Bayerisches Landesamt
für
Umwelt

Fachtagung Pflanzenschutzmittel-Metaboliten am 18./19. November 2008

Kurzfassungen der Vorträge

Dienstag, 18. November 2008

10:30 – 10:45 **Begrüßung und Einführung**
Präsident Prof. Dr.-Ing. A. Göttle (LfU)
Abteilungsleiter Dr. Reinhard Röder (LfU)

10:45 – 11:15 **Befunde und Eintragspfade von Pflanzenschutzmitteln in Grund- und Oberflächenwasser**
Sebastian Sturm (TZW)

Moderation: Dr. Michael Gierig, LfU

11:15 – 11:45 **Zulassung von Pflanzenschutzmitteln in Deutschland**
Dr. Karin Corsten (BVL)

11:45 – 12:15 **Modellrechnungen im Rahmen des PSM-Zulassungsverfahrens**
Dr. Gerhard Görlitz (Bayer CropScience AG)

12:15 – 13:30 Mittagspause

13:30 – 14:00 **Prüfverfahren und Monitoring im Rahmen des PSM-Zulassungsverfahrens**
Dr. Joachim Dressel (BASF)

Moderation: Dr. Ludwig Friedmann, LfU

14:00 – 14:30 **Analytik von PSM-Metaboliten**
Dr. Manfred Sengl (LfU)

14:30 – 15:00 **Ergebnisse Grund- und Oberflächenwasser aus Bayern**
Dr. Michael Gierig (LfU)

15:00 – 15:30 **Ergebnisse Grundwasser aus Baden-Württemberg**
Burkhard Schneider (LUBW)

15:30 – 15:45 Pause

15:45 – 16:15 **Ergebnisse Trinkwasser aus Bayern**
Dr. Sandra Elß / Dr. Ursula Preiß (LGL)

Moderation: Ministerialrat Michael Haug, StMUGV

16:15 – 16:45 **Toxikologische und trinkwasserhygienische Bewertung von PSM-Metaboliten im Grund- und Trinkwasser**
Privatdozent Dr. Hermann Dieter, UBA

16:45 – 17:15 **Möglichkeiten und Grenzen der Entfernung von PSM-Metaboliten durch Aufbereitungsverfahren**
Prof. Dr. Heinz-Jürgen Brauch (TZW)

17:15 – 17:45 **Konsequenzen für die Trinkwasserversorgung in Bayern**
Prof. Dr. Christiane Höller (LGL)

Mittwoch, 19. November 2008

08:30 – 09:00 **Bewertung des Vorkommens von PSM-Metaboliten aus Sicht des DVGW**
Dr. Claudia Castell-Exner (DVGW)

09:00 – 09:30 **Konsequenzen für die Landeswasserversorgung**
Dr. Frieder Haakh (Zweckverband Landeswasser-versorgung, Stuttgart)

Moderation: LBD Reinhard Kestler, LfU

09:30 – 10:00 **Bewertung des Vorkommens von PSM-Metaboliten aus Sicht der Landwirtschaft**
Dr. Ulrich Steck (LfL)

10:00 – 10:30 **Bewertung des Vorkommens von PSM-Metaboliten aus Sicht der Pflanzenschutzmittelindustrie**
Dr. Friedrich Dechet (IVA)

10:30 – 11:00 **Bewertung des Vorkommens von PSM-Metaboliten aus rechtlicher Sicht**
Ministerialrat a.D., Dr. Günther-Michael Knopp (ehemals StMUGV)

11:00 – 11:30 Pause

11:30 – 12:00 **Schutzgebietskonzept und Vorkommen von PSM-Metaboliten im Einzugsgebiet der Stadtwerke Augsburg**
Dr. Franz Otillinger (Stadtwerke Augsburg Wasser GmbH)

12:00 – 12:30 **Überlegungen zu einem neuen Messkonzept für die Untersuchung von PSM und PSM-Metaboliten bei der Grund- und Trinkwasserüberwachung**
Dr. Ludwig Friedmann (LfU)

12:30 – 13:00 **Bewertung und offene Fragen für den Grund- und Trinkwasserschutz in Bayern**
MR Michael Haug (StMUGV)

13:00 – 13:15 **Abschlussdiskussion**

Referenten- und Moderatorenliste der Fachtagung PSM-Metaboliten 2008

Dipl. Geoökologe Sebastian Sturm
Technologiezentrum Wasser
Karlsruher Str. 84, 76139 Karlsruhe
E-Mail: sturm@tzw.de

Dr. Michael Gierig
Bayerisches Landesamt für Umwelt
Lazarettstraße 67, 80636 München
E-Mail: michael.gierig@lfu.bayern.de

Dr. Karin Corsten
Bundesamt für Verbraucherschutz und
Lebensmittelsicherheit (BVL)
Messeweg 11-12, 38104 Braunschweig
E-Mail: karin.corsten@bvl.bund.de

Dr. Gerhard Goerlitz
Bayer CropScience AG
Alfred-Nobel-Straße 50, 40789 Monheim
E-Mail: gerhard.goerlitz@bayercropscience.com

Dr. Joachim Dressel
BASF AG
Carl-Bosch-Straße 64, 67117 Limburgerhof
E-Mail: joachim.dressel@basf.com

Dr. Ludwig Friedmann
Bayerisches Landesamt für Umwelt
Hans-Högn-Straße 12, 95030 Hof/Saale
E-Mail: ludwig.friedmann@lfu.bayern.de

Dr. Manfred Sengl
Bayerisches Landesamt für Umwelt
Kaulbachstraße 37, 80539 München
E-Mail: manfred.sengl@lfu.bayern.de

Burkhard Schneider
Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg
Griesbachstraße 1, 76185 Karlsruhe
E-Mail: Burkhard.Schneider@lubw.bwl.de

