

## Schlussbericht

an das Amt für Umweltschutz des Kantons Zug,  
z.Hd. von Dr. Volker Lützenkirchen

# Suspect-Screening nach Pflanzenschutzmittel-Abbauprodukten in ausgewählten Grundwasserproben des Kantons Zug

**Karin Kiefer, Heinz Singer und Juliane Hollender**  
Dübendorf, April 2019

***Kontakt: Karin Kiefer***

*Eawag, Umweltchemie  
Überlandstrasse 133  
8600 Dübendorf  
Tel.: +41 58 765 5087  
E-Mail: [karin.kiefer@eawag.ch](mailto:karin.kiefer@eawag.ch)*

# 1 Ausgangslage und Projektbeschreibung

Die Grundwasserqualität wird in der Schweiz im Rahmen der Nationalen Grundwasserbeobachtung NAQUA langfristig beobachtet. Um die Parameterauswahl in Bezug auf organische Spurenstoffe zu überprüfen und ein möglichst umfassendes Bild der Grundwasserqualität zu erhalten, beauftragte das Bundesamt für Umwelt (BAFU) die Eawag mit einem breit angelegten Target-Screening sowie einem Suspect-Screening nach Pflanzenschutzmitteln (PSM) und PSM-Abbauprodukten, welche im Target-Screening mangels Referenzstandards nicht enthalten waren. Infolgedessen beauftragte das Amt für Umweltschutz des Kantons Zug die Eawag zwei Grundwasserproben der Grundwasserbrunnen Hünenberg - Drälikon VFB1 (ZGG03) und Baar - Sternen VFB1 (ZGG05) mit der gleichen Analysemethode zu untersuchen. Die Ergebnisse des Target-Screenings wurden in einem Schlussbericht mit beigefügter Excel-Datei im Juli 2018 dem Kanton Zug vorgelegt. Die Ergebnisse des Suspect-Screenings werden im vorliegenden Kurzbericht zusammengefasst. Details zu den Grundwassermessstellen, Probenahme, Probenaufarbeitung und Analytik können dem Schlussbericht des Target-Screenings entnommen werden. Für weitere Informationen zum Vorgehen beim Suspect-Screening wird hier auf die geplante internationale Publikation verwiesen. Zudem ist im November 2019 eine Publikation der Ergebnisse des Target- und Suspect-Screenings (Proben des BAFUs und Kanton Zug) in Aqua & Gas geplant.

## 2 Methodisches Vorgehen

Nach Bestandsaufnahme der in der Schweiz zugelassenen PSM wurde eine Suspect-Liste mit 227 organischen Molekülen, die nach der Pflanzenschutzmittelverordnung als PSM zugelassen sind bzw. waren, und 1050 PSM-Abbauprodukten erstellt. Die Mehrheit der PSM-Abbauprodukte wurde in Boden-Abbauversuchen von den PSM-Herstellern im Rahmen der europäischen PSM-Zulassung beobachtet. Mit der Software Compound Discoverer 2.1 (Thermo Fisher Scientific) wurde in den LC-HRMS Chromatogrammen der Grundwasserproben nach der exakten Masse der Suspects gescreent. Die Suspect-Treffer wurden basierend auf dem Isotopenmuster, Retentionszeit und MS/MS-Spektren auf Plausibilität überprüft. Für die Top-Kandidaten versuchte die Eawag über die European Crop Protection Association bei den PSM-Herstellern Referenzmaterial zu beziehen.

