

# PFLANZENSCHUTZMITTEL- METABOLITEN IM GRUND- WASSER

## ERGEBNISSE AUS DER NAQUA-PILOTSTUDIE «SCREENING»

Mit Screening-Methoden wurden ausgewählte Grundwasser-Proben im Rahmen einer Pilotstudie der Nationalen Grundwasserbeobachtung NAQUA auf mehrere hundert Wirkstoffe und Metaboliten von Pflanzenschutzmitteln (PSM) sowie weitere Mikroverunreinigungen untersucht. Es galt zu prüfen, ob und welche «neuen» PSM-Wirkstoffe oder -Metaboliten die Grundwasserqualität beeinträchtigen und in das NAQUA-Langzeitmonitoring integriert werden sollten. Mehr als 20 PSM-Metaboliten wurden erstmals im Grundwasser nachgewiesen. Diejenigen des Fungizids Chlorthalonil waren aufgrund hoher Konzentrationen und weiter Verbreitung besonders auffällig.

*Karin Kiefer; Adrian Müller; Heinz Singer; Juliane Hollender\*, Eawag  
Miriam Reinhardt, BAFU*

## RÉSUMÉ

### MÉTABOLITES DE PRODUITS PHYTOSANITAIRES DANS LES EAUX SOUTERRAINES – RÉSULTATS ISSUS DE L'ÉTUDE PILOTE NAQUA «SCREENING»

Les méthodes de screening permettent de détecter un large éventail de substances dans des échantillons. L'analyse chimique ciblée se focalise sur des substances pour lesquelles des standards de référence sont disponibles. Les autres substances peuvent être détectées par l'analyse suspecte. De ce fait, dans le cadre d'une étude pilote de l'Observation nationale des eaux souterraines NAQUA, des échantillons issus de 31 points de mesure ont été examinés par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse à haute résolution (LC-HRMS/MS) pour détecter plusieurs centaines de substances actives de produits phytosanitaires (PPh) et de métabolites de PPh ainsi que des micropolluants provenant de sources urbaines. La plupart des points de mesure ont été réalisés sur un bassin versant soumis à une pression agricole. Avec la méthode analytique choisie, au total 175 substances actives de PPh et 93 métabolites de PPh avec des standards de référence ont été identifiés et quantifiés. De plus, 34 de ces substances actives de PPh et 50 métabolites de PPh ont été mis en évidence dans les eaux souterraines. Dans ces échantillons individuels, les concentrations totales en substances actives de PPh et de métabolites de PPh ont varié entre 0,008 et 8,8 µg/l.

## EINLEITUNG

Grundwasser ist die wichtigste Ressource für die Trinkwasserversorgung der Schweiz. So stammen 80% des Trinkwassers aus Grundwasservorkommen. Die Wasserqualität des genutzten Grundwassers muss gemäss Gewässerschutzverordnung (GSchV) [1] so beschaffen sein, dass es nach einer höchstens einfachen Aufbereitung die Anforderungen der Lebensmittelgesetzgebung erfüllt. Ist dies nicht der Fall, gilt das betroffene Grundwasser als verunreinigt und es müssen die entsprechenden Massnahmen an der Quelle zur Beseitigung der Verunreinigung ergriffen werden. Insbesondere in dichtbesiedelten oder intensiv landwirtschaftlich genutzten Gebieten kann die Grundwasserqualität durch den Eintrag organischer Mikroverunreinigungen beeinträchtigt sein.

Neben Industrie- und Haushaltschemikalien, die lokal u. a. durch undichte Abwasserkanalisationen oder indirekt durch die Infiltration von mit gereinigtem Abwasser belasteten Oberflächengewässern ins Grundwasser gelangen, hinterlässt vor allem der Einsatz von PSM Spuren im Grundwasser. PSM werden hauptsächlich in der Landwirtschaft und in viel geringerem Mass z. B. auch in Privatgärten gezielt in die Umwelt ausgebracht. Nach

\* Kontakt: [juliane.hollender@eawag.ch](mailto:juliane.hollender@eawag.ch)

Applikation auf Pflanzen und Böden werden PSM je nach Substanzeigenschaften abgebaut, an Bodenpartikel sorbiert oder mit dem Sickerwasser ins Grundwasser verlagert. Beim Abbau von PSM-Wirkstoffen erfolgt in der Regel keine vollständige Mineralisierung, sodass oft polarere und dadurch mobilere Metaboliten entstehen. Der Begriff Metabolit umfasst hier sowohl biotisch als auch abiotisch gebildete Umwandlungsprodukte einer Substanz. Aufgrund der höheren Mobilität und Langlebigkeit vieler Metaboliten werden diese häufiger und in höheren Konzentrationen im Grundwasser nachgewiesen als die zugehörigen PSM-Wirkstoffe. Dies zeigen auch die Analysen der Nationalen Grundwasserbeobachtung NAQUA [2, 3]. Künstliche, langlebige Stoffe sind nach der GSchV [1] im Grundwasser grundsätzlich unerwünscht. Für Grundwasser, das als Trinkwasser genutzt wird oder dafür vorgesehen ist, gilt für PSM-Wirkstoffe ein spezifischer Anforderungswert von  $0,1 \mu\text{g/l}$ . In der Schweiz kann Grundwasser aufgrund der hohen Qualität bisher meist entweder direkt oder nach nur einfachen Aufbereitungstechniken als Trinkwasser verwendet werden. Im Trinkwasser gilt für PSM-Wirkstoffe sowie deren für das Trinkwasser relevante Metaboliten ein Höchstwert von  $0,1 \mu\text{g/l}$  gemäss der Verordnung des Eidgenössischen Departements des Innern über Trinkwasser sowie Wasser in öffentlich zugänglichen Bädern und Duschanlagen (TBDV) [4]. Die Beurteilung, ob ein Metabolit für das Trinkwasser relevant ist, wird vom Bundesamt für Lebensmittelsicherheit und Veterinärwesen (BLV) durchgeführt und beruht u. a. auf einer Toxizitätseinstufung [5]. Die PSM-Metaboliten, die nach bisherigem Kenntnisstand die weiteste Verbreitung und höchsten Konzentrationen in der Schweiz aufweisen, sind als nicht trinkwasserrelevant eingestuft (Desphenyl-Chloridazon, Metolachlor-ESA) [2]. Beispiele wie Chloridazon oder Metolachlor zeigen, dass die Metaboliten eines PSM-Wirkstoffs bezogen auf die Konzentration im Grundwasser oft eine wichtigere Rolle spielen als die Ausgangssubstanz. Dennoch konnte im Rahmen des Langzeitmonitorings von NAQUA bisher nur eine begrenzte Zahl von PSM-Metaboliten untersucht werden. Die beiden wichtigsten Gründe hierfür sind, dass für die Analytik benötigte Referenzstandards kommerziell häufig nicht erhältlich

sind, und dass bisher eine einfach zugängliche Zusammenstellung potenziell grundwassergängiger PSM-Metaboliten fehlte. In den letzten Jahren gab es jedoch Bemühungen, die PSM-Zulassung transparenter zu gestalten. So publiziert die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit EFSA seit einigen Jahren Entwürfe von PSM-Beurteilungsberichten der zuständigen Mitgliedsstaaten (*draft assessment reports*) sowie die umfangreichen Abschlussberichte der EFSA (*peer review reports*) für viele PSM-Wirkstoffe. Diese Berichte enthalten auch Angaben zu PSM-Metaboliten. Das Bundesamt für Landwirtschaft (BLW) veröffentlicht in Kooperation mit Agroscope und dem BLV seit September 2017 eine Liste von PSM-Metaboliten zu PSM-Wirkstoffen, die seit diesem Zeitpunkt vom BLW neu zugelassen oder neu beurteilt wurden. Die Liste umfasst mittlerweile 174 Metaboliten und wird regelmässig aktualisiert [5].

Neueste Analysemethoden ermöglichen es, Wasserproben gleichzeitig auf viele hundert Substanzen zu screenen. Hierbei können zwei Screening-Ansätze unterschieden werden: Beim *Target-Screening* werden gezielt Substanzen analysiert, für die Referenzstandards vorhanden sind. Falls kein Referenzstandard vorliegt, kann das sogenannte *Verdächtigen-* oder *Suspect-Screening* angewandt werden. Beim Suspect-Screening wird in den analytischen Messdaten der Wasserproben in einem ersten Schritt lediglich nach der exakten Masse der einzelnen Substanzen (Suspects/Verdächtige) gesucht. Potenzielle Treffer werden dann auf Plausibilität geprüft und soweit möglich mit Referenzstandard bestätigt und quantifiziert. Suspects werden so zu Targets. Für eine detailliertere Beschreibung der beiden Screening-Ansätze sei hier auf die *Box 1* sowie auf *Singer et al.* [6] verwiesen. Das erste Target-Screening im Rahmen der Nationalen Grundwasserbeobachtung NAQUA fand 2007/2008 statt [2]. Damals wurden die Proben auf rund 200 Substanzen analysiert, darunter 76 PSM-Wirkstoffe und 53 PSM-Metaboliten. Auf Basis der Ergebnisse dieses ersten Screenings wurde das Langzeitmonitoring von NAQUA u. a. um die Metaboliten des Herbizids Chloridazon erweitert, die seitdem an allen NAQUA-Messstellen untersucht werden. 2017 fand nun erneut ein Target- und zusätzlich ein Suspect-Screening im Rahmen einer Pilotstudie [7] der Nationalen Grundwasserbeobachtung NAQUA

statt. Ziel dieser Pilotstudie war es, auf dem neuesten Stand der Wissenschaft zu prüfen, ob allenfalls weitere Substanzen die Grundwasserqualität deutlich beeinträchtigen und in das Langzeitmonitoring von NAQUA integriert werden sollen. Im ersten Teil der Pilotstudie (2017) lag der Fokus im Bereich Landwirtschaft, im zweiten noch laufenden Teil der Pilotstudie (2019) im Bereich Siedlung und Abwasser.

Im Target-Screening wurden die Proben quantitativ auf 169 PSM-Wirkstoffe und 68 PSM-Metaboliten sowie 282 weitere organische Mikroverunreinigungen aus Industrie und Haushalten untersucht. Im Suspect-Screening wurde zusätzlich qualitativ nach mehr als 200 PSM-Wirkstoffen und 1000 weiteren PSM-Metaboliten gescreent, deren Strukturen zwar aus der PSM-Zulassung bekannt waren, für die jedoch keine Referenzstandards vorlagen.

## METHODISCHER ANSATZ

### AUSWAHL MESSSTELLEN

Für die Pilotstudie wurden tendenziell stärker belastete NAQUA-Messstellen ausgewählt. Die Auswahl basierte auf den vorhandenen Daten des Langzeitmonitorings und der Landnutzung im Einzugsgebiet der einzelnen Messstellen: 21 Messstellen waren vorwiegend landwirtschaftlich geprägt, sieben vorwiegend durch Siedlungsabwässer beeinflusst und drei verhältnismässig unbelastet. Die Probenahme erfolgte im Mai 2017 im Rahmen der regulären NAQUA-Kampagne durch die involvierten kantonalen Fachstellen.

### ANALYTIK

Um den Verlust von sehr polaren Substanzen bei der Anreicherung zu vermeiden, wurden die Proben mittels Vakuumevaporation aufkonzentriert und dann mit Flüssigkeitschromatographie gekoppelt an die hochauflösende Massenspektrometrie (LC-HRMS/MS) analysiert. Die verwendete chromatographische Säule eignete sich besonders für die Retardation von polaren Stoffen. Analog zu den Proben wurde Reinstwasser aufgearbeitet und gemessen, um Verunreinigungen während Lagerung und Analytik zu erfassen (Details in *Kiefer et al.* [7]).

Zur Quantifizierung der 519 Target-Substanzen wurden Referenzstandards und isotope markierte interne Standards verwendet. Die tiefen Bestimmungsgren-

## SUSPECT-SCREENING

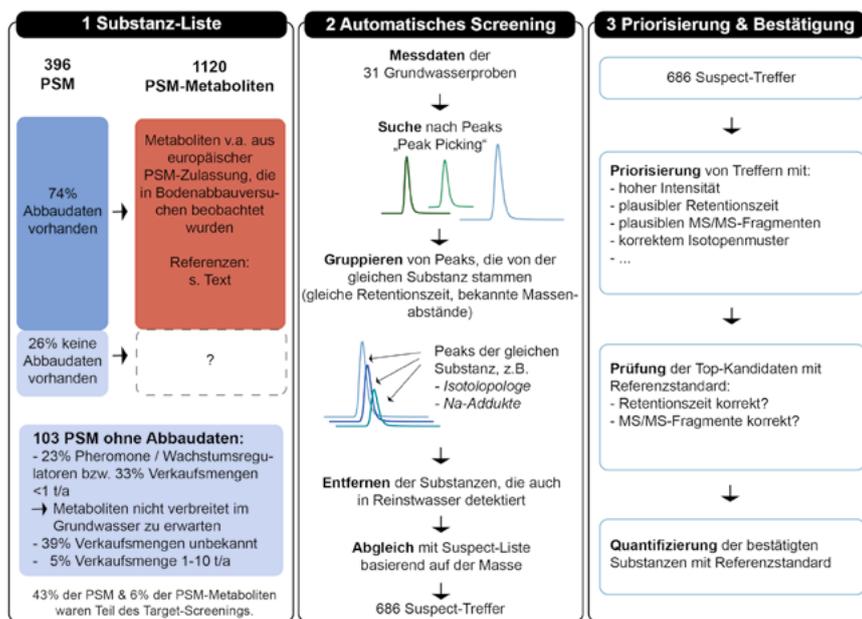


Fig. 1 Für knapp 300 PSM, die von 2005–2017 zugelassen waren, wurde eine Liste mit 1120 Metaboliten zusammengestellt (links). Anschliessend wurde in den Messdaten nach der Masse der Suspects gescreent (Mitte). Suspect-Treffer wurden auf Plausibilität überprüft und priorisiert. Die Top-Kandidaten wurden mittels Referenzstandard bestätigt oder verworfen (rechts). Ein Teil der Top-Kandidaten konnte mangels Referenzstandard nur vorläufig bestätigt werden, z.B. aufgrund Fragmentierungsdaten aus der Literatur oder mittels Vergleich der Retentionszeit und Fragmentierung von strukturell sehr ähnlichen Molekülen.

Ziel der Pilotstudie war es, PSM-Wirkstoffe und PSM-Metaboliten im Grundwasser möglichst umfassend zu analysieren. Daher wurde eine Liste mit allen organischen PSM-Wirkstoffen erstellt, die von 2005 bis 2017 gemäss Pflanzenschutzmittelverordnung [8] zugelassen waren. Zudem beinhaltete die PSM-Liste acht weitere PSM-Wirkstoffe, die nur vor 2005 zugelassen waren, damals jedoch in hohen Mengen verkauft wurden. Insgesamt umfasste die PSM-Liste 396 organische Moleküle inklusive Pheromone, Safener und Synergisten. Knapp 100 der PSM-Wirkstoffe waren 2017 nicht mehr zugelassen. In einem weiteren Schritt wurde aus verschiedenen Quellen (Literatur [5, 9–11], Agroscop, Eawag) eine Liste mit 1120 PSM-Metaboliten zusammengestellt. Mehr als 80% der PSM-Metaboliten stammten aus der Datenbank Eawag-Soil [9]. Die Mehrheit der Metaboliten wurde im Rahmen der europäischen PSM-Zulassung durch die PSM-Hersteller experimentell in Bodenabbaubersuchen beobachtet. Die Metaboliten-Liste enthielt für 74% der 396 PSM-Wirkstoffe zumindest einen Metaboliten. Für die übrigen PSM-Wirkstoffe waren die Zulassungsdaten nicht einfach zugänglich (Fig. 1, links unten). Referenzstandards lagen für 43% der PSM-Wirkstoffe und 6% der PSM-Metaboliten bereits zu Beginn der Pilotstudie vor, sodass sie Teil des Target-Screenings waren. Die übrigen 227 PSM-Wirkstoffe

und 1050 PSM-Metaboliten wurden im Suspect-Screening abgeklärt (Fig. 1, links). Bei der angewandten Analysetechnik, Flüssigkeitschromatographie mit hochauflösender Massenspektrometrie (LC-HRMS/MS) werden die organischen Moleküle, die in der Wasserprobe vorkommen, zuerst aufgrund physikalisch-chemischer Eigenschaften wie Polarität über eine Säule zeitlich aufgetrennt (LC) und anschliessend an einem Zeitpunkt basierend auf der Masse (HRMS) detektiert. Vor der massenspektrometrischen Detektion werden die Moleküle ionisiert. Eine Substanz bildet dabei Molekülonen mit verschiedenen Massen (Isotopologe z. B. mit  $^{12}\text{C}$  und  $^{13}\text{C}$  und Addukte z. B. mit Natriumkationen). Um weitere Informationen zur Struktur der Substanz abzuleiten, können die Substanzen in einer Kollisionszelle fragmentiert werden. Dabei werden substanzspezifische MS/MS-Fragmente gebildet. Bei einer einzelnen Messung entstehen so riesige Datenmengen, die eine computergestützte, automatisierte Datenauswertung unumgänglich machen, wie in Fig. 1 sowie Kiefer et al. [7] beschrieben.

#### VERBLEIBEN ERFASSUNGSLÜCKEN?

Wie viele der aus der Zulassung bekannten PSM-Wirkstoffe und PSM-Abbauprodukte durch das Suspect-Screening tatsächlich erfasst werden konnten, ist schwierig einzuschätzen. Zum einen war die Suspect-

Liste nicht vollständig, da nicht für alle PSM-Wirkstoffe die Zulassungsdaten zugänglich waren (Fig. 1, links unten). Zum anderen konnten vermutlich nicht alle auf der Liste zusammengetragenen Suspects analytisch erfasst werden. Die Suspect-Liste enthielt 227 PSM-Wirkstoffe und 1050 PSM-Abbauprodukte, wovon 2,4% aufgrund der zu geringen Masse (< 100 Dalton) oder aufgrund des Fehlens eines Heteroatoms (keine Ionisierung im Electrospray) mit der verwendeten LC-HRMS-Messtechnik nicht analysiert werden konnten. Ausserdem wurden sehr polare und somit potenziell grundwassergängige PSM-Metaboliten eventuell nicht vollständig erfasst. Ob eine Substanz mit der angewandten Methode analysiert werden kann, lässt sich im Suspect-Screening ohne Referenzstandards nicht abschliessend klären.

Um mit letzter Sicherheit alle PSM-Metaboliten, die in der PSM-Zulassung beobachtet werden, auch im Grundwasser analytisch erfassen zu können, sind folgende Schritte notwendig:

1. Die Zulassungsdaten müssen uneingeschränkt zugänglich sein.
2. Für jeden PSM-Metaboliten muss ein Referenzstandard verfügbar sein.

Dann lässt sich beurteilen, ob weitere spezifische analytische Verfahren notwendig sind und ggf. entwickelt werden müssen.

zen ( $\leq 0,01 \mu\text{g/l}$  für 78% der Targets) und die hohe Anzahl an sehr polaren Targets zeigte die hervorragende Eignung der Methode für das Screening nach polaren, grundwassergängigen PSM-Metaboliten. Für die sogenannten Suspects lagen im Vorfeld keine Referenzstandards vor. Die Messdaten wurden nach der exakten Masse der Suspects gescreent. Treffer wurden anschliessend auf Plausibilität geprüft und priorisiert und wenn möglich mittels Referenzstandard bestätigt und quantifiziert. Details zum Suspect-Screening sind der *Box 1* zu entnehmen.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### TARGET-SCREENING

Im Target-Screening wurden 33 von 169 PSM-Wirkstoffe und 31 von 68 PSM-Metaboliten mit Referenzstandards nachgewiesen. Zwei PSM-Wirkstoffe (Atrazin, Bentazon) und sieben PSM-Metaboliten überschritten  $0,1 \mu\text{g/l}$  (*Tab. 1* und *2*). Die höchsten Konzentrationen zeigten die Herbizid-Metaboliten Desphenylchloridazon ( $1,8 \mu\text{g/l}$ ), Metolachlor-ESA ( $0,97 \mu\text{g/l}$ ) und Methyl-desphenylchloridazon ( $0,67 \mu\text{g/l}$ ). Die Ergebnisse des

Target-Screenings bestätigen somit die Ergebnisse des Langzeitmonitorings von NAQUA. Im Vergleich zu den Mikroverunreinigungen aus landwirtschaftlichen Quellen wurden weniger Mikroverunreinigungen aus Industrie und Haushalten detektiert, was sich z. T. mit der Auswahl der Messstellen erklären lässt.

### SUSPECT-SCREENING

Im Suspect-Screening wurden zusätzlich der PSM-Wirkstoff Oxadixyl sowie 19 PSM-Metaboliten mithilfe eines Referenzstandards eindeutig bestätigt, wobei

| PSM-Wirkstoff          | Einsatzmenge [Tonnen/Jahr, Mittelwert 2008–2015] | BG ( $\mu\text{g/l}$ ) | Anzahl Messstellen |                       |                     | $c_{\text{max}}$ ( $\mu\text{g/l}$ ) |
|------------------------|--|------------------------|--------------------|-----------------------|---------------------|--------------------------------------|
|                        |  |                        | > BG               | > $0,1 \mu\text{g/l}$ | > $1 \mu\text{g/l}$ |                                      |
| Asulam                 | 10–30 t/a  | 0,001                  | 11                 | –                     | –                   | 0,054                                |
| Atrazin                | 1–5 t/a  | 0,0005                 | 25                 | 1                     | –                   | 0,18                                 |
| Bentazon               | 5–10 t/a   | 0,0001                 | 18                 | 1                     | –                   | 0,26                                 |
| Boscalid               | 1–5 t/a  | 0,001                  | 1                  | –                     | –                   | 0,001                                |
| Chloridazon            | 5–10 t/a   | 0,0005                 | 7                  | –                     | –                   | 0,008                                |
| Chlortoluron           | 10–30 t/a  | 0,0003                 | 4                  | –                     | –                   | 0,010                                |
| Clopyralid             | <1 t/a   | 0,0006                 | 1                  | –                     | –                   | 0,012                                |
| Cycluron               | <1 t/a   | 0,0005                 | 1                  | –                     | –                   | 0,002                                |
| Cyprodinil             | 5–10 t/a   | 0,0005                 | 1                  | –                     | –                   | 0,001                                |
| Dichlorprop            | 0 t/a  | 0,0005                 | 1                  | –                     | –                   | 0,001                                |
| Imidacloprid           | <1 t/a   | 0,002                  | 1                  | –                     | –                   | 0,002                                |
| Isoproturon            | 30–50 t/a  | 0,0005                 | 7                  | –                     | –                   | 0,006                                |
| Lenacil                | 1–5 t/a  | 0,001                  | 3                  | –                     | –                   | 0,008                                |
| Mecoprop               | 10–30 t/a  | 0,001                  | 1                  | –                     | –                   | 0,083                                |
| Metalaxyl              | 1–5 t/a  | 0,0005                 | 1                  | –                     | –                   | 0,002                                |
| Metamitron             | 50–100 t/a                                       | 0,0005                 | 3                  | –                     | –                   | 0,090                                |
| Metazachlor            | 1–5 t/a  | 0,004                  | 1                  | –                     | –                   | 0,026                                |
| Methoxyfenozid         | <1 t/a   | 0,0005                 | 2                  | –                     | –                   | 0,002                                |
| Metolachlor            | 10–30 t/a  | 0,0005                 | 5                  | –                     | –                   | 0,016                                |
| Metoxuron              |  | 0,0004                 | 2                  | –                     | –                   | 0,001                                |
| Metribuzin             | 1–5 t/a  | 0,0005                 | 1                  | –                     | –                   | 0,004                                |
| Metsulfuron-methyl     | <1 t/a   | 0,0003                 | 6                  | –                     | –                   | 0,002                                |
| Monolinuron            | <1 t/a   | 0,001                  | 1                  | –                     | –                   | 0,009                                |
| Monuron                |  | 0,0004                 | 1                  | –                     | –                   | 0,004                                |
| Nicosulfuron           | 1–5 t/a  | 0,0005                 | 4                  | –                     | –                   | 0,004                                |
| Oxadixyl               |  | 0,001                  | 1                  | –                     | –                   | 0,041                                |
| Prometon & Terbumeton* |  | 0,001                  | 4                  | –                     | –                   | 0,003                                |
| Prometryn & Terbutryn* |  | 0,001                  | 3                  | –                     | –                   | 0,010                                |
| Propiconazol           | 1–5 t/a  | 0,0005                 | 2                  | –                     | –                   | 0,003                                |
| Simazin                | 0 t/a  | 0,0001                 | 20                 | –                     | –                   | 0,011                                |
| Terbuthylazin          | 10–30 t/a  | 0,0005                 | 12                 | –                     | –                   | 0,022                                |
| Thiencarbazon          | <1 t/a   | 0,002                  | 2                  | –                     | –                   | 0,019                                |

Tab. 1 PSM-Wirkstoffe, die im Grundwasser an den 31 NAQUA-Messstellen nachgewiesen wurden. Durchschnittliche Einsatzmengen der PSM-Wirkstoffe pro Jahr über den Zeitraum 2008 bis 2015 gemittelt, soweit verfügbar (persönliche Kommunikation BLW, [14]).  
BG: Bestimmungsgrenze; > BG: Nachweise oberhalb der Bestimmungsgrenze;  $c_{\text{max}}$ : Maximalkonzentration

| PSM-Metabolit                           | PSM-Wirkstoff        | Relevanz-<br>beurteilung<br>BLV | Einsatzmenge<br>(Tonnen/Jahr,<br>Mittelwert<br>2008–2015) | BG (µg/l)              | Anzahl Messstellen |            |          | c <sub>max</sub> (µg/l) |
|---|----------------------|---------------------------------|---|------------------------|--------------------|------------|----------|-------------------------|
|   |                      |                                 |   |                        | > BG               | > 0,1 µg/l | > 1 µg/l |                         |
| Azoxystrobinsäure                       | Azoxystrobin         | nicht relevant                  | 5–10 t/a  | 0,001                  | 2                  | –          | –        | 0,004                   |
| Desphenyl-chloridazon                   | Chloridazon          | nicht relevant                  | 5–10 t/a  | 0,001                  | 28                 | 16         | 5        | 1,8                     |
| Methyl-desphenyl-<br>chloridazon        | Chloridazon          | nicht relevant                  | 5–10 t/a  | 0,0005                 | 22                 | 8          | –        | 0,67                    |
| Chlorthalonil-<br>sulfonsäure [R417888] | Chlorthalonil        | relevant                        | 30–50 t/a   | 0,001                  | 28                 | 11         | 1        | 1,3                     |
| <b>Chlorthalonil R419492</b>            | Chlorthalonil        | nicht relevant                  | 30–50 t/a   | Nicht<br>quantifiziert |                    |            |          |                         |
| <b>Chlorthalonil R471811</b>            | Chlorthalonil        | nicht relevant                  | 30–50 t/a   | 0,003                  | 31                 | 20         | 5        | 2,7                     |
| Chlorthalonil R611968                   | Chlorthalonil        | relevant                        | 30–50 t/a   | 0,003                  | 2                  | –          | –        | 0,025                   |
| <b>Chlorthalonil SYN 507900</b>         | Chlorthalonil        | relevant                        | 30–50 t/a   | 0,0013                 | 13                 | 1          | –        | 0,15                    |
| <b>Chlorthalonil SYN 548580</b>         | Chlorthalonil        | nicht beurteilt                 | 30–50 t/a   | Nicht<br>quantifiziert |                    |            |          |                         |
| 2-6-Dichlorbenzamid                     | Dichlobenil          | nicht relevant                  | 5–10 t/a  | 0,001                  | 19                 | –          | –        | 0,065                   |
| DMSA                                    | Dichlofluanid        | nicht beurteilt                 |   | 0,0005                 | 1                  | –          | –        | 0,021                   |
| <b>Dimethachlor CGA 369873</b>          | Dimethachlor         | nicht relevant                  | 5–10 t/a  | 0,0005                 | 28                 | –          | –        | 0,095                   |
| Dimethachlor-ESA                        | Dimethachlor         | nicht relevant                  | 5–10 t/a  | 0,005                  | 9                  | 1          | –        | 0,12                    |
| Dimethachlor-OXA                        | Dimethachlor         | nicht relevant                  | 5–10 t/a  | 0,001                  | 4                  | –          | –        | 0,044                   |
| Dimethenamid-ESA                        | Dimethenamid         | nicht relevant                  | 1–5 t/a   | 0,005                  | 1                  | –          | –        | 0,007                   |
| <b>Fipronil RPA 200761</b>              | Fipronil             | nicht beurteilt                 | <1 t/a  | 0,001                  | 6                  | –          | –        | 0,071                   |
| <b>Fludioxonil CGA 192155</b>           | Fludioxonil          | nicht beurteilt                 | 1–5 t/a   | 0,003                  | 2                  | 1          | –        | 0,20                    |
| Flufenacet-ESA                          | Flufenacet           | nicht beurteilt                 | 5–10 t/a  | 0,001                  | 2                  | –          | –        | 0,051                   |
| Flufenacet-OXA                          | Flufenacet           | nicht beurteilt                 | 5–10 t/a  | 0,001                  | 2                  | –          | –        | 0,005                   |
| <b>Fluxapyroxad CSAA 798670</b>         | Fluxapyroxad/Bixafen | nicht beurteilt                 | <1 t/a  | 0,01                   | 1                  | –          | –        | 0,013                   |
| <b>Fluxapyroxad CSCD 465008</b>         | Fluxapyroxad/Bixafen | nicht beurteilt                 | <1 t/a  | 0,015                  | 1                  | –          | –        | 0,064                   |
| 4,6-Dimethoxyimidin-2-amin              | Foramsulfuron        | nicht beurteilt                 | <1 t/a  | 0,0005                 | 1                  | –          | –        | 0,014                   |
| Mesotrion-MNBA                          | Mesotrion            | nicht beurteilt                 | 1–5 t/a   | 0,008                  | 1                  | –          | –        | 0,018                   |
| <b>Metalaxyl CGA 108906</b>             | Metalaxyl            | nicht beurteilt                 | 1–5 t/a   | 0,007                  | 1                  | –          | –        | 0,009                   |
| Metalaxylsäure CGA 62826                | Metalaxyl            | nicht beurteilt                 | 1–5 t/a   | 0,002                  | 4                  | –          | –        | 0,009                   |
| Desamino-metamitron                     | Metamitron           | nicht relevant                  | 50–100 t/a  | 0,0005                 | 8                  | –          | –        | 0,027                   |

Tab. 2

17 der 19 PSM-Metaboliten auch quantifiziert wurden (Tab. 2). Fünf weitere PSM-Metaboliten konnten aufgrund eines fehlenden oder instabilen Referenzstandards nicht zweifelsfrei bestätigt werden. Sieben der eindeutig bestätigten PSM-Metaboliten überschritten 0,1 µg/l. Die hinsichtlich Häufigkeit und Konzentration auffälligsten PSM-Metaboliten stammen von den Herbiziden Dimethachlor, Metolachlor/Acetoachlor, Nicosulfuron und Terbutylazin, vom Insektizid Fipronil sowie vom Fungizid Chlorthalonil. Während die Metaboliten von Metolachlor/Acetoachlor, Dimethachlor und Nicosulfuron bereits zuvor in Deutschland nachgewiesen wurden [12, 13], wurde ein Teil der Metaboliten von Chlorthalonil, Terbutylazin und Fipronil in dieser Studie zum ersten Mal detektiert.

#### NEU IDENTIFIZIERTE AUFFÄLLIGE PSM-METABOLITEN

##### Chlorthalonil-Metaboliten

Besonders bemerkenswert sind die Metaboliten des Fungizids Chlorthalonil. Insgesamt wurden acht verschiedene Chlorthalonil-Metaboliten nachgewiesen (Fig. 2). Nur zwei der acht Metaboliten (Chlorthalonil-sulfonsäure (R417888), R611968)

waren zuvor in Grund- oder Oberflächengewässern detektiert worden [15, 16]. Der Metabolit Chlorthalonil R471811 war die einzige Substanz, die in allen der im Rahmen der Pilotstudie untersuchten Proben vorhanden war, und wies gleichzeitig die höchste Maximalkonzentration auf ( $C_{max}$  2,7 µg/l). In 20 der 31 Proben lag die Konzentration bei mehr als 0,1 µg/l. Die weite Verbreitung und hohen Konzentrationen verschiedener Chlorthalonil-Metaboliten erklärt sich durch die hohen Verkaufsmengen (30–50 t/a), die hohe Mobilität und Langlebigkeit der Metaboliten sowie die breite Anwendung im Getreide-, Kartoffel- und Gemüsebau. Zudem wird Chlorthalonil in geringeren Mengen beispielsweise auch in Weinbergen sowie auf nicht-landwirtschaftlichen Flächen (z. B. Golfplätzen) eingesetzt.

Die Ausgangssubstanz Chlorthalonil gilt als kanzerogen der Kategorie 1B (beim Menschen wahrscheinlich krebserregend) [17]. Mehrere der nachgewiesenen Metaboliten (Chlorthalonil-sulfonsäure (R417888), SYN 507900, R611968, SYN 548581) wurden vom BLV als relevant eingestuft [5], sodass ein Höchstwert von 0,1 µg/l für diese Substanzen im Trinkwasser gilt. Erste Erkenntnisse aus der Trinkwasseraufbereitung mit Aktivkohle und Ozon deuten darauf hin, dass sich die Metaboliten mit

| PSM-Metabolit                             | PSM-Wirkstoff                                | Relevanz-<br>beurteilung<br>BLV    | Einsatzmenge<br>(Tonnen/Jahr,<br>Mittelwert<br>2008–2015) | BG (µg/l) | Anzahl Messstellen |            |          | c <sub>max</sub> (µg/l) |
|---|--|------------------------------------|---|-----------|--------------------|------------|----------|-------------------------|
|   |  |                                    |   |           | > BG               | > 0,1 µg/l | > 1 µg/l |                         |
| Metazachlor-ESA                           | Metazachlor                                  | nicht relevant                     | 1–5 t/a   | 0,005     | 3                  | –          | –        | 0,086                   |
| Metazachlor-OXA                           | Metazachlor                                  | nicht relevant                     | 1–5 t/a   | 0,005     | 2                  | –          | –        | 0,067                   |
| <b>Metolachlor NOA 413173</b>             | Metolachlor                                  | nicht beurteilt                    | 10–30 t/a   | 0,0017    | 22                 | 4          | –        | 0,43                    |
| Metolachlor-ESA**                         | Metolachlor                                  | nicht relevant                     | 10–30 t/a   | 0,035     | 9                  | 6          | –        | 0,97                    |
| Metolachlor-OXA                           | Metolachlor                                  | nicht relevant                     | 10–30 t/a   | 0,004     | 8                  | –          | –        | 0,058                   |
| <b>Metolachlor CGA 368208</b>             | Metolachlor/Acetoachlor                      | nicht beurteilt                    | 10–30 t/a   | 0,001     | 20                 | 2          | –        | 0,15                    |
| <b>Nicosulfuron AUSN</b>                  | Nicosulfuron                                 | nicht relevant                     | 1–5 t/a   | 0,003     | 17                 | –          | –        | 0,047                   |
| <b>Nicosulfuron UCSN</b>                  | Nicosulfuron                                 | nicht relevant                     | 1–5 t/a   | 0,0002    | 27                 | –          | –        | 0,075                   |
| Desethyl-terbuthylazin (MT1)              | Terbuthylazin                                | relevant                           | 10–30 t/a   | 0,0005    | 19                 | –          | –        | 0,038                   |
| <b>Terbuthylazin LM2</b>                  | Terbuthylazin                                | nicht relevant                     | 10–30 t/a   | 0,0006    | 25                 | –          | –        | 0,027                   |
| <b>Terbuthylazin LM3</b>                  | Terbuthylazin                                | nicht beurteilt                    | 10–30 t/a   | 0,003     | 27                 | –          | –        | 0,032                   |
| <b>Terbuthylazine LM5</b>                 | Terbuthylazin                                | nicht beurteilt                    | 10–30 t/a   | 0,0005    | 29                 | –          | –        | 0,078                   |
| <b>Terbuthylazin LM6</b>                  | Terbuthylazin                                | nicht beurteilt                    | 10–30 t/a   | 0,0005    | 29                 | 1          | –        | 0,19                    |
| 2-Amino-4-methoxy-6-methyl-1-3-5-triazin  | Thifensulfuron-methyl/<br>Metsulfuron-methyl | nicht beurteilt                    | <1 t/a  | 0,0005    | 1                  | –          | –        | 0,002                   |
| DMS                                       | Tolyfluamid/Dichlofluamid                    | nicht relevant                     |   | 0,005     | 20                 | 3          | –        | >0,20                   |
| 2-Hydroxy-atrazin                         | Triazine                                     | nicht beurteilt                    |   | 0,0005    | 16                 | –          | –        | 0,027                   |
| 2-Hydroxy-simazin                         | Triazine                                     | nicht beurteilt                    |   | 0,0005    | 2                  | –          | –        | 0,001                   |
| Desisopropyl-2-hydroxy-atrazin            | Triazine                                     | nicht beurteilt                    |   | 0,001     | 1                  | –          | –        | 0,002                   |
| Desethyl-2-hydroxy-atrazin                | Triazine                                     | nicht beurteilt                    |   | 0,0005    | 12                 | –          | –        | 0,005                   |
| Desethyl-atrazin                          | Triazine                                     | relevant                           |   | 0,0005    | 29                 | 1          | –        | 0,15                    |
| Desethyl-desisopropyl-atrazin             | Triazine                                     | nicht beurteilt                    |   | 0,0003    | 30                 | 2          | –        | 0,12                    |
| Desisopropyl-atrazin                      | Triazine                                     | relevant                           |   | 0,0005    | 17                 | –          | –        | 0,03                    |
| 2-Hydroxy-Propazine & Terbuthylazin MT13* | Triazine                                     | nicht beurteilt/<br>nicht relevant |   | 0,004     | 2                  | –          | –        | 0,04                    |

\* Substanzen können analytisch nicht unterschieden werden. Die Konzentrationsangabe beschreibt die Summenkonzentration.  
\*\* Nur in 13 Messstellen untersucht.

Tab. 2 PSM-Metaboliten, die im Grundwasser an den 31 NAQUA-Messstellen eindeutig nachgewiesen wurden. Durchschnittliche Einsatzmengen pro Jahr der PSM-Wirkstoffe über den Zeitraum 2008 bis 2015 gemittelt, soweit verfügbar (persönliche Kommunikation BLW, [14]). BG: Bestimmungsgrenze; >BG: Nachweise oberhalb der Bestimmungsgrenze; c<sub>max</sub>: Maximalkonzentration; fett markiert: Erstmals im Schweizer Grundwasser nachgewiesen.

den höchsten Konzentrationen nur mittels sehr frischer Aktivkohle entfernen lassen, nicht jedoch durch Ozonung. Die Zulassung des Fungizids Chlorthalonil wurde in der Europäischen Union beendet und wird in der Schweiz gegenwärtig überprüft. Auch wenn die Zulassung von Chlorthalonil in der Schweiz ebenfalls zurückgezogen wird, werden die Metaboliten aufgrund ihrer sehr hohen Langlebigkeit wohl noch mehrere Jahre bis Jahrzehnte im Grundwasser nachgewiesen werden.

#### Terbuthylazin-Metaboliten

Neben dem bereits seit längerem bekannten Triazin-Metaboliten Desethyl-terbuthylazin (c<sub>max</sub> 0,038 µg/l, detektiert in 19 der 31 Proben) zeigte das Suspect-Screening das Vorhandensein weite-

rer vier Terbuthylazin-Metaboliten mit Maximalkonzentrationen von 0,027 bis 0,19 µg/l. In der Schweiz gab es bisher keine Monitoringdaten für diese Metaboliten, in Deutschland und Italien wurden zwei der vier bereits nachgewiesen [18, 19]. Die vier Terbuthylazin-Metaboliten waren in 25 bis 29 der 31 Proben vorhanden. Terbuthylazin wird als einer der Ersatzstoffe für das Triazinherbizid Atrazin eingesetzt, das seit 2012 in der Schweiz nicht mehr angewendet werden darf.

#### Nicosulfuron-Metaboliten

Obwohl das Herbizid Nicosulfuron in verhältnismässig geringen Gesamt mengen (1–5 t/a) und nur im Maisanbau eingesetzt wird, wurden zwei Metaboliten (AUSN und UCSN) des Sulfonylharnstoffs in 17 bzw. 27 der 31 Messstellen detek-

tiert. Dies dürfte daran liegen, dass Nicosulfuron bereits in niedriger Dosierung (max. 80 g/ha) wirksam ist und daher trotz insgesamt geringer Verkaufsmenge anscheinend weit verbreitet eingesetzt wird. Die Konzentrationen lagen in allen Proben unterhalb von 0,1 µg/l.

#### Fipronil-Metaboliten

Zwei bisher im Grundwasser unbekannte Metaboliten des Insektizids Fipronil (RPA 200761 und RPA 106681) wurden in sechs bzw. elf der 31 Messstellen nachgewiesen (c<sub>max</sub> 0,07 bzw. ~0,12 µg/l). Mangels Referenzstandards wurde RPA 106681 jedoch nicht zweifelsfrei bestätigt und ist daher in *Tabelle 2* nicht aufgeführt. PSM-Produkte mit dem Insektizid Fipronil sind aufgrund der hohen Toxizität für Bienen seit 2011 nicht mehr zugelassen,

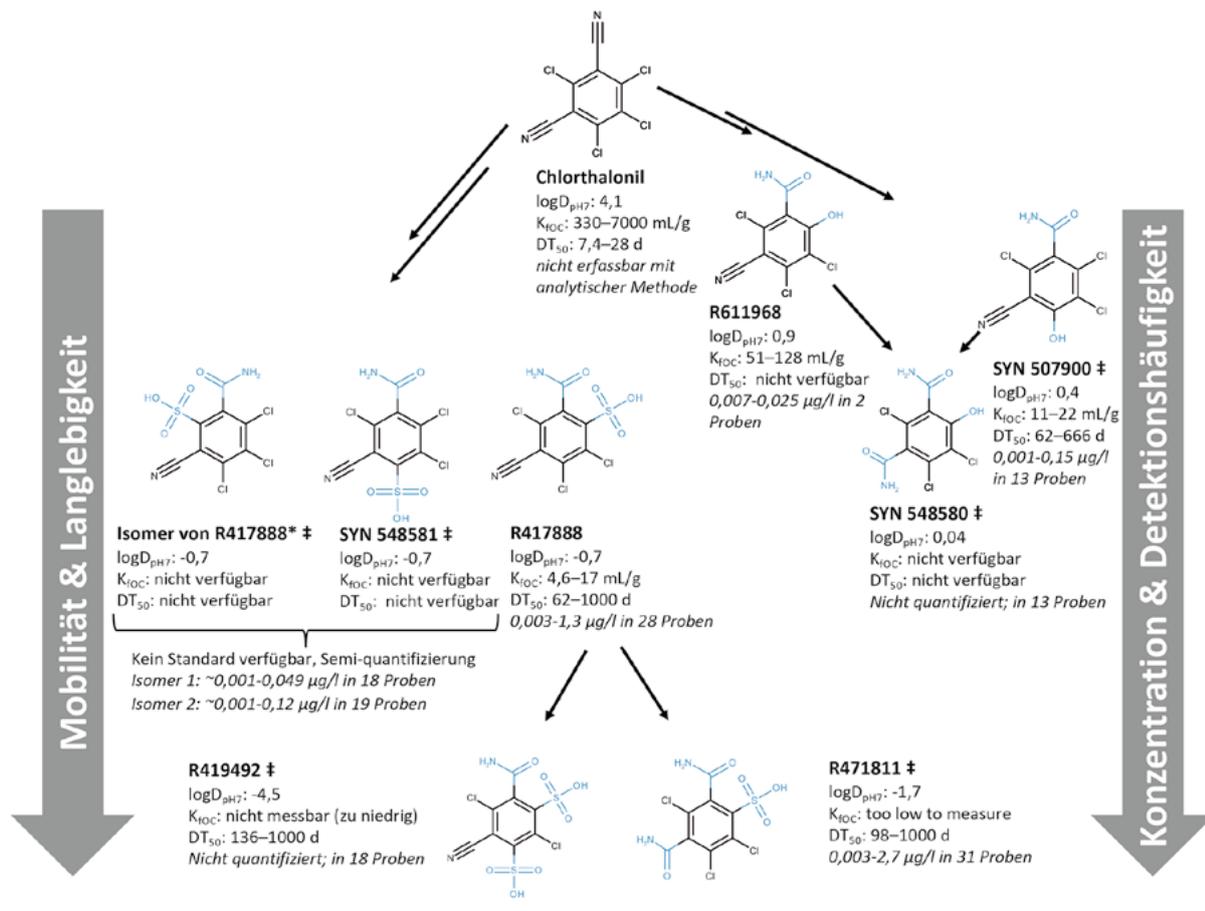


Fig. 2 Detektierte Chlorthalonil-Metaboliten; Konzentration und Detektionshäufigkeit nehmen mit der Mobilität ( $\log D_{pH7}$ ,  $K_{fOC}$ ) und Langlebigkeit ( $DT_{50}$ ) zu.  $DT_{50}$ : Halbwertszeit [17].  $\log D_{pH7}$ : dekadischer Logarithmus des *n*-Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten unter Berücksichtigung der Spezierung bei pH 7 (Vorhersage mittels JChem for Excel).  $K_{fOC}$ : Freundlich-Adsorptionskoeffizient normalisiert mit dem organischen Kohlenstoff-Gehalt [17]. Je grösser  $DT_{50}$ , desto langlebiger ist die Substanz. Je kleiner  $\log D_{pH7}$  und  $K_{fOC}$ , desto mobiler ist die Substanz. Die Isomere von R417888 wurden mangels Referenzstandards nicht eindeutig bestätigt. ‡ Zum ersten Mal im Grundwasser im Rahmen dieser Studie detektiert. Verändert nach Kiefer et al. [7].

der Wirkstoff selbst ist aber weiterhin in der Pflanzenschutzmittelverordnung aufgeführt und somit grundsätzlich für die Verwendung in PSM zugelassen. Der Einsatz als Biozid ist weiterhin erlaubt, allerdings nur zur Bekämpfung von Ameisen im Hausbereich sowie als Tierarzneimittel bei Hunden und Katzen zur Bekämpfung von Flöhen und Zecken. Von diesen nicht-landwirtschaftlichen Anwendungen ist aber keine derart verbreitete Grundwasserbelastung zu erwarten. Die Befunde weisen auf eine hohe Langlebigkeit der Metaboliten hin.

#### Chloracetanilid-Metaboliten

Neben den bereits zuvor detektierten ESA/OXA-Metaboliten verschiedener Chloracetanilide (z. B. Metolachlor, Acetochlor, Alachlor, Metazachlor, Propachlor) wurden im Suspect-Screening drei weitere Metaboliten erstmals im Schweizer Grundwasser nachgewiesen. Der Metabolit Dimethachlor CGA 369873 ( $c_{\max}$

0,095  $\mu\text{g/l}$ ), der Metolachlor/Acetochlor-Metabolit Metolachlor CGA 368208 ( $c_{\max}$  0,15  $\mu\text{g/l}$ ) sowie der Metabolit Metolachlor NOA 413173 ( $c_{\max}$  0,43  $\mu\text{g/l}$ ) traten in 20 bis 28 der 31 Grundwasserproben auf. Während Dimethachlor 2017 nur für Raps zugelassen war und in eher geringen Mengen verkauft wurde (2008–2015: 5–10 t/a; 2016/2017 1–5 t/a), war Metolachlor 2017 in mehreren Kulturen zugelassen (Getreide, Mais, Rüben, Obst, Gemüse und Zierpflanzen) und wurde vorwiegend beim Anbau von Mais und Rüben eingesetzt. Die Verkaufsmengen betragen 10–30 t/a. Acetochlor ist seit mehr als zehn Jahren nicht mehr zugelassen. Dies deutet darauf hin, dass der Metabolit Metolachlor CGA 368208 vor allem von Metolachlor stammt.

#### GESAMTBETRACHTUNG DER BEKANNTEN UND NEU NACHGEWIESENEN SUBSTANZEN

Das Target- und Suspect-Screening zeigen deutlich, dass eine umfassende Be-

urteilung der Grundwasserqualität im Hinblick auf PSM nur möglich ist, wenn das Monitoring über die Ausgangssubstanzen hinausgeht und die Metaboliten miteinschliesst. Obwohl im Rahmen der Pilotstudie deutlich mehr PSM-Wirkstoffe als PSM-Metaboliten quantitativ analysiert wurden (175 vs. 93), lag in 30 der 31 Proben die Gesamtkonzentration der Metaboliten höher als die Gesamtkonzentration der PSM-Wirkstoffe. Dies gilt auch für einzelne PSM-Wirkstoffe, wie beispielsweise Chloridazon, Metolachlor, Triazin-Herbizide oder Nicosulfuron (Tab. 1 und 2). Die Gesamtkonzentration an PSM-Metaboliten ist an vielen Messstellen durch die Metaboliten des Fungizids Chlorthalonil dominiert (Fig. 3). Von den 174 PSM-Metaboliten der Liste von BLW/Agroscope/BLV [5] konnten 39 Metaboliten mit Referenzstandard untersucht werden. Zehn der 39 PSM-Metaboliten überschritten 0,1  $\mu\text{g/l}$ . Vier weitere PSM-Metaboliten, die auch in

Konzentrationen über  $0,1 \mu\text{g/l}$  detektiert wurden, waren hingegen nicht Teil dieser Liste. Dies sind die Metaboliten Desethyl-Desisopropyl-Atrazin, Metolachlor NOA 413173, Metolachlor CGA 368208 und Terbutylazin LM6.

Figur 4 stellt die aufsummierte Konzentration sowie Detektionshäufigkeit verschiedener Stoffklassen der Landnutzung im Einzugsgebiet der Messstellen gegenüber. Da die erste Phase der Pilotstudie auf das Thema Landwirtschaft fokussierte, wurden die meisten Messstellen gezielt aufgrund ihrer landwirtschaftlichen Prägung ausgewählt. Von den insgesamt 550 quantitativ analysierten Substanzen wurden 125 Substanzen in den 31 Grundwasserproben nachgewiesen, in einzelnen Messstellen bis zu 56 verschiedene Substanzen bzw. in Gesamtkonzentrationen von bis zu  $8,8 \mu\text{g/l}$ . Die aufsummierte Konzentration an PSM-Wirkstoffen und PSM-Metaboliten korreliert mit dem Anteil an landwirtschaftlicher Bodennutzung im Einzugsgebiet (Ackerbau,

Obst- und Rebbaub; Pearsons Korrelationskoeffizient  $\rho$  0,5). Zusätzlich waren Messstellen, die im Einflussbereich von Flüssen liegen, häufiger durch Mikroverunreinigungen aus Industrie und Haushalten beeinflusst als Messstellen ohne Uferfiltrateinfluss (z.B. Süsstoffe, Pharmazeutika oder Industriechemikalien).

## SCHLUSSFOLGERUNGEN

Das vorliegende Target- und Suspect-Screening stellt die bislang umfassendste Studie zu PSM-Metaboliten in Schweizer Grundwasservorkommen dar. Einschränkungen bei der Substanzerfassung lagen vor, da einerseits Informationen zu PSM-Metaboliten aus der Zulassung nur bedingt zugänglich waren und andererseits nicht alle Substanzen vollständig mit der Analyseverfahren erfasst werden konnten.

Das Suspect-Screening nach mehr als 1000 PSM-Metaboliten zeigte das Vorhandensein von mehr als 20 PSM-Metaboli-

ten, zu denen zumindest in der Schweiz, z.T. auch weltweit, bisher keine Monitoring-Daten verfügbar waren. Insgesamt überschritten 14 Metaboliten von neun verschiedenen PSM-Wirkstoffen in mindestens einer Probe  $0,1 \mu\text{g/l}$ . Drei dieser 14 PSM-Metaboliten sind in der Schweiz als trinkwasserrelevant eingestuft. Für als relevant eingestufte PSM-Metaboliten gilt im Trinkwasser ein Höchstwert von  $0,1 \mu\text{g/l}$ . Die meisten Metaboliten zählte das Fungizid Chlorthalonil, dessen Zulassung auch in der Schweiz überprüft wird (Fig. 2). Der Metabolit Chlorthalonil R471811 wurde als einzige Substanz in allen Proben detektiert, in 20 der 31 Proben sogar über  $0,1 \mu\text{g/l}$ . Auch wenn Chlorthalonil R471811 als nicht trinkwasserrelevant eingestuft wurde, ist sein weit verbreitetes Auftreten im Grundwasser nicht erwünscht. Der seit Juni 2019 als trinkwasserrelevant klassifizierte Metabolit Chlorthalonil-sulfonsäure (R417888) trat an 11 von 31 NAQUA-Messstellen in Konzentrationen über  $0,1 \mu\text{g/l}$  auf. Das

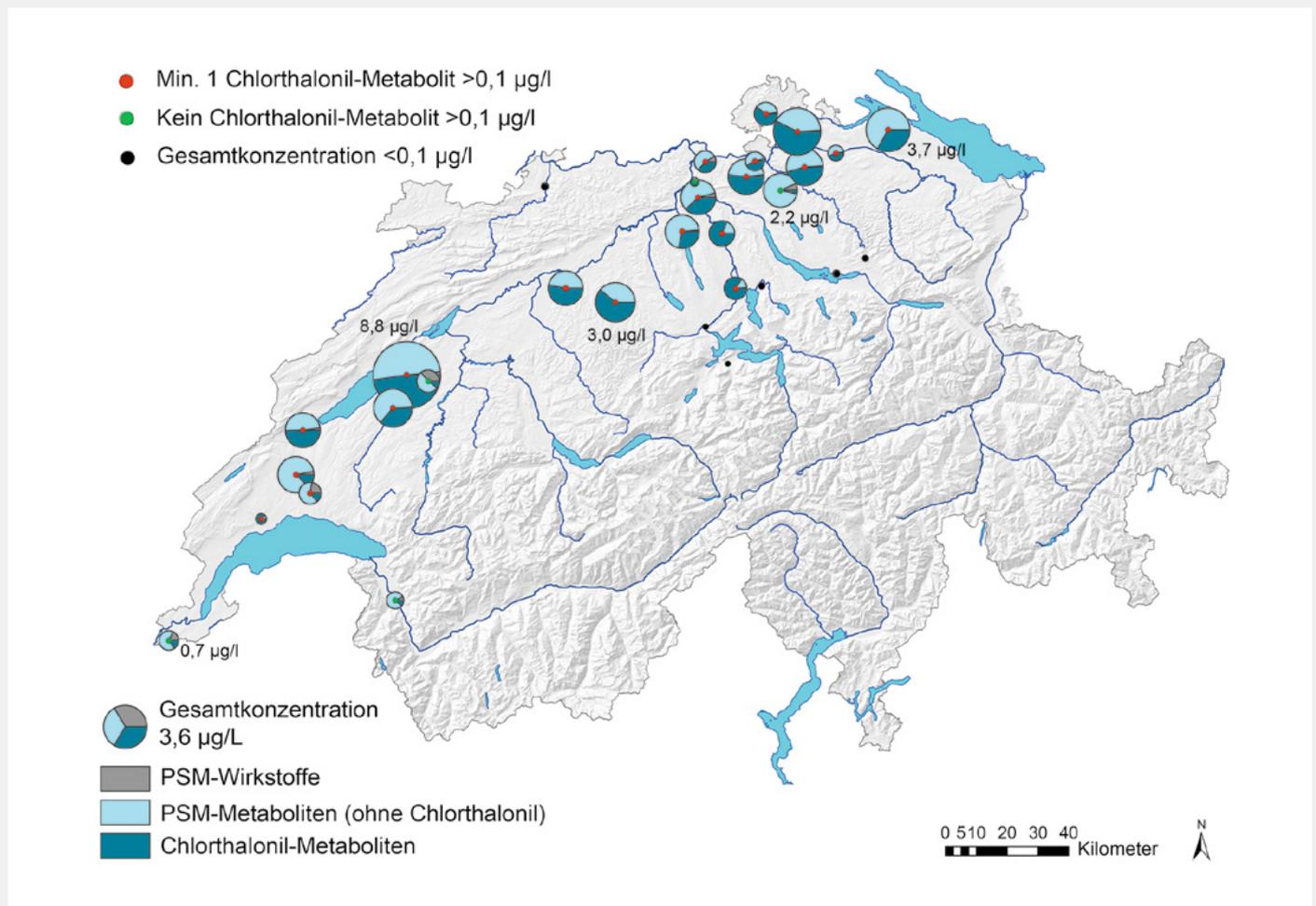


Fig. 3 Aufsummierte Konzentrationen an PSM-Wirkstoffen und PSM-Metaboliten im Grundwasser an den einzelnen NAQUA-Messstellen. Ein Grossteil der Belastung mit PSM-Metaboliten stammt von Metaboliten des Fungizids Chlorthalonil. Kartenhintergrund: Swisstopo DV 5704 000 000, reproduziert mit Bewilligung von swisstopo / JA100119.

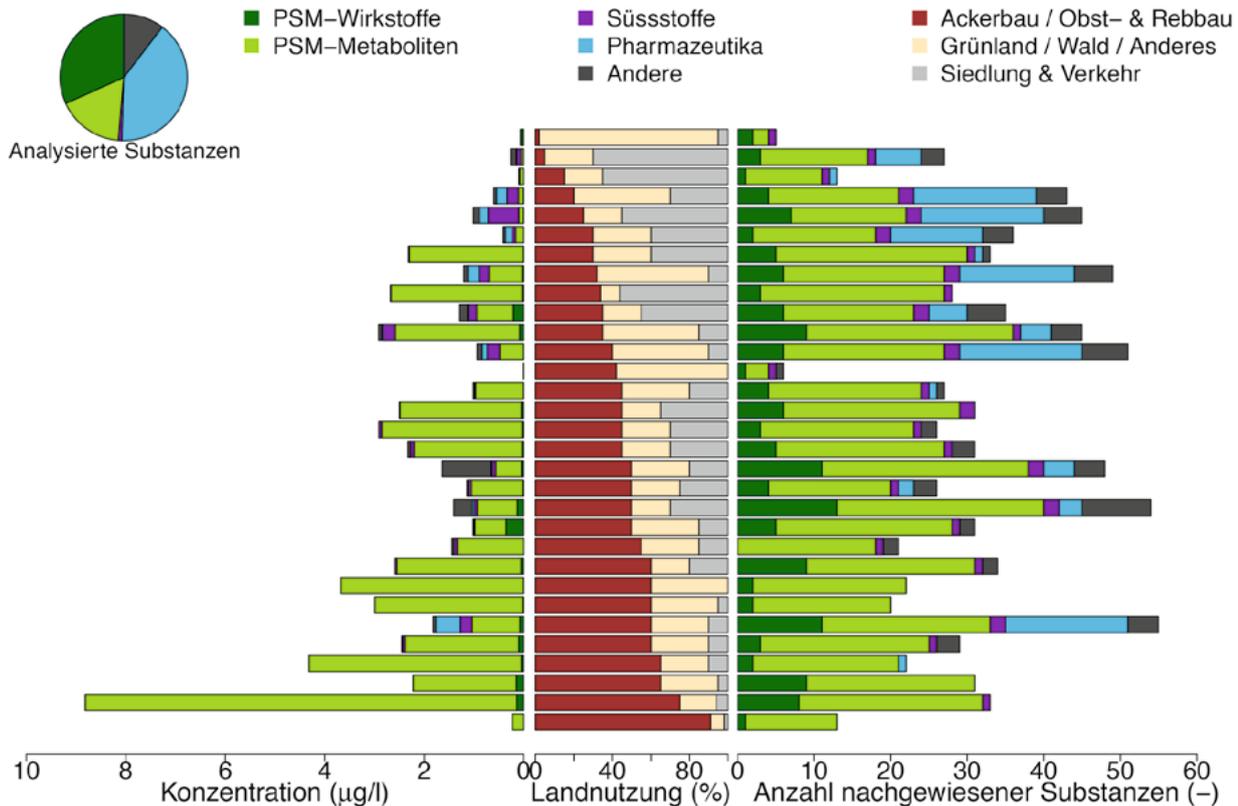


Fig. 4 Konzentration (links) und Anzahl nachgewiesener Substanzen im Grundwasser (rechts) aufsummiert nach Substanzklassen an den 31 NAQUA-Messstellen. Mitte: Landnutzung im Einzugsgebiet. Grundwassermessstellen in Flussnähe wiesen tendenziell mehr Mikroverunreinigungen aus urbanen bzw. Abwasserquellen auf als Grundwassermessstellen ohne Uferfiltrateinfluss. Verändert nach Kiefer et al. [7].

BLV hat mittlerweile eine Weisung erlassen [20]. Demnach müssen die Konzentrationen im Trinkwasser durch das Zumischen von weniger belastetem Wasser auf unter  $0,1 \mu\text{g/l}$  gesenkt werden. Sind solch einfache Massnahmen nicht möglich, gewährt das BLV den betroffenen Wasserversorgern zwei Jahre Zeit, um

den Trinkwasserhöchstwert einzuhalten. Effiziente Aufbereitungsmethoden sind derzeit nicht bekannt.

Nach den Ergebnissen dieser Studie beinträchtigen rund zehn PSM-Wirkstoffe, entweder als Ausgangssubstanz oder – weit häufiger – aufgrund derer Metaboliten, die Qualität der untersuchten Grund-

wasservorkommen (Konzentration über  $0,1 \mu\text{g/l}$  und/oder weite Verbreitung). Das häufige Auftreten von Metaboliten der Wirkstoffe Chlorthalonil, Terbutylazin, Fipronil, Nicosulfuron, Dimethachlor und Metolachlor war bisher nicht oder nur eingeschränkt bekannt.

Diese Studie hat ausserdem gezeigt, wie das Wissen aus der PSM-Zulassung genutzt werden kann, um ein vollständigeres Bild von der Grundwasserqualität zu erhalten. Die bedeutendsten neu detektierten PSM-Metaboliten werden zukünftig auch im Langzeitmonitoring von NAQUA landesweit untersucht. Dies wird dann eine Beurteilung ermöglichen, wie weit verbreitet die neu detektierten PSM-Metaboliten tatsächlich sind. Offen bleibt, ob auch bisher unbekannt Mikroverunreinigungen aus urbanen Quellen im Grundwasser auftreten. Daher wird derzeit ein weiteres Screening mit dem Fokus auf «neuen» Substanzen aus Industrie und Haushalten durchgeführt.

#### DANKSAGUNG

Die Autoren möchten allen an der Probenahme Beteiligten danken. Dies umfasst Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter verschiedener kantonaler Fachstellen und Gemeinden, des Eidgenössischen Instituts für Metrologie (METAS) und der Wasserversorgung Zürich (WVZ). Besonderer Dank gilt Marcel Leemann (WVZ) für die Koordination des Probenversands. Die PSM-Liste wurde durch die VSA-Plattform zur Verfügung gestellt. Wir danken Kathrin Fenner, Diogo Latino und Mitarbeitern (Eawag) für die aufwändige Auswertung der PSM-Zulassungsdossiers, welche ein solch umfassendes Screening nach PSM-Metaboliten überhaupt erst möglich machte. Zudem danken wir Philipp Longrée, Emma Schymanski, Jennifer Schollée und Michael Stravs (Eawag) für die Unterstützung bei der Laborarbeit und der Datenanalyse. Ohne die Bereitstellung von Referenzstandards durch Syngenta, BASF, Dupont und Bayer hätten viele der hier vorgestellten PSM-Metaboliten weder bestätigt noch quantifiziert werden können. Zuletzt danken wir verschiedenen Kolleginnen und Kollegen für ihre wertvollen Kommentare zum Manuskript.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] SR 814.201: Gewässerschutzverordnung (GSchV) vom 28. Oktober 1998 (Stand am 1. Juni 2018).
- [2] Reinhardt, M. et al. (2017): Monitoring von PSM-Rückständen im Grundwasser. *Aqua & Gas*, 6: 78–89
- [3] BAFU (2019): Zustand und Entwicklung Grundwasser Schweiz. Ergebnisse der Nationalen Grundwasserbeobachtung NAQUA, Stand 2016. Umwelt-Zustand Nr. 1901. Bern: Bundesamt für Umwelt
- [4] SR 817.022.11: Verordnung des EDI über Trinkwasser sowie Wasser in öffentlich zugänglichen Bädern und Duschanlagen (TBDV) vom 16. Dezember 2016 (Stand am 1. Mai 2018)
- [5] Bundesamt für Landwirtschaft; Agroscope; Bundesamt für Lebensmittelsicherheit und Veterinärwesen (2019): Relevanz von Pflanzenschutzmittel-Metaboliten im Grund- und Trinkwasser. Stand 6. August 2019. Abgerufen am: 26.08.2019
- [6] Singer, H.; Ruff, M.; Hollender, J. (2012): Auf der Suche nach den Unbekannten. *Eawag News*, 73: 6–11
- [7] Kiefer, K. et al. (2019): New Relevant Pesticide Transformation Products in Groundwater Detected Using Target and Suspect Screening for Agricultural and Urban Micropollutants with LC-HRMS. *Water Research*, 165
- [8] SR 916.161: Verordnung über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln (Pflanzenschutzmittelverordnung, PSMV) vom 12. Mai 2010
- [9] Latino, D.A. et al. (2017): *Eawag-Soil in enviPath: a new resource for exploring regulatory pesticide soil biodegradation pathways and half-life data. Environmental Science Processes and Impacts*, 19: 449–464
- [10] Lewis, K.A. et al. (2016): An international database for pesticide risk assessments and management. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 22(4): 1050–1064
- [11] Reemtsma, T.; Alder, L.; Banasiak, U. (2013): A multimethod for the determination of 150 pesticides metabolites in surface water and groundwater using direct injection liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1271(1): 95–104
- [12] Steverkooperation (2016): Kooperation Landwirtschaft und Wasserwirtschaft im Einzugsgebiet der Stevertalsperre – Ein Bericht über die Ergebnisse der Beratung im 2015. Abgerufen am: 18.01.2019
- [13] 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(15): 5535–45
- [14] Bundesamt für Landwirtschaft (2019): Verkaufsmengen je Pflanzenschutzmittel-Wirkstoff. Abgerufen am: 30.08.2019
- [15] LUBW (2011), Grundwasserüberwachungsprogramm – Ergebnisse der Beprobung 2010, in Reihe Grundwasserschutz. Karlsruhe. 1–98
- [16] EPA (1999), Reregistration Eligibility Decision (RED) Chlorothalonil. United States Environmental Protection Agency
- [17] EFSA (2018): Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance chlorothalonil. *EFSA Journal*, 16(1): 1–40
- [18] Valsecchi, S. et al. (2017): Verbreitung und Risikobewertung von LM6, einen nicht chlorierten Tebutylazin-Metaboliten, im Grundwasser (Difusione e valutazione di rischio di LM6, metabolita non clorurato della terbutilazina, nelle falde acquifere). *Ingegneria dell'Ambiente*, 4(2): 131–141
- [19] LfU (2018), Entwicklung der PSM-Belastung in bayrischen Gewässern – Bilanz nach 30 Jahren PSM-Monitoring. Bayerisches Landesamt für Umwelt
- [20] Bundesamt für Lebensmittelsicherheit und Veterinärwesen BLV (2019): Weisung 2019/1: Umgang mit dem Risiko durch Chlorothalonil-Rückstände im Trinkwasser. Abgerufen am: 23.09.2019;

## &gt; SUITE DU RÉSUMÉ

Deux substances actives de PPH ainsi que 14 métabolites de neuf substances actives différentes ont dépassé le seuil de 0,1 µg/l. L'apparition de plus de 20 métabolites de PPH n'avait jamais été rapportée auparavant, du moins dans les eaux souterraines suisses et en partie également sur le plan international. La présence de métabolites de chlorothalonil est un fait particulièrement marquant en raison de leurs concentrations relativement élevées et de leur large distribution. Le métabolite chlorothalonil R471811 a présenté la concentration la plus élevée (2,7 µg/l) et était la seule substance présente dans tous les échantillons. L'acide sulfonique de chlorothalonil (R417888), entre-temps classé comme pertinent pour l'eau potable, a également dépassé une concentration de 0,1 µg/l dans 11 des 31 échantillons. Pour les métabolites pertinents, cette valeur est également la valeur maximale dans l'eau potable. D'après l'étude, près de dix substances actives différentes de PPH sont présentes en concentrations élevées dans les eaux souterraines, et nuisent à la qualité des eaux souterraines.

**WASSER ▼ BODEN ▼ LUFT**  
Analytische Untersuchungen und Beratung

**envilab**

ANALYTIK AUS LEIDENSCHAFT

ENVILAB AG  
Mühlethalstrasse 25, 4800 Zofingen  
T 062 745 70 50, www. vila .