Dr. Ursula Preiss
Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit
Veterinärstraße 2, 85764 Oberschleißheim
E-Mail: ursula.preiss@lgl.bayern.de

Dr. Sandra Elß
Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit
Eggenreuther Weg 43, 91058 Erlangen
E-Mail: sandra.elß@lgl.bayern.de

MR Michael Haug
Bayerisches Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz
Referat 54, Grundwasserschutz und Wasserversorgung
Rosenkavalierplatz 2, 81925 München
E-Mail: michael.haug@stmugv.bayern.de

Dr. Hermann Dieter
Umweltbundesamt
Corrensplatz 1, 14195 Berlin
E-Mail: Hermann.Dieter@uba.de

Prof. Dr. Heinz-Jürgen Brauch
Technologiezentrum Wasser
Karlsruher Straße 85, 76139 Karlsruhe
E-Mail: brauch@tzw.de

Prof. Dr. Christiane Höller
Bayer. Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit
Veterinärstraße 2, 85764 Oberschleißheim
E-Mail: christiane.hoeller@lgl.bayern.de

Dr. Claudia Castell-Exner
Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V.
Josef-Wirmer-Str. 1-3, 53123 Bonn
E-Mail: Castell@dvgw.de

Dr. Frieder Haakh
Zweckverband Landesversorgung
Schützenstraße 4
70182 Stuttgart
E-Mail: haakh@lw-online.de

LBD Reinhard Kestler
Bayerisches Landesamt für Umwelt
Hans-Högn-Straße 12, 95030 Hof/Saale
E-Mail: reinhard.kestler@lfu.bayern.de

Ulrich Steck
Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft
Vöttinger Straße 38, 85354 Freising
E-Mail: Ulrich.Steck@LfL.bayern.de

Dr. Friedrich Dechet
Industrieverband Agrar e.V.
Mainzer Landstraße 55, 60329 Frankfurt
E-Mail: Dechet.IVA@vci.de

Dr. Günther-Michael Knopp
Ministerialrat a.D. (ehemals StMUGV)
E-Mail: ulrich.drost@stmugv.bayern.de

Dr. Franz Otillinger
Stadtwerke Augsburg Wasser GmbH
Hoher Weg 1, 86152 Augsburg
E-Mail: franz.otillinger@stawa.de

Referent: H. Dipl.-Geoökol. Sebastian Sturm

Thema: Befunde und Eintragspfade von Pflanzenschutzmitteln in Grund- und Oberflächenwasser

Kurzfassung des Vortrags auf der Fachtagung am 18./19. November 2008

Das Vorkommen von Pflanzenschutzmitteln (PSM) und ihren Abbau- und Reaktionsprodukten in den Gewässern und damit auch im Rohwasser für die Trinkwassergewinnung ist unerwünscht und grundsätzlich zu vermeiden. Qualitativ hochwertiges Grundwasser bildet in Deutschland die wichtigste Ressource für die Trinkwassergewinnung. Das Grundwasser wird durch den Boden und die wasserungesättigte Zone vor dem Eintrag von Kontaminationen geschützt, ebenso weisen die Bodenschichten bei der Untergrundpassage von Oberflächenwasser bei der Uferfiltration eine wichtige Schutzfunktion auf. Der Schutz der Oberflächengewässer und des Grundwassers ist dabei als Einheit zu betrachten.

Im Rahmen der DVGW-Studie W 1/02/05 „Befunde von Pflanzenschutzmitteln in Grund- und Oberflächenwässern“ wurde die aktuelle Befundsituation von Pflanzenschutzmitteln und PSM-Abbauprodukten in Grund- und Oberflächenwässern Deutschlands sowie mögliche Eintragspfade in Gewässer erarbeitet und dargestellt. Als Datengrundlagen dienten behördliche Überwachungsprogramme, Datenbanken von Wasserwirtschaftsverbänden sowie eine Umfrage unter allen DVGW-Wasserversorgungsunternehmen.

An der DVGW-Umfrage 2006 nahmen 477 Wasserversorger, entsprechend 36 % der DVGW-Mitgliedsunternehmen teil. Die Auswertung zeigt, dass bei nahezu 40 % der beteiligten Wasserversorger mit eigener Wassergewinnung Positivbefunde von Pflanzenschutzmitteln und PSM-Abbauprodukten in Grund- und Oberflächenwässern in ihren Einzugsgebieten aus den Jahren 2000 bis 2006 vorliegen **(Abbildung 1)**. Betroffen sind Grund- und Quellwässer, Uferfiltrat bzw. künstliche Grundwasseranreicherung oder Oberflächengewässern unterschiedlicher Größe.

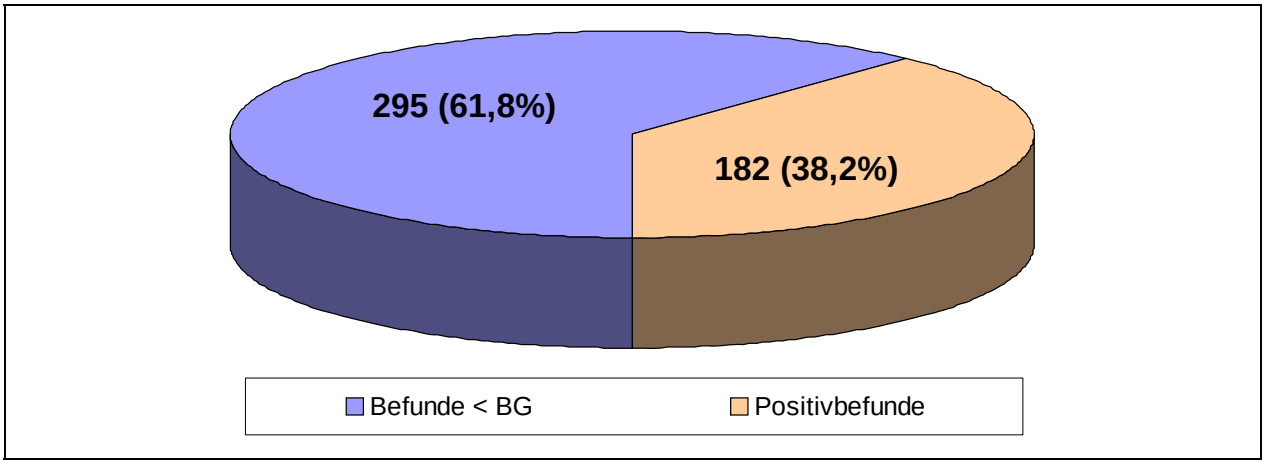


Abbildung 1: Anteil der Meldungen nach Befundsituation

Das Spektrum der Substanzen umfasste dabei insgesamt 100 PSM-Wirkstoffe oder Abbauprodukte (Metaboliten). Davon wurden 60 Stoffe für Grund- und rund 90 für Oberflächenwässer genannt. Ein Vergleich mit den Ergebnissen früherer DVGW-Umfragen unter den Wasserversorgern ergab keine Hinweise auf eine Verbesserung der Belastungssituation.

Wie der Vergleich mit den Ergebnissen der zusätzlich ausgewerteten behördlichen Überwachungsprogramme zeigt, stützen diese Ergebnisse ebenfalls die Daten der Wasserversorgung. Allerdings bestehen Unterschiede im Umfang und der Rangfolge der als „problematisch“ anzusehenden Wirkstoffe. Die Daten der Wasserversorger ergänzen die behördliche Überwachung und erlauben so eine bessere Einschätzung der Befundsituation.

Schwierigkeiten bei der Beurteilung der Belastungssituation und hinsichtlich der Vergleichbarkeit der verschiedenen Datenquellen ergeben sich aus der unterschiedlichen Gestaltung der Messprogramme. Vor allem bei Stoffen, die durch weniger Positivbefunde auffällig wurden, zeigt sich, dass dies möglicherweise nicht oder nicht allein von ihrem tatsächlich geringerem Auftreten in den Grundwässern abhängt, sondern auch und möglicherweise vielmehr von dem Maß, in dem sie bei den Messprogrammen überhaupt berücksichtigt werden.

Um Hinweise auf die Belastungsherkunft zu erhalten und um geeignete Ansatzpunkte für entsprechende Gegenmaßnahmen zu finden, wurden für die am häufigsten im Grundwasser sowie in Oberflächengewässern vorzufindenden, aktuell zugelassenen PSM-Wirkstoffe Informationen zu Anwendungsgebieten und Aufwandmengen der PSM, zu den in der Literatur beschriebenen und von Wasserversorgern genannten Eintragspfaden und zu den chemisch-physikalische Stoffeigenschaften zusammengestellt.

Das aktuelle Zulassungsverfahren für Pflanzenschutzmittel wurde in der Studie dargestellt und daraus die Notwendigkeit aufgezeigt, neben einer verstärkten Kontrolle der Anwendungspraxis, das Zulassungsverfahren für Pflanzenschutzmittel hinsichtlich des Gewässerschutzes zu modifizieren. Entsprechende Vorschläge und Anforderungen der Wasserversorgungswirtschaft dazu sowie für begleitende Maßnahmen zur PSM-Anwendungspraxis wurden darin benannt und näher erläutert. Gestützt auf die aktuelle Datenbasis können diese Vorschläge zu einer Verbesserung der Situation beitragen und künftige Einträge in Gewässer verhindern.

Weiterführende Literatur:

Sturm, S., Kiefer, J., Eichhorn, E. 2007: Befunde von Pflanzenschutzmitteln in Grund- und Oberflächenwässern und deren Eintragspfade. In: *Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser* 31, 185-311, ISSN: 1434-5765, Karlsruhe.

Referent: Fr. Dr. Karin Corsten

Thema: Zulassung von Pflanzenschutzmitteln in Deutschland

Kurzfassung des Vortrags auf der Fachtagung am 18./19. November 2008

Rechtliche Grundlagen

Die Prüfanforderungen und Bewertungskriterien bei der Zulassung von Pflanzenschutzmitteln (PSM) sind in der Richtlinie 91/414/EWG über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln aufgeführt. Die Richtlinie wurde mit dem Pflanzenschutzgesetz und der Pflanzenschutzmittelverordnung in das nationale Recht umgesetzt.

Neben der nationalen Zulassung der PSM durch die einzelnen Mitgliedstaaten gibt es eine gemeinschaftliche europäische Wirkstoffprüfung. Werden Wirkstoffe bei der Gemeinschaftsprüfung nicht in Anhang I der RL 91/414/EWG aufgenommen, dann dürfen diese nicht in den national zugelassenen PSM enthalten sein.

Das Zulassungsverfahren

Die Zulassungsbehörde für PSM ist das Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL). Das BVL arbeitet dabei mit drei Bewertungsbehörden zusammen: dem Julius Kühn-Institut (Wirksamkeit), dem Bundesinstitut für Risikobewertung (Toxikologie und Rückstände) und dem Umweltbundesamt (Naturhaushalt, Grundwasser). Risikobewertung und Risikomanagement werden so organisatorisch getrennt. Die Bewertungen auf wissenschaftlicher Basis bilden die Grundlage für das BVL, um über die Zulassungsfähigkeit zu entscheiden und ggf. geeignete Maßnahmen zur Vermeidung von Risiken auszuwählen und umzusetzen (Risikomanagement). Bei der Zulassung werden folgende Prüfbereiche berücksichtigt:

- Zusammensetzung des Mittels, physikalische und chemische Eigenschaften,
- Wirksamkeit und Anwendung,
- Analytik,
- Gesundheit des Menschen (Toxikologie, Rückstände),
- Verhalten in der Umwelt, Grundwasser
- Auswirkungen auf Tiere und Pflanzen.

Die Anforderungen an die von den Antragstellern vorzulegenden Daten wie auch die Bewertungskriterien unterliegen entsprechend dem Stand von Wissenschaft und Technik einem stetigen Prozess der Fortentwicklung. Daher erfolgt die Zulassung von PSM für 10 Jahre. Anschließend ist eine erneute Zulassung erforderlich.

Bewertung von PSM

Für eine Zulassung eines PSM in Deutschland müssen vom Antragsteller Unterlagen eingereicht werden, die den Anforderungen der Anhänge II und III der Richtlinie 91/414/EWG genügen. In den Prüfbereichen wird ein gestuftes Verfahren angewendet, d. h. aufwendigere Studien müssen nur dann vorgelegt werden, wenn vorausgehende Informationen nicht ausreichen bzw. Triggerwerte überschritten werden. Nachfolgend sind die Datenanforderungen zur Beurteilung des Verbleibs in der Umwelt (auszugsweise für den Abbau im Boden und die Versickerung) dargestellt:

- · Abbauweg und Abbaugeschwindigkeit im Boden. Mit verschiedenen Böden und einem radioaktiv markiertem Wirkstoff werden im Labor und der Wirkstoffabbau, die Bildung und der weitere Abbau von Metaboliten und die Mineralisierung zu Kohlendioxid sowie die Festlegung in der Bodenmatrix (gebundene Rückstände) geprüft. Erfolgt der Abbau im Labor nur langsam (DT50 bei 20 °C > 60 d), müssen zusätzlich Freilandversuche durchgeführt werden.
- Bei persistenten Wirkstoffen, (Abbau in 1 Jahr <90 %) sind Freilandstudien über mehrere Jahre zur Prüfung einer möglichen Akkumulation im Boden erforderlich.
- Adsorptionsverhalten an verschiedenen Böden. Diese Daten erlauben Schlussfolgerungen zur Mobilität im Boden (Versickerung).

Anhand der Daten erfolgt eine Berechnung der voraussichtlichen Umweltkonzentrationen im Boden, Grund- und Oberflächenwasser als Folge der vorgesehenen Anwendungen. So erfolgt eine Abschätzung der Verlagerung im Bodenprofil und möglicher Einträge in das Grundwasser mit dem Modell PELMO auf der Basis der Abbau- und Adsorptionsdaten. Zeigen Modellrechnungen eine mögliche Versickerungsneigung, müssen weiterführende Lysimeteroder Feldversickerungsstudien eingereicht werden. Die Lysimeter aus gewachsenen Bodenkernen werden unter Freilandbedingungen durchgeführt, bei denen das

Sickerwasser aufgefangen und analysiert wird. Als besonderes Schutzgut ist das Grundwasser durch die gesetzlichen Zulassungsvoraussetzungen hervorgehoben. Konzentrationen, die über dem auch für Trinkwasser geltenden Grenzwert von 0,1 µg/L für den Wirkstoff und als relevant bewertete Abbauprodukte liegen, sind nicht akzeptabel.

Darüber hinaus ist die Expositionsabschätzung Grundlage für die Bewertung möglicher Auswirkungen auf Nichtziel-Organismen wie z. B. Fische in benachbarten Oberflächengewässern. Es erfolgen Prüfungen mit Stellvertreterarten aus verschiedenen Organismengruppen:

- Auswirkungen auf Vögel und Säuger,
- Auswirkungen auf Gewässerorganismen: akute und längerfristige Auswirkungen auf Wirbeltiere (Fische), wirbellose Tiere (Wasserflöhe, Sedimentbewohner) sowie Algen und Wasserpflanzen,
- Auswirkungen auf Honigbienen und anderen Nichtziel-Arthropoden (Insekten und Spinnentiere),
- Auswirkungen auf Bodenorganismen (insbesondere Regenwürmer) und Bodenfunktionen (Kohlenstoff-Mineralisierung und Stickstoffumwandlung durch Mikroorganismen) sowie bei persistenten Wirkstoffen der Abbau von Pflanzenmaterial im Boden,
- Auswirkungen auf Nichtzielpflanzen.

Bewertung von Metaboliten

Metaboliten, die im Grundwasser mit mehr als 0,1 µg/l auftreten können, werden auf Ihre Relevanzgeprüft. Bei der Einstufung werden die biologische Aktivität (Wirksamkeit), die toxikologischen Eigenschaften und die ökotoxikologischen Eigenschaften berücksichtigt. Wird der Metabolit als relevant beurteilt, dann wird er wie ein Wirkstoff behandelt: Der Trinkwasser-Grenzwert darf nicht überschritten werden.

Nachzulassungsmonitoring

In begründeten Fällen kann das BVL zulassungsbegleitend die Auflage zur Durchführung weiterer Studien erteilen, z. B. die Aufklärung von PSM-Funden im

Grundwasser oder Monitoringstudien. Diese sind in den letzten Jahren insbesondere für nicht relevante Metaboliten gefordert worden.

Weiterführende Literatur

91/414/EWG: Richtlinie des Rates über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmittel (15. Juli 1991), ABl. Nr. L 230 vom 19. August 1991 und Änderungsrichtlinien

Aden, K. et al.(2002): Schutz des Grundwassers vor Pflanzenschutzmitteleinträgen: Leitlinie zur Aufklärung von Funden und zur Durchführung von zulassungsbegleitenden Monitoringstudien, Nachrichtenblatt Deutscher Pflanzenschutzdienst, 54 (5), S. 125-129

Guidance Document on the Assessment of the Relevance of Metabolites in Groundwater Directorate E – Food Safety: plant health, animal health and welfare, E1 – Plant health, Sanco/221/2000 – rev.10, 25. February 2003

Michalski, B. et al. (2004): Beurteilung der Relevanz von Metaboliten im Grundwasser im Rahmen des nationalen Zulassungsverfahrens, Nachrichtenblatt Deutscher Pflanzenschutzdienst, 56 (3), S. 53-59

Winkler, R. et al. (1999): Prüfung und Bewertung des Eintrages von Pflanzenschutzmitteln in das Grundwasser sowie deren Bedeutung für die Entscheidung über die Zulassung, Nachrichtenblatt Deutscher Pflanzenschutzdienst, 51, S. 38 - 43

Referent: H. Dr. Gerhard Görlitz

Thema: Modellrechnungen im Rahmen des PSM-Zulassungs-verfahrens

Kurzfassung des Vortrags auf der Fachtagung am 18./19. November 2008

Seit etwa 20 Jahren haben Modellrechnungen zur Simulation des Versickerungsverhaltens von Pflanzenschutzmitteln (PSM) eine zunehmende Bedeutung sowohl im europäischen als auch im deutschen Zulassungsverfahren errungen. Während bislang der Schwerpunkt sowohl der experimentellen Untersuchungen des Versickerungsverhaltens als auch der Simulationsrechnungen den Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen selbst galt, hat sich in den letzten Jahren das Interesse zunehmend auch auf deren Abbauprodukte (Metabolite) erweitert. Da die Versickerung von Wirkstoffen und Abbauprodukten denselben Gesetzmäßigkeiten folgt, lassen sich solche Modellrechnungen grundsätzlich für beide Stoffgruppen in gleicher Weise anwenden.

Eine Modellrechnung basiert auf folgenden wesentlichen Komponenten: Dem eigentlichen Simulationsprogramm, dem Simulationsszenario und den Substanzparametern.
Das Simulationsprogramm selbst ist der Computercode, der die Algorithmen enthält, mit denen die natürlichen Prozesse die während der Versickerung einer Substanz im Boden ablaufen, nachgebildet werden. Für eine Versickerungsrechnung sind die Algorithmen, die den Wasserhaushalt und Wasserfluß sowie die Gleichungen, die den Stofftransport, den Stoffabbau sowie die Bindung von Stoffen an die Bodenmatrix beschreiben, ganz wesentlich. Während in den letzten Jahrzehnten zahllose verschiedene derartige Computerprogramme erstellt und für wissenschaftliche Untersuchungen verwendet wurden, sind im Rahmen des PSM-Zulassungsverfahrens nur einige dieser Programme verwendbar. Hier ist z.B. für das deutsche Verfahren das Programm PELMO zu nennen, zu dem im europäischen Verfahren noch die Programme PEARL, PRZM und MACRO hinzukommen. Die Entscheidung für diese Programme wurde in beiden Fällen von den Zulassungsbehörden nach ausführlichen wissenschaftlichen Projekten unter Einbeziehung von Forschungsinstituten und Antragstellern getroffen.

Das Simulationsszenario fasst alle Umwelt-Parameter zusammen, die für die Simulation gelten sollen. Für eine Versickerungsrechnung sind dies ganz besonders das Klima, hierbei insbesondere die Niederschläge sowie die Temperatur, die Eigenschaften des Bodens sowie die hydrologischen Randbedingungen. Hierbei gilt im Zulassungsverfahren der Grundsatz, dass diese Parameter in ihrer Gesamtheit einen realistischen ungünstigsten Fall (engl.: „realistic worst case“) darstellen sollen. Zur Definition dieses realistischen ungünstigsten Falles geht das deutsche Zulassungsverfahren einen anderen Weg, als zum Beispiel das europäische Verfahren. Das deutsche Verfahren beruht im Wesentlichen auf dem Lysimeterversuch, der durch eine Richtlinie präzise beschrieben ist. Dementsprechend wurde das Modellszenario von diesem experimentellen Szenario abgeleitet. Im europäischen Verfahren wurden für verschiedene pedoklimatische Zonen „realistic worst case scenarios“ aus einer Analyse von Boden- Klima- und Nutzungsdaten abgeleitet. Diese sind unter dem Namen FOCUS-Szenarien bekannt. Weitere Parameter wie die Kultur, auf der die Anwendung des Pflanzenschutzmittels erfolgt sowie die landwirtschaftlichen Maßnahmen schlagen dann die Brücke zwischen dem Szenario und den Substanzparametern.
Die Substanzparameter beschreiben das spezifische Verhalten eines Wirkstoffs oder eines Abbauproduktes in der Umwelt. Im Falle der Simulation des Versickerungsverhaltens sind dies ganz besonders die beiden dominierenden Faktoren Abbaugeschwindigkeit im Boden, üblicherweise durch die Halbwertszeit (DT50) beschrieben, und Adsorption am Boden, die üblicherweise mit dem Adsorptionskoeffizienten (Koc) am organischen Kohlenstoff beschrieben wird. Für beide Größen gibt es detaillierte internationale Richtlinien, wie diese korrekt experimentell zu bestimmen sind. Weitere nationale bzw. europäische Richtlinien bestimmen, wie die experimentellen Werte in einer Versickerungsrechnung einzusetzen sind. Eine weitere Parametergruppe schlägt wiederum die Brücke zum Szenario, diese beschreibt die Anwendung des Produkts, ganz wesentlich die Aufwandmenge und der Anwendungszeitpunkt.

Der Endpunkt einer Versickerungsrechnung ist dann die Konzentration des Wirkstoffs bzw. des Abbauproduktes im Sickerwasser in einer bestimmten Tiefe. Dieser wird üblicherweise mit dem sog. PECgw (“predicted environmental concentration in groundwater“) beschrieben, der die Leachatkonzentration in einer Tiefe von 1m direkt

unter dem behandelten Feld angibt. Diese Konzentration wird im deutschen wie im europäischen Zulassungsverfahren als konservatives Substitut der Konzentration, die im Grundwasser erreicht wird, herangezogen. Damit werden alle weiteren Prozesse, wie z.B. Verdünnung mit Sickerwasser aus unbehandelten Flächen, Verdünnung und Abbau im Grundwasser bewusst außer acht gelassen um eine sehr konservative Bewertung zu erzielen.

Alle diese Überlegungen gelten in gleicher Weise für Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe wie auch für deren Abbauprodukte (Metabolite). Auf wissenschaftlich-technischer Seite kommt für die Abbauprodukte lediglich hinzu, dass nun außer dem Abbau ebenfalls deren Bildung quantitativ und dynamisch erfasst werden muß. Dies stellt jedoch für alle gängigen Versickerungsmodelle kein Problem dar. Regulatorisch kommt natürlich der wesentliche Unterschied hinzu, dass der Grenzwert von 0.1 µg/L nur für PSM-Wirkstoffe und deren relevante Metabolite gilt, während für Metabolite, die das Relevanzkriterion nicht erfüllen, im Zulassungsverfahren ein PECgw von 10 µg/L als Grenzwert herangezogen wird.

Speziell in Deutschland, wurde im Zulassungsverfahren ein besonderes Gewicht auf die Überprüfung der Simulationsrechnungen anhand der Ergebnisse der Lysimeterversuche gelegt. Dies geschah in einer Zusammenarbeit zwischen UBA, BVL und dem IVA (I.Hardy et al., zur Publikation eingereicht). Anhand von 34 im Freiland durchgeführten Lysimeterstudien zeigte sich, dass Modellrechnung und Versuch eine gute Übereinstimmung ergaben (84% der Fälle) und in den verbleibenden 16% der Fälle ergab die Modellrechnung einen Befund über 0.1µg/L während das Resultat des Versuchs unter diesem Grenzwert lag, d.h. das Modell gab eine konservative Abschätzung.

Im Zuge der Diskussion über die Bewertung nicht relevanter Metabolite wurde nun in einer vorläufigen Untersuchung, basierend auf Resultaten von 2 Pflanzenschutz-mittelherstellern ein ähnlicher Vergleich von Lysimeterergebnissen und Modellrechnungen durchgeführt. Die ersten Resultate bestätigen auch für diese Fragestellung eine grundsätzlich gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Modellrechnung (73%). Die Abweichungen können in der Regel aus Besonderheiten des Lysimeterversuchs, unzureichenden Modellparametern beziehungsweise, da es

sich hierbei um Standardrechnungen, die nicht an die aktuellen Bedingungen des spezifischen Lysimeterversuchs angepasst wurden, handelte, aus wesentlichen Unterschieden zwischen aktuellen und simulierten Bedingungen erklärt werden. Es kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die Modellrechnung analog zu Wirkstoffen und relevanten Metaboliten auch für nicht relevante Metabolite ein brauchbares Instrument zur Bewertung des Versickerungsverhaltens darstellt. Es gibt jedoch keine Gründe, vom Grundsatz des deutschen Zulassungsverfahrens, dass der Lysimeterversuch die höherwertige Studie darstellt, abzuweichen.

Referent: H. Dr. Joachim Dressel

Thema: Prüfverfahren und Monitoring im Rahmen des PSM-Zulassungsverfahrens

Kurzfassung des Vortrags auf der Fachtagung am 18./19. November 2008

Untersuchungen zur Versickerungsneigung von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen und ihren Abbauprodukten (Metaboliten) sind Bestandteil jedes Zulassungsantrags, der dem Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) vorgelegt wird. Diese werden im Zulassungsverfahren vom Umweltbundesamt (UBA) bewertet. Dabei wird ein abgestuftes Prüfverfahren von Modellrechnungen bis zu Lysimeter- und Feldversuchen verwendet. Wichtige Kenngrößen der Prüfung sind zum Beispiel beantragte Anwendungsmenge, -häufigkeit und -zeitpunkt sowie die Zielkultur(en). Nach Zustimmung der Bewertungsbehörden erteilt das BVL eine Zulassung für die beantragte Anwendung, ggf. unter Festlegung von Risikomanagementmaßnahmen.

Prüfverfahren zum Schutz des Grundwassers

In Bodenmetabolismusstudien mit radioaktiv markiertem Wirkstoff werden die beim Abbau des Wirkstoffes entstehenden Metaboliten identifiziert und der Abbauweg ermittelt. Kann mit standardisierten Modellrechnungen (PELMO) unter Vorgaben zu Abbaukinetik und Adsorption von Wirkstoff und Metaboliten eine Grundwassergefährdung nicht ausgeschlossen werden, sind experimentelle Versickerungsstudien in Lysimeter oder Feld bewertungsrelevant. Für Modellrechnungen und Lysimeterstudien gibt es detaillierte Durchführungsbestimmungen, für Feldversickerungsstudien werden die Studienpläne in der Regel mit den Behörden abgestimmt. Die Durchführungsbestimmungen beinhalten das Grundkonzept, dass Modellrechnungen und Experimente ein besonders versickerungsanfälliges Szenario aus Bodentyp und Witterung berücksichtigen, das als „worst-case“ stellvertretend für die Bundesrepublik herangezogen wird.

Bewertungsrelevant sind Jahresmittelwerte der Sickerwasserkonzentration in 1 m Tiefe sowie der von der EU-Trinkwasserdirektive festgelegte Grenzwert von 0,1 µg/L für Wirkstoffe und deren relevante Metaboliten. Überschreitet die zu erwartende Konzentration eines Metaboliten im Grundwasser 0,1 µg/L, muss dieser nach Sanco (2003) und Michalski et al. (2004) auf Relevanz geprüft werden. Dabei werden seine biologische Aktivität (Wirksamkeit) sowie die toxikologischen und ökotoxikologischen

Eigenschaften berücksichtigt. Für nicht-relevante Metaboliten gilt im Zulassungsverfahren der Richtwert von 10 µg/L.

Grundwassermonitoring und Zulassungsverfahren

Landesumweltbehörden, Trinkwasserversorger und weitere Einrichtungen überwachen den Zustand des Grundwassers. Sofern Pflanzenschutzmittelwirkstoffe bzw. deren Metaboliten die genannten Grenz- bzw. Richtwerte überschreiten, werden diese Daten unter bestimmten Voraussetzungen im Zulassungsverfahren zur Bewertung herangezogen. Wesentliche Voraussetzung ist dabei, dass die Grundwassereinträge auf den bestimmungsgemäßen Gebrauch der Produkte hinsichtlich Anwendungsbestimmungen und guter landwirtschaftlicher Praxis zurückgehen, denn nur dieser ist Gegenstand der Zulassung. Zur Ermittlung der Ursachen für erhöhte Messwerte fordert das BVL die Zulassungsinhaber in der Regel zu einer Fundaufklärung auf. Dort wird zunächst für jede Fundstelle überprüft, ob der jeweilige Messwert valide ist. Weiterhin wird geprüft, ob der Messwert auf bestimmungsgemäßen Gebrauch des Pflanzenschutzmittels oder auf andere Ursachen wie beispielsweise Punktquellen zurückgeht. Punktquellen sind zum Beispiel Hofabläufe nach Spritzenreinigung oder Direkteinträge ins Grundwasser durch mangelhaft verschlossene Brunnen. Eine Auswertung von Fundaufklärungen (Schmidt et al., 2005) ermittelte für nur 3% der Funde eine Versickerung nach ordnungsgemäßer Anwendung als wahrscheinlichste Eintragsursache. Der Einfluss von Oberflächen- und Abwasser bzw. Mülldeponien, Probleme bzgl. Messstellen, Probenahme, Analytik und Datenhandhabung sowie Punktquellen werden hingegen als Hauptursachen genannt. Vor einer endgültigen Bewertung legt das BVL die Berichte zur Fundaufklärung den Bundesländern zur Kommentierung vor.

In begründeten Fällen kann das BVL vom Zulassungsinhaber die Durchführung zulassungsbegleitender Monitoringstudien fordern, jüngst überwiegend für nicht-relevante Metaboliten (siehe Tüting et al., 2008). Diese werden meist in mehreren ausgewählten Gebieten der Bundesrepublik durchgeführt, die hinsichtlich des Versickerungspotenzials einen „realistic worst-case“ darstellen. Die Auswahlkriterien sind unter anderem ein flacher Grundwasserstand, versickerungsrelevante Bodeneigenschaften, Niederschlagshöhe oder Grundwasserneubildung sowie die nachgewiesene Anwendung des zu prüfenden Wirkstoffes bzw. ein hoher

Flächenanteil der Zielkultur der entsprechenden Pflanzenschutzmittel (Aden et al., 2002). Die Auswahl der Gebiete und Messstellen sowie der Studienplan werden vom BVL und den Bewertungsbehörden vor Beginn jeder Studie geprüft. Üblicherweise sind diese Studien mehrjährig angelegt und erfordern eine jährliche Vorlage von Zwischenberichten beim BVL.

Bewertung von Monitoringdaten - Maßnahmen

Unter Berücksichtigung aller vorliegenden Informationen zu Monitoringdaten überprüfen die Zulassungsbehörden, welche Ursachen für die Überschreitungen von Grenz- oder Richtwerten im Grundwasser am wahrscheinlichsten sind. Sofern erforderlich, wird die Zulassung entsprechend angepasst. Dies kann beispielsweise durch Änderung von Aufwandmenge und -zeitpunkt oder Anwendungsbeschränkungen hinsichtlich der Bodeneigenschaften erfolgen. Sofern Grundwassereinträge nicht auf sachgemäßen Umgang mit Pflanzenschutzmitteln, sondern auf die oben genannten Ursachen wie Punktquellen, Abwasser, Mülldeponien oder ähnliches zurückgehen, handelt es sich vielfach um Probleme mit der Einhaltung bestehender Bestimmungen. In der Praxis hat sich jedoch gezeigt, dass ein verantwortungsvoller und weitsichtiger Umgang mit Pflanzenschutzmitteln durch kontinuierliche Information, Aus- und Weiterbildung sowie durch Kooperationen zwischen Landwirtschaft, Behörden, Wasserversorgern und ggf. Pflanzenschutzmittelherstellern am besten zu erreichen ist.

Literatur:

Sanco (2003): Guidance Document on the Assessment of the Relevance of Metabolites in Groundwater Directorate E – Food Safety: plant health, animal health and welfare, E1 – Plant health, Sanco/221/2000 – rev.10, 25. Februar 2003

Michalski, B., B. Stein, L. Niemann, R. Pfeil, R. Fischer (2004): Beurteilung der Relevanz von Metaboliten im Grundwasser im Rahmen des nationalen Zulassungsverfahrens, Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd., 56 (3), S. 53-59

Schmidt, B., T. Neuffer, M. Häfner, F. Dechet, T. Küchler, B. Peters, H. Resseler, N. von Götz (2005):Evaluation of plant protection product findings in groundwater in Germany, Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd., 57 (11), S. 213-223, 2005

Tüting, W., K. Corsten, K. Kula (2008): Metaboliten von Pflanzenschutzmitteln im Grundwasser - II. Monitoringergebnisse, Poster 219, 56. Deutsche Pflanzenschutztagung (22.-25.09.2008)

Aden, K., R. Binner, R. Fischer, D. Gottschild, R. Kloskowski, K. Schinkel, B. Michalski (2002): Schutz des Grundwassers vor Pflanzenschutzmitteleinträgen: Leitlinie zur Aufklärung von Fun-den und zur Durchführung von zulassungsbegleitenden Monitoringstudien, Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd., 54 (5), S. 125-129

Dr. Joachim Dressel, BASF SE, Limburgerhof (joachim.dressel@basf.com)

Referent: H. Dr. Manfred Sengl

Thema: Analytik von PSM-Metaboliten

Kurzfassung des Vortrags auf der Fachtagung am 18./19. November 2008

Bereits seit vielen Jahren werden einzelne PSM-Metaboliten in Monitoring-programmen routinemäßig erfasst. Dies geschieht immer dann, wenn die Metaboliten mit der gleichen Analysenmethode wie andere PSM-Wirkstoffe ohne zusätzlichen Aufwand miterfasst werden. Der am häufigsten nachgewiesene Metabolit ist Desethylatrazin, das Dealkylierungsprodukt des 1991 in Deutschland verbotenen Atrazins. In den letzten Jahren nahm die Zahl der Nachweise von Desethylterbutylazin zu. Auch AMPA als Abbauprodukt des Breitbandherbizids Glyphosat wird in Grund- und Oberflächengewässern häufiger nachgewiesen.
Für einige polare PSM-Metaboliten - wie z.B. Hydroxytriazine – wurden spezielle Analysenverfahren entwickelt, aber in der Praxis selten angewandt.

Bis vor kurzem hatten die Umweltbehörden keine systematische Kenntnis über die PSM-Metaboliten, die in Lysimeter- oder Feldversickerungsstudien maximale Jahrensdurchschnittskonzentrationen von >10 µg/l bzw. >1 µg/l erreichten. Entsprechend waren für diese Verbindungen weder Standards noch publizierte Analysenverfahren verfügbar. Erst die Identifizierung von Desphenyl-Chloridazon („Metabolit B“) in Grundwässern in erhöhten Konzentrationen rückte die PSM-Metaboliten in den Mittelpunkt des Interesses.

Nach Mitteilung der zuständigen Zulassungsbehörde (Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit) liegen für 63 Wirkstoffe Lysimeter- und Feldversickerungsstudien vor. Für 5 Wirkstoffe wurden bei diesen Studien maximale Jahresdurchschnittskonzentrationen für Metaboliten in Konzentrationen > 10 µg/l, für 10 Wirkstoffe in Konzentrationen >1/l gefunden. Es liegen dabei 1 bis 8 verschiedene Metaboliten eines Wirkstoffs vor. Insgesamt sind derzeit 43 Einzelsubstanzen genannt, für die Analysenverfahren zur Umweltüberwachung vorgehalten werden müssten.
Zusätzlich wurde Dimethylsulfamid (DMSA) als ein Metabolit des Wirkstoffs Tolylfluanid als relevant erkannt, da bei der Trinkwasseraufbereitung mit Ozon aus DMSA ein Nitrosamin gebildet wird.

Während für die mengenmäßig relevanteren PSM-Metaboliten von den Herstellern der Wirkstoffe Analysenverfahren im Rahmen der Zulassung geliefert werden müssen, besteht diese Verpflichtung für „nicht relevante Metaboliten“ gemäß Pflanzenschutzmittelrecht nicht.
Um die Analytik etablieren zu können wurden den Umweltbehörden von den Herstellern auf Anfrage eine ganze Reihe von Referenzstandards zur Verfügung gestellt.

Da die meisten PSM-Metaboliten eine UV-Absorption aufweisen, schlagen ältere Methoden eine LC-UV-Messung nach Festphasenextraktion vor. Seit einigen Jahren hat sich der Einsatz der LC-MS/MS-Technik aufgrund der rasant gestiegenen Leistungsfähigkeit dieser Geräte durchgesetzt.
Da die PSM-Metaboliten fast ausschließlich polaren Charakter aufweisen (v.a. Carbonsäuren, Dicarbonsäuren, Sulfonsäuren) wird die Flüssigchromatographie gaschromatographischen Verfahren vorgezogen. Insbesondere Sulfonsäuren sind gaschromatographisch nur schwer erfassbar.

Leistungsfähige LC-MS/MS-Geräte sind in der Lage, ohne Anreicherung PSM-Metaboliten mit einer Bestimmungsgrenze von ca. 50 ng/l in wässrigen Proben nachzuweisen. Um störende Matrixeffekte zu erkennen ist die Anwendung isotopenmarkierten Standardsubstanzen wünschenswert. Derzeit sind aber nur für die Metaboliten Dimethylsulfamid und Desphenyl-Chloridazon entsprechende Standards verfügbar, so dass bei der Analytik der Mehrzahl der PSM-Metaboliten ein erhöhter Kalibrier- und Qualitätssicherungsaufwand erforderlich ist.

Im Vortrag wird auf Details der am LfU angewandten Methode sowie Ergebnisse der begleitenden Qualitätssicherung eingegangen.

Kontakt zum Autor:
Dr. Manfred Sengl
Bayerisches Landesamt für Umwelt
Referat 75 „Spezielle Analytik für Umweltüberwachung“
Kaulbachstr. 37
89539 München

Tel.: 089/2180-3309
mailto: manfred.sengl@lfu.bayern.de

Referent: H. Dr. Michael Gierig

Thema: Ergebnisse Grund- und Oberflächenwasser aus Bayern

Kurzfassung des Vortrags auf der Fachtagung am 18./19. November 2008

Im November 2006 wurde durch die Fachbehörden in Bayern und Baden-Württemberg erstmals das Abbauprodukt Desphenyl-Chloridazon des Rübenherbizids Chloridazon im Grundwasser nachgewiesen. Die hierbei gemessenen Konzentrationen lagen zum Teil erheblich über dem Trinkwassergrenzwert von 0,1 µg/l. Fast zeitgleich wurde bekannt, dass N,N-Dimethylsulfamid (DMSA), ein gleichfalls im Grundwasser nachgewiesener Metabolit des Fungizids Tolylfluanid, