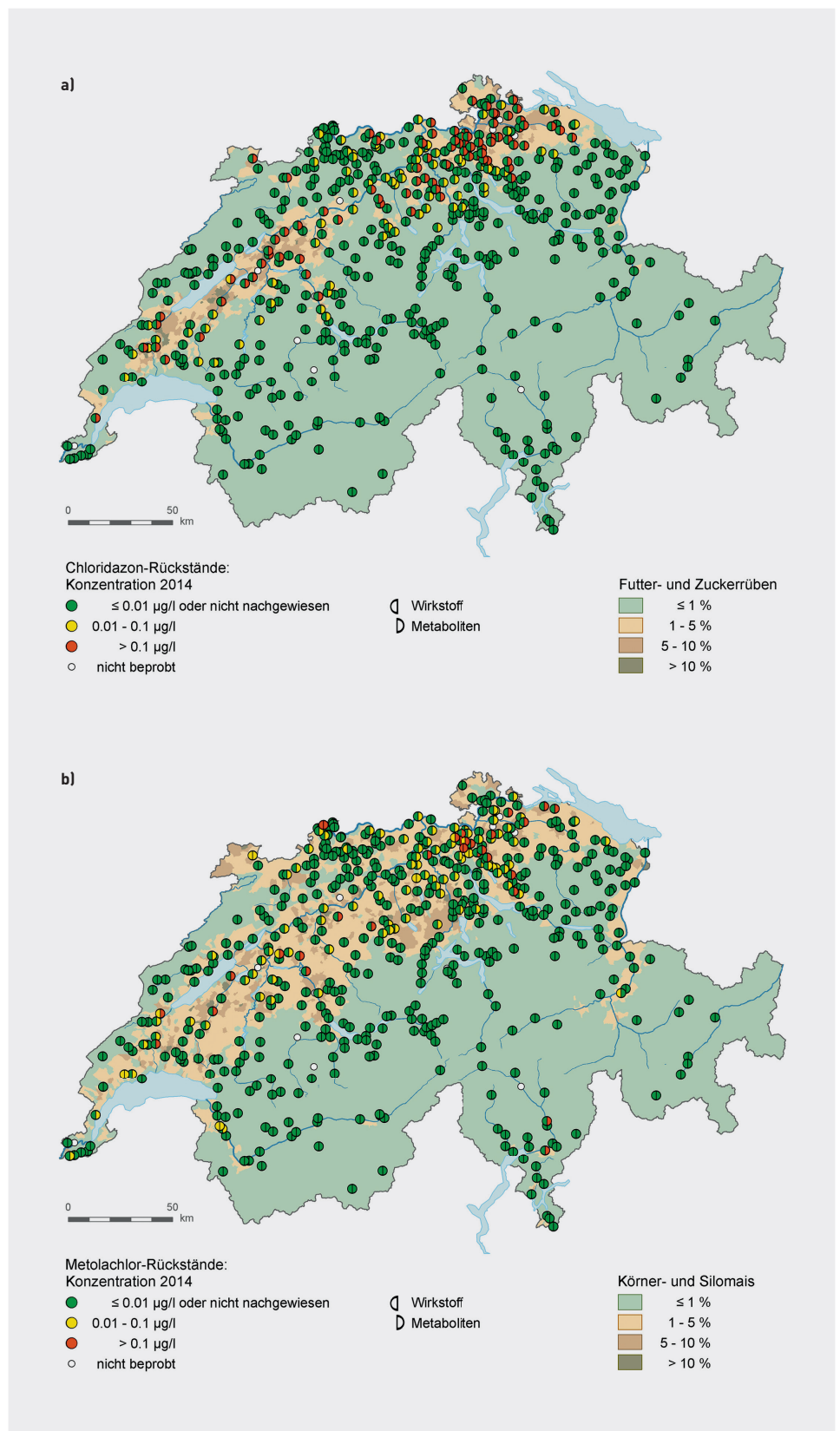


Fig. 3 Rückstände von Chloridazon (a) und (S-)Metolachlor (b) im Grundwasser im Jahr 2014 einschliesslich der Kulturen, in denen diese Wirkstoffe hauptsächlich eingesetzt werden. Berücksichtigt wurde jeweils der Maximalwert pro NAQUA-Messstelle. Der Anteil der Kulturen von Futter- und Zuckerrüben (a) sowie Körner- und Silomais (b) bezieht sich auf die Gemeindefläche.

Résidus de chloridazone (a) et (S-)métolachlore (b) détectés dans les eaux souterraines en 2014 et la part de cultures où sont principalement utilisées ces substances actives. La valeur maximale a été prise en compte pour chaque station de mesure NAQUA. La part de culture de betterave et de maïs est calculée par rapport à la surface communale.



2007 nicht mehr zugelassen ist und seit 2011 nicht mehr verwendet werden darf, trat sein Metabolit insbesondere unter Ackerland nach wie vor häufig auf. Landesweit überschritt Desethyl-Atrazin an rund 1% der Messstellen die numerische Anforderung von 0,1 µg/l.

Die übrigen PSM-Metaboliten, die in Konzentrationen von mehr als 0,1 µg/l im Grundwasser nachgewiesen wurden, waren zulassungsrechtlich als nicht relevant eingestuft oder nicht beurteilt worden. Eine numerische Anforderung der GSchV existiert in beiden Fällen nicht.

Mit Abstand am häufigsten wurden die Metaboliten des Herbizids Chloridazon in Konzentrationen von mehr als 0,1 µg/l nachgewiesen, das seit seiner Erstzulassung im Jahr 1964 fast ausschliesslich beim Anbau von Futter- und Zuckerrüben eingesetzt wird (Fig. 2, 3). Desphenyl-Chloridazon trat 2014 an insgesamt 16% der Messstellen in Konzentrationen von mehr als 0,1 µg/l auf; an 2% der Messstellen lagen die Konzentrationen bei über 1 µg/l (Maximalwert 3,22 µg/l). Ein weiterer Metabolit dieses Wirkstoffs, Methyl-Desphenyl-Chloridazon, wurde an 5% der Messstellen in Konzentrationen von mehr als 0,1 µg/l nachgewiesen; Werte von über 1 µg/l traten dabei allerdings nicht auf (Maximalwert 0,80 µg/l).

Chloridazon selbst wurde sehr selten im Grundwasser nachgewiesen. Die Konzentrationen der beiden Chloridazon-Metaboliten haben sich seit Beginn der Untersuchung im Jahr 2010 nicht wesentlich verändert (Fig. 4).

Am zweithäufigsten traten Metaboliten des Herbizids (S-)Metolachlor im Grundwasser auf, das überwiegend beim Anbau von Mais sowie von Rüben angewendet wird (Fig. 2 und 3). An 6% der Messstellen lagen die Konzentrationen von Metolachlor-ESA über 0,1 µg/l (Maximalwert 0,64 µg/l), an 0,4% der Messstellen auch die Konzentrationen von Metolachlor-OXA (Maximalwert 0,68 µg/l). In den letzten Jahren auffallend gestiegen ist die Zahl der Messstellen, an denen Metolachlor-ESA in Konzentrationen von mehr als 0,1 µg/l auftrat (Fig. 4). Grund hierfür dürfte der steigende Einsatz von (S-)Metolachlor sein, der sich nach Aufhebung der Zulassung von Atrazin etwa verdoppelt hat.

An dritter Stelle rangiert mit 2,6-Dichlorbenzamid ein Metabolit, der sowohl aus dem Herbizid Dichlobenil als auch aus dem Fungizid Fluopicolid entsteht (Fig. 2). Dichlobenil war in der Schweiz von 1983 bis 2013 zugelassen und wurde im Rebbau, zur Pflege von Ziergehölzen und zur Bekämpfung von Blacken auf Wiesen und Weiden eingesetzt. Fluopicolid ist

aktuell zugelassen, wird allerdings in deutlich geringeren Mengen im Rebbau sowie beim Anbau von Kartoffeln eingesetzt. 2,6-Dichlorbenzamid wurde an 2% der Messstellen in Konzentrationen von mehr als 0,1 µg/l im Grundwasser nachgewiesen; an einer Messstelle trat 2014 einmalig auch eine Konzentration von mehr als 1 µg/l (Maximalwert 1,3 µg/l) im Grundwasser auf.

Die übrigen PSM-Metaboliten, die in Konzentrationen von mehr als 0,1 µg/l auftraten, für die jedoch keine landesweit repräsentativen Daten vorliegen, stammen von den Wirkstoffen Dimethachlor und Metazachlor sowie von Dichlofluanid und/oder Tolyfluanid (Tab. 1). Sie wurden mit Maximalwerten von 0,33 µg/l Dimethachlor ESA, 0,12 µg/l Dimethachlor-OXA, 0,28 µg/l Metazachlor-ESA, 0,23 µg/l Metazachlor-OXA sowie 0,37 µg/l N,N-Dimethylsulfamid im Grundwasser nachgewiesen. Die Wirkstoffe Metazachlor und Dimethachlor werden aktuell u. a. beim Anbau von Raps eingesetzt. Dichlofluanid ist nur noch als Biozid in Holzschutzmitteln zugelassen, wurde jedoch bis Ende 2005 auch als PSM eingesetzt. Tolyfluanid wurde bis 2007 als Fungizid im Obst-, Wein- und Gemüsebau angewendet. Das Auftreten von N,N-Dimethylsulfamid ist besonders

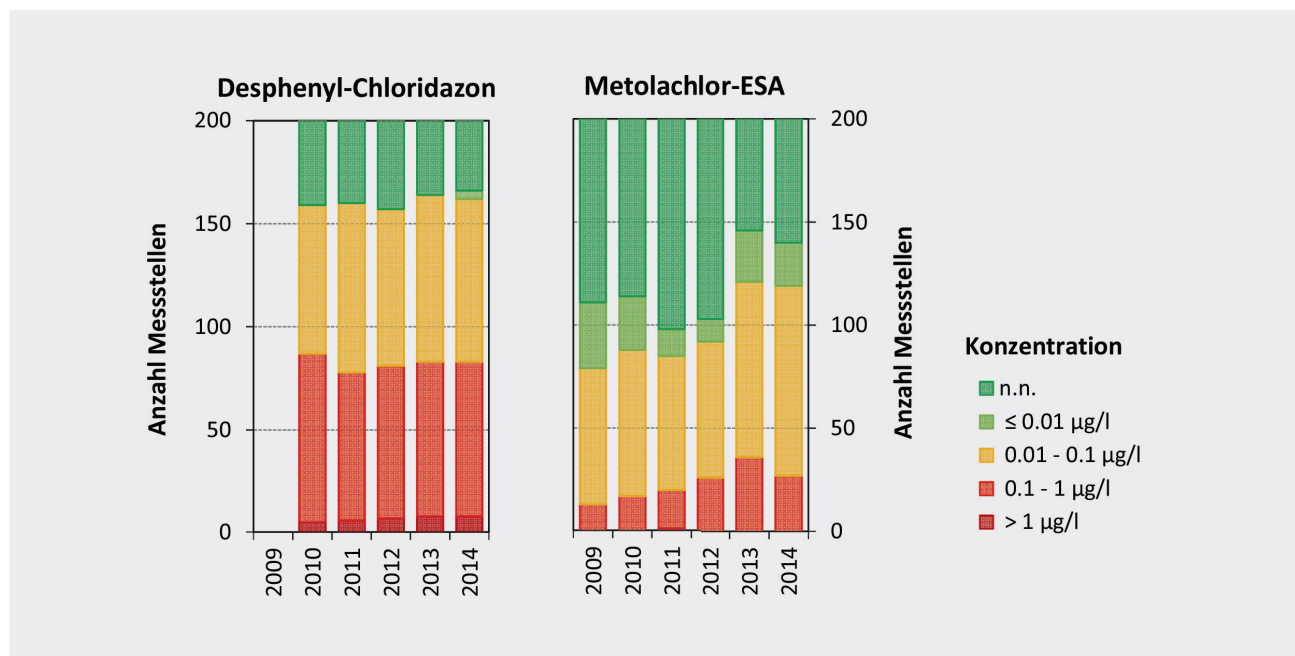


Fig. 4 Entwicklung der Konzentrationen von Desphenyl-Chloridazon (413 Messstellen) und Metolachlor-ESA (403 Messstellen) im Grundwasser von 2009 bis 2014. Ausgewertet wurden ausschliesslich NAQUA-Messstellen, die in diesem Zeitraum jeweils mindestens einmal pro Jahr untersucht wurden. Berücksichtigt wurde jeweils der Maximalwert pro Messstelle und Jahr.

Evolution de la concentration du desphenyl-chloridazone (413 stations de mesure) et du métolachlore-ESA (403 stations de mesure) dans les eaux souterraines de 2009–2014. Seules les stations NAQUA, auxquelles ces substances ont été analysées au moins une fois par année, ont été exploitées. La valeur maximale a été prise en compte pour chaque station de mesure.

unerwünscht, da bei der Trinkwasseraufbereitung mit Ozon aus diesem Metaboliten N-Nitrosodimethylamin (NDMA) entstehen kann, das als gentoxisch und humankanzerogen gilt [13].

Insgesamt traten zulassungsrechtlich als nicht relevant eingestufte Metaboliten landesweit an 19% der Messstellen in Konzentrationen von mehr als 0,1 µg/l auf (Tab. 4). Die übrigen im Rahmen der Zulassung nicht beurteilten Metaboliten wurden an 1% aller NAQUA-Messstellen in Konzentrationen über 0,1 µg/l nachgewiesen.

## PSM-RÜCKSTÄNDE IM GRUNDWASSER DER NACHBARLÄNDER

PSM-Wirkstoffe und PSM-Metaboliten werden auch in den umliegenden Ländern im Grundwasser untersucht. Die Erhebungen beruhen allerdings teilweise auf unterschiedlichen Ansätzen und sind deshalb untereinander und mit den NAQUA-Daten nur grob vergleichbar.

### SITUATION IN DEUTSCHLAND

Die umfassendsten Daten wurden in Deutschland von der Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft LAWA zusammengetragen [14]. Von 2009 bis 2012 wurden bundesweit 13 400 Messstellen auf PSM-Wirkstoffe und 8 427 Messstellen auf PSM-Metaboliten untersucht. Die einzelnen Substanzen wurden jedoch an unterschiedlich vielen Messstellen analysiert. Als nicht relevant eingestufte Metaboliten wurden in einem ersten Schritt eher an potenziell belasteten Messstellen analysiert, während in den Folgejahren teilweise auch in der Fläche untersucht wurde. Zur Berechnung der Gesamtsituation wurde pro Messstelle nur der höchste Einzelsubstanzmesswert der zuletzt entnommenen Probe berücksichtigt.

Der Schwellenwert der deutschen Grundwasserverordnung (GrwV) [15] von 0,1 µg/l wurde am häufigsten durch Atrazin und dessen im Zulassungsverfahren als relevant eingestufteten Metaboliten Desethyl-Atrazin überschritten, obwohl Atrazin in Deutschland bereits seit 1991 nicht mehr zugelassen ist. Von den aktuell zugelassenen PSM-Wirkstoffen trat Bentazon mit Abstand am häufigsten in Konzentrationen von mehr als 0,1 µg/l im Grundwasser auf. Insgesamt überschritten PSM-Wirkstoffe und relevante PSM-Metaboliten während der vier Jahre den Schwellenwert von 0,1 µg/l an rund 5% der Messstellen.

In Konzentrationen von mehr als 0,1 µg/l traten zudem häufig die PSM-Metaboliten Methyl-/Desphenyl-Chloridazon, Metazachlor-ESA/-OXA, N,N-Dimethylsulfamid und Metolachlor-ESA/-OXA sowie Chlorthalonil R417888 auf, die in Deutschland als nicht relevant eingestuft sind. Diese PSM-Metaboliten überschritten ausserdem an mindestens einer Messstelle eine Konzentration von 10 µg/l. Deutlich weniger häufig wurden ausserdem 17 weitere Metaboliten von zehn verschiedenen PSM-Wirkstoffen in Konzentrationen von mehr als 0,1 µg/l im Grundwasser nachgewiesen. Sechs dieser Metaboliten werden oder wurden bereits im Rahmen von NAQUA analysiert. Bei acht der übrigen Metaboliten handelt es sich um Metaboliten der PSM-Wirkstoffe (S-)Metolachlor, Metazachlor, Dimethachlor und Terbutylazin, für deren am häufigsten vorkommende Metaboliten ebenfalls bereits NAQUA-Daten vorliegen. Bisher nicht im Rahmen von NAQUA untersucht wurden die Metaboliten der Wirkstoffe Metalaxyl und Trifloxystrobin, die in Deutschland allerdings eher selten in Konzentrationen von mehr als 0,1 µg/l auftraten, sowie der Metabolit Chlorthalonil R417888.

Insgesamt lagen in Deutschland die Konzentrationen der als nicht relevant eingestuften Metaboliten von 2009 bis 2012 an 32% der Messstellen über 0,1 µg/l sowie an 11% der Messstellen über 1 µg/l. An 0,4% der Messstellen wurde sogar eine Konzentration von 10 µg/l überschritten. An insgesamt 45% der Messstellen wurden als nicht relevant eingestufte PSM-Metaboliten nachgewiesen.

Mit Ausnahme des Chlorthalonil-Metaboliten entsprechen die in Deutschland am häufigsten nachgewiesenen PSM-Wirkstoffe und Metaboliten den in der Schweiz am häufigsten auftretenden PSM-Rückständen. Die Konzentrationen in Deutschland scheinen allerdings tendenziell etwas höher als in der Schweiz zu sein. Aufgrund unterschiedlicher Erhebungskonzepte und der Heterogenität der Daten lässt sich die Gesamtsituation jedoch nicht abschliessend mit der Situation in der Schweiz vergleichen.

### SITUATION IN ÖSTERREICH

In Österreich wird das Grundwasser regelmässig im Rahmen der Gewässerzustandsüberwachungsverordnung (GZÜV) untersucht [16]. Zwischen 2011 und 2013 wurden dort insgesamt rund 130 PSM-Wirkstoffe und -Metaboliten

analysiert. Zusätzlich wurden im Jahr 2010 mit dem Sondermessprogramm «Pestizide und Metaboliten» mehr als 120 PSM-Wirkstoffe und -Metaboliten an rund 200 landwirtschaftlich geprägten Messstellen untersucht [17]; dies entspricht einem Anteil von ~10% der GZÜV-Messstellen.

Als PSM-Wirkstoffe überschritten Bentazon und Atrazin den Schwellenwert von 0,1 µg/l am häufigsten. Noch häufiger trat der in Österreich als relevant eingestufte Metabolit Desethyl-Atrazin sowie der nicht beurteilte Metabolit Desethyl-desisopropyl-Atrazin auf [16]. Atrazin ist in Österreich seit 1995 nicht mehr zugelassen. Ausserdem wurde an einigen Messstellen der in Österreich als relevant eingestufte [18] und in der Schweiz bisher nicht untersuchte Metabolit von Triclopyr und Chlorpyrifos, 3,5,6-Trichlor-2-Pyridinol (TCP), in Konzentrationen von mehr als 0,1 µg/l nachgewiesen.

Von den als nicht relevant eingestuften Metaboliten traten Metolachlor-ESA/-OXA, Methyl-/Desphenyl-Chloridazon, N,N-Dimethylsulfamid und Metazachlor-ESA/-OXA am häufigsten in Konzentrationen von 0,1 µg/l auf. Dies ist vergleichbar mit der Situation in Deutschland und der Schweiz. Somit stimmen die in Österreich am häufigsten nachgewiesenen PSM-Wirkstoffe und Metaboliten gut mit den in Deutschland und der Schweiz am häufigsten nachgewiesenen Substanzen überein. Die Situation ist in diesen drei Ländern bezogen auf die nachgewiesenen Substanzen recht ähnlich.

### SITUATION IN FRANKREICH

In Frankreich wurden im Rahmen eines Sondermessprogramms im Jahr 2011 rund 500 Messstellen auf etwa 100 verschiedene PSM-Rückstände untersucht, worunter jedoch nur wenige PSM-Metaboliten waren [19]. Auch hier führten Atrazin, dessen Metaboliten Desethyl-Atrazin und Desethyl-Desisopropyl-Atrazin sowie Bentazon zu den häufigsten Überschreitungen von 0,1 µg/l. Für die PSM-Wirkstoffe und -Metaboliten, die in Frankreich untersucht wurden, zeigt sich somit ein ähnliches Bild wie in den Nachbarländern. Die häufigen Nachweise von Desethyl-Desisopropyl-Atrazin decken sich zudem sehr gut mit den Ergebnissen aus Österreich. Hinsichtlich nicht relevanter Metaboliten sind aufgrund fehlender Daten aus Frankreich keine Vergleiche möglich.

**DANK**

Ein herzliches Dankeschön allen Beteiligten, insbesondere den Partnern in den kantonalen Fachstellen für ihr langjähriges Engagement im Rahmen von NAQUA, den Mitgliedern der Arbeitsgruppe «Parameter Nationale Grundwasserbeobachtung» für ihre konstruktiven Beiträge zur Weiterentwicklung des Monitorings sowie allen Kolleginnen und Kollegen, die sich im BAFU seit langem für NAQUA einsetzen. Für die hilfreichen Kommentare zum Manuskript danken wir *Reto Murali* (BAFU), *Irene Wittmer* und *Tobias Doppler* (VSA-Plattform Wasserqualität).

**SCREENING**

Die bisher grösste Anzahl von PSM-Metaboliten im Grundwasser wurde vermutlich von *Reemtsma et al.* untersucht [20]. Mit einer neu entwickelten Methode wurden insgesamt 150 PSM-Metaboliten in 42 Grundwasserproben der deutschen Bundesländer Baden-Württemberg und Nordrhein-Westfalen aus dem Jahr 2009 analysiert. Untersucht wurden PSM-Metaboliten, die aufgrund von bisherigen Befunden und Informationen aus den PSM-Zulassungsdossiers ausgewählt worden waren. Die am häufigsten und in den höchsten Konzentrationen nachgewiesenen PSM-Metaboliten waren Metolachlor-ESA/-OXA/-NOA 413173, Methyl-Desphenyl-Chloridazon, Metazachlor-ESA/-OXA, Chlorthalonil R417888, Dimethachlor CGA 369873 und Trifloxystrobin NOA 413161, die im EU-Zulassungsverfahren als nicht relevant eingestuft wurden. Desphenyl-Chloridazon und N,N-Dimethylsulfamid konnten mit der angewendeten Methode nicht analysiert werden.

Die Ergebnisse des umfassenden Screenings zeigen, dass die bisherigen Untersuchungen in den umliegenden Ländern mit grosser Wahrscheinlichkeit die wichtigsten PSM-Metaboliten im Grundwasser abdecken. Sie lassen zudem den Schluss zu, dass im Grundwasser vermutlich kaum bisher unbekannte Metaboliten verbreitet in sehr hohen Konzentrationen vorkommen.

**FAZIT UND AUSBLICK****BILANZ GRUNDWASSERQUALITÄT**

Gemäss den Analysen der Nationalen Grundwasserbeobachtung NAQUA überschreiten PSM-Wirkstoffe die numerische Anforderung der GSchV von 0,1 µg/l in der Schweiz an rund 2% der Messstellen pro Jahr. PSM-Metaboliten treten im Gegensatz dazu landesweit häufiger, regelmässiger und auch in höheren Konzentrationen im Grundwasser auf als ihre Ausgangsverbindungen. Im Vergleich zu den PSM-Wirkstoffen sind viele Metaboliten mobiler und zudem häufig langlebiger. So werden 11 PSM-Metaboliten (von 7 verschiedenen Wirkstoffen) an insgesamt rund 20% der Messstellen in Konzentrationen von mehr als 0,1 µg/l nachgewiesen (Tab. 4). An mehr als 50% der Messstellen treten PSM-Metaboliten im Grundwasser auf.

Mit Ausnahme von Desethyl-Atrazin, das den in der TBDV festgelegten Höchstwert von 0,1 µg/l an rund 1% der Messstellen überschreitet, handelt es sich allerdings um PSM-Metaboliten, die im Rahmen der Zulassung als nicht relevant eingestuft oder nicht beurteilt wurden. Für diese Metaboliten enthält weder die GSchV noch die TBDV spezifische numerische Anforderungen. Insbesondere die Metaboliten von Chloridazon und (S-)Metolachlor beeinträchtigen die Grundwasserqualität in der Schweiz

ebenso wie in den Nachbarländern nachhaltig. Unabhängig von ihrer Toxizität zählen PSM-Metaboliten zu den künstlichen langlebigen Substanzen, deren Eintrag ins Grundwasser im Sinn eines vorsorgenden Grundwasserschutzes verhindert bzw. minimiert werden sollte. Einmal ins Grundwasser gelangt, werden sie dort kaum oder nur sehr langsam abgebaut. Da sich das Grundwasser häufig erst innerhalb mehrerer Jahre bis Jahrzehnte erneuert und daher ein ausgesprochenes «Langzeitgedächtnis» besitzt, ist es besonders wichtig, frühzeitig und vorausschauend zu agieren.

Bereits heute haben einzelne kantonale Fachstellen gezielte Massnahmen ergriffen, um die Belastung des Grundwassers mit Rückständen von Chloridazon zu verringern. So wurden beispielsweise in den Kantonen Bern, Waadt und Zürich aufgrund erhöhter Konzentrationen von Desphenyl-Chloridazon im Grundwasser Projekte initiiert, die auf eine Reduktion des Chloridazon-Einsatzes im Einzugsgebiet einzelner Fassungen und damit auf eine Verringerung der Chloridazon-Rückstände im Grundwasser zielen. Die Projekte werden gemeinsam von den kantonalen Umweltschutzfachstellen, den Landwirtschaftsstellen, den betroffenen Wasserversorgern und Landwirten getragen. Die Universität Neuchâtel begleitet mehrere der Vorhaben aus wissenschaftlicher Sicht.

**FAZIT UND HERAUSFORDERUNGEN MONITORING**

Im Rahmen der Nationalen Grundwasserbeobachtung werden die nach aktuellem Kenntnisstand wichtigsten Grundwassergängigen PSM-Rückstände erfasst, wie ein Vergleich der NAQUA-Daten mit den Daten der Nachbarländer Deutschland, Österreich und Frankreich zeigt. Bentazon und Atrazin zählen in allen drei Nachbarländern ebenfalls zu den PSM-Wirkstoffen, die den Schwellenwert von 0,1 µg/l am häufigsten überschreiten. Allerdings geht auch dort die weitaus grössere Belastung des Grundwassers von den Metaboliten der PSM-Wirkstoffe Chloridazon, (S-)Metolachlor und Metazachlor sowie von N,N-Dimethylsulfamid und 2,6 Dichlorbenzamid aus, die dort alle als zulassungsrechtlich nicht relevant eingestuft sind.

Die Herausforderung für NAQUA besteht zukünftig einerseits darin, weiterhin sowohl landesweit als auch langfristig vergleichbare Daten zu generieren, die es ermöglichen, die zum Schutz der Grundwasserressourcen ergriffenen Massnahmen zu evaluieren. Andererseits muss das Monitoring ständig weiterentwickelt und bei Bedarf müssen neue, Grundwasser-relevante PSM in das Monitoring integriert werden. So wird aktuell die Aufnahme einzelner weiterer PSM-Metaboliten in das landesweit repräsentative Langzeitmonitoring geprüft, die in Deutschland und Österreich häufiger in erhöhten Konzentrationen im Grundwasser aufgetreten sind (wie z.B. die Metaboliten von Chlorthalonil oder Metazachlor).

In Kombination mit dem Langzeitmonitoring ist es auch in Zukunft sinnvoll, in regelmässigen Abständen Messstellen im Rahmen eines Screenings auf eine breite Palette von PSM-Rückständen sowie auf weitere Schad- und Fremdstoffe zu untersuchen. So wurden aufgrund der Ergebnisse der Pilotstudie «Screening auf Mikroverunreinigungen» 2007/2008 zum Beispiel die Metaboliten von Chloridazon ins Langzeitmonitoring integriert, die heute die mit Abstand am häufigsten und in den höchsten Konzentrationen auftretenden PSM-Rückstände im Schweizer Grundwasser sind. Aktuell findet in Zusammenarbeit mit der Eawag erneut ein *Target- und Suspect-Screening*

statt, bei dem ausgewählte Messstellen auf knapp 200 PSM-Wirkstoffe und bis zu 1000 PSM-Metaboliten untersucht werden.

Neben den PSM-Metaboliten gilt es aber auch, die PSM-Wirkstoffe im Grundwasser im Auge zu behalten. Nach der Aufhebung der Zulassung von Atrazin werden vermehrt andere Wirkstoffe eingesetzt, die zu neuen Belastungen im Grundwasser führen könnten. So dürfte die Zunahme der Rückstände von (S-)Metolachlor im Grundwasser mit einem teilweisen Ersatz von Atrazin durch diesen PSM-Wirkstoff zusammenhängen.

Wie sich die PSM-Rückstände langfristig im Grundwasser entwickeln, wird NAQUA auch in den nächsten Jahren und Jahrzehnten aufmerksam verfolgen – zum Schutz der wichtigsten Trinkwasserressource Grundwasser und damit letztendlich zum Schutz des Menschen.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Bundesamt für Landwirtschaft BLW (2016): *Agrarbericht 2016*. Bern
- [2] Bundesamt für Umwelt BAFU (2009): *Ergebnisse der Grundwasserbeobachtung Schweiz (NAQUA). Zustand und Entwicklung 2004–2006*. Umwelt-Zustand Nr. 0903. Bern
- [3] SR 916.161, *Verordnung über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln (Pflanzenschutzmittelverordnung, PSMV) vom 12. Mai 2010 (Stand am 1. November 2016)*. [www.admin.ch/opc/de/classified-compilation/20100203/index.html](http://www.admin.ch/opc/de/classified-compilation/20100203/index.html)
- [4] PPDB (2009) *The Pesticide Properties Database (PPDB) developed by the Agriculture & Environment Research Unit (AERU); University of Hertfordshire, funded by UK national sources and the EU-funded FOOTPRINT project (FP6-SSP-022704)*. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/index.htm>
- [5] Bundesamt für Landwirtschaft BLW (2016): *In der Schweiz verkaufte Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe 2014*
- [6] Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft BUWAL/Bundesamt für Wasser und Geologie BWG (2004): *NAQUA – Grundwasserqualität in der Schweiz 2002/2003*. Bern
- [7] Hanke I. et al. (2007): *Arzneimittel und Pestizide im Grundwasser*. *aqua & gas*. 3: 187–196
- [8] Hollender J. et al. (2010): *The Challenge of the Identification and Quantification of Transformation Products in the Aquatic Environment Using High Resolution Mass Spectrometry*. IN: *Fattakassinos D. et al. (eds). Xenobiotics in the Urban Water Cycle; Mass Flows, Environmental Process, Mitigation and Treatment Strategies*. *Environmental Pollution*. 16: 195–211
- [9] Kraus, M.; Singer, H.; Hollender, J. (2010): *LC-high resolution MS in environmental analysis: from target screening to the identification of unknowns*. *Anal. Bioanal. Chem.* 397: 943–941
- [10] SR 814.201, *Gewässerschutzverordnung (GSchV) vom 28. Oktober 1998 (Stand am 1. Mai 2017)*. [www.admin.ch/opc/de/classified-compilation/19983281/index.html](http://www.admin.ch/opc/de/classified-compilation/19983281/index.html)
- [11] SR 817.022.11, *Verordnung des EDI über Trinkwasser sowie Wasser in öffentlich zugänglichen Bädern und Duschanlagen (TBDV) vom 16. Dezember 2016*. (Stand: 1. Mai 2017 [www.admin.ch/opc/de/classified-compilation/20143396/index.html](http://www.admin.ch/opc/de/classified-compilation/20143396/index.html))
- [12] Bundesamt für Landwirtschaft BLW, Agroscope, Bundesamt für Lebensmittelsicherheit und Veterinärwesen BLV (2016): *Toxikologische Relevanz von Pflanzenschutzmittel-Metaboliten im Grund- und Trinkwasser gemäss EU-Leitfaden*
- [13] Schmidt, C.K.; Brauch, H.-J. (2008): *N,N-Dimethylsulfamide as Precursor for N-Nitrosodimethylamine (NDMA) Formation upon Ozonation and its Fate During Drinking Water Treatment*. *Environ. Sci. Technol.* 42,17: 6340–6343
- [14] Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser LAWA (2015): *Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit – Pflanzenschutzmittel – Berichtszeitraum 2009 bis 2012*. Kiel
- [15] *Verordnung zum Schutz des Grundwassers (Grundwasserverordnung – GrwV) vom 9.11.2010*. Deutschland
- [16] Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (2015): *Wassergüte in Österreich. Jahresbericht 2014*. Wien
- [17] Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft/ Umweltbundesamt Österreich (2011): *GZÜV-Sondermessprogramm Pestizide und Metaboliten 2010*. Wien
- [18] Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (2014): *Metaboliten im Grund- und Trinkwasser*. Wien
- [19] Lopez B., Laurent A. (2013): *Campagne exceptionnelle d'analyse des substances présentes dans les eaux souterraines de métropole. Rapport final*. BRGM/RP-61853-FR
- [20] Reemtsma, T.; Alder, L.; Banasiak, U. (2013): *Emerging pesticide metabolites in groundwater and surface water as determined by the application of a multimethod for 150 pesticide metabolites*. *Water Research*. 47: 5535–554

## > SUITE DU RÉSUMÉ

(S-)métolachlore, employé notamment dans la culture du maïs et de la betterave. Les eaux souterraines des pays limitrophes affichent également des concentrations élevées de ces substances. Conformément à l'OEau, la qualité des eaux souterraines doit être telle que l'eau ne contienne pas de substances de synthèse persistantes, comme des métabolites de produits phytosanitaires.

## Netzberechnung mit STANET® zur Planung, Analyse und Auswertung von Versorgungsnetzen



INGENIEURBÜRO FISCHER-UHRIG

Wasser Gas Strom  
Fernwärme Abwasser  
Dampf

BOLT

Engineering

Netzsimulationen Wasser Gas Strom Fernwärme  
Dienstleistungen für Ingenieurbüros

Thomas Bolt  
[www.bolt-engineering.ch](http://www.bolt-engineering.ch)

079 133 79 02  
[t.bolt@bolt-engineering.ch](mailto:t.bolt@bolt-engineering.ch)