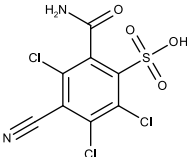
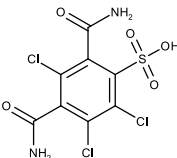
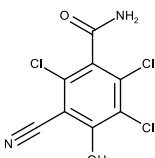
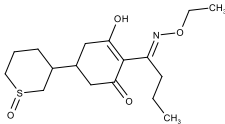
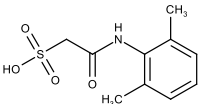
Die Retentionszeit und MS/MS-Spektren der Suspect-Treffer wurden dann mit der Retentionszeit und MS/MS-Spektren der Referenzstandards verglichen. Bei Übereinstimmung gilt der Suspect-Treffer als eindeutig bestätigt (Identifikationslevel 1). Die bestätigten Suspects wurden nachquantifiziert. Da für die Nachquantifizierung nicht alle Proben in der gleichen Messreihe wie die verwendeten Kalibrationsstandards gemessen wurden, unterliegen die Konzentrationsangaben für die bestätigten Suspects einer höheren Unsicherheit als die Konzentrationsangaben für die Targets.

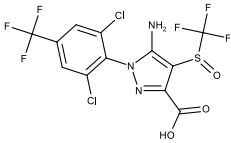
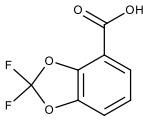
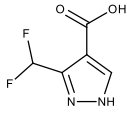
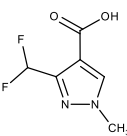
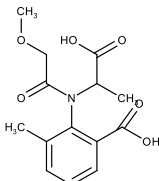
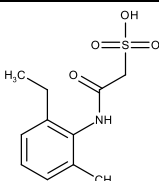
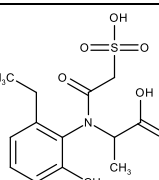
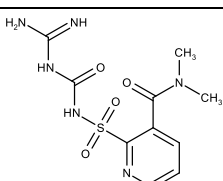
## 3 Ergebnisse

Im Suspect-Screening wurden in den 31 Proben (29 BAFU Proben, 2 Proben des Kantons Zug) 19 PSM-Abbauprodukte sowie ein PSM eindeutig bestätigt (Identifikationslevel 1, Tabelle 1). Fünf weitere PSM-Abbauprodukte konnten nur vorläufig bestätigt werden (Identifikationslevel 2/3), da entweder kein Referenzmaterial verfügbar war oder aufgrund analytischer Probleme, und werden hier nicht aufgeführt. Informationen zu den vorläufig bestätigten PSM-Abbauprodukten finden sich in der internationalen Publikation.

Die hinsichtlich Konzentration und Detektionshäufigkeit auffälligsten PSM-Abbauprodukte stammen von dem Fungizid Chlorthalonil sowie den Herbiziden Metolachlor, Terbutylazin, Dimethachlor und Nicosulfuron. Besonders bemerkenswert ist die weite Verbreitung des Chlorthalonil-Abbauprodukts R471811. Dieses Abbauprodukt wurde als einzige Substanz in allen Proben nachgewiesen mit Konzentrationen von 3 bis 2700 ng/L und zeigte zudem die höchsten Konzentrationen im Target- und Suspect-Screening. In der Probe ZGG03 betrug die Konzentration 340 ng/L, in der Probe ZGG05 28 ng/L. Gemäss dem Bundesamt für Landwirtschaft (BLW) wird die weitere Zulassung des Fungizids Chlorthalonil derzeit überprüft. Im Rahmen dieses Verfahrens wird die pflanzenschutzmittelrechtliche Relevanz der Abbauprodukte eingestuft. Chlorthalonil gilt als kanzerogen, für die Abbauprodukte liegt keine ausreichende toxikologische Beurteilung zum derzeitigen Zeitpunkt vor. Falls die Abbauprodukte als relevant eingestuft werden, gilt ein Trinkwassergrenzwert von 100 ng/L.

Tabelle 1: Eindeutig bestätigte Suspects in den 31 Proben des BAFUs und Kantons Zug mit Angabe der Anzahl an Befunden und Höchstkonzentration; BG = Bestimmungsgrenze; TP = Transformationsprodukt; \*Konzentration evtl. überschätzt aufgrund von Bildung während Aufarbeitung / Analytik.

Substanz	Struktur	BG (ng/L)	Anzahl Befunde in 31 Messstellen (-)	Höchstkonzentration (ng/L)	ZGG03 (ng/L)	ZGG05 (ng/L)
<b>Chlorthalonil</b> TP R417888		1	28	1300	470	3.9
<b>Chlorthalonil</b> TP R471811		3	31	2700	340	28
<b>Chlorthalonil</b> TP SYN507900		1.3	13	150	2.2	<BG
Cycloxydim TP BH 517-TSO E/Z isomer*		1.3	1	1.3	<BG	<BG
<b>Dimethachlor</b> TP CGA 369873		0.5	28	95	0.8	<BG

Substanz	Struktur	BG (ng/L)	Anzahl Befunde in 31 Messstel- len (-)	Höchst- konzent- ration (ng/L)	ZGG03 (ng/L)	ZGG05 (ng/L)
Fipronil TP RPA 200761		1	6	71	<BG	<BG
Fludioxonil TP CGA 192155		3	2	200	<BG	<BG
Fluxapyroxad & Bixafen TP CSCD465008		15	1	~60	<BG	<BG
Fluxapyroxad & Bixafen TP CSAA798670		10	1	13	<BG	<BG
Metalaxyl-M TP CGA108906		7	1	8.8	<BG	<BG
Metolachlor TP CGA 368208 / Acetochlor sulfonic acid		1	20	150	3.2	<BG
Metolachlor TP NOA413173		1.7	22	430	1.9	<BG
Nicosulfuron TP AUSN		3	17	47	40	3

Substanz	Struktur	BG (ng/L)	Anzahl Befunde in 31 Messstel- len (-)	Höchst- konzent- ration (ng/L)	ZGG03 (ng/L)	ZGG05 (ng/L)
<b>Nicosulfuron TP UCSN</b>		0.2	27	75	24	1.2
Oxadixyl (Ausgangssubstanz)		1	1	41	<BG	<BG
Pinoxaden TP NOA 407854*		0.3	4	5.5	<BG	<BG
<b>Terbutylazin TP CSCD648241 (LM6)</b>			29	190	9.5	8.4
<b>Terbutylazin TP CSAA036479 (LM2)</b>		0.6	25	27	3.3	2
<b>Terbutylazin TP CSCD692760 (LM3)</b>		3	27	32	19	8.4
<b>Terbutylazin TP MT23/GS16984 (LM5)</b>		0.5	29	78	9.8	14

## 4 Umfang des Suspect-Screenings

Inwieweit das Suspect-Screening alle auf der Suspect-Liste enthaltenen PSM und PSM-Abbauprodukte erfassen konnte, ist schwierig einzuschätzen. Die Suspect-Liste umfasste 227 PSM und 1050 PSM-Abbauprodukte, wovon 95% im Bereich der Polarität der Zielverbindungen lagen. 2.4% konnten aufgrund der zu geringen Masse (<100 Da) oder aufgrund des Fehlens eines Heteroatoms (keine Ionisierung im Electrospray) nicht analysiert werden. Das Vorhandensein von Heteroatomen in der

Struktur erhöht zwar das Ionisierungspotential, die Ionisierungseffizienz und damit die Bestimmungsgrenze bleiben jedoch unklar. Ein Indikator für die Retardierung in der Flüssigkeitschromatographie ist die Polarität. Kleine, sehr polare Stoffe ( $\log D_{\text{pH}3}$  deutlich im negativen Bereich) lassen sich oft nicht ausreichend retardieren. Hierbei handelt es sich jedoch um eine starke Vereinfachung. Ob eine Substanz mit der analytischen Methode tatsächlich erfasst werden kann, lässt sich abschliessend nur mittels Referenzstandard zeigen. Während die Targetsubstanz Metformin (vorhergesagter  $\log D_{\text{pH}3}$  -3.7) mit der Methode nur qualitativ und nicht *quantitativ* analysiert werden konnte, war für das Metformin-Abbauprodukt Guanlyurea beides möglich (vorhergesagter  $\log D_{\text{pH}3}$  -4.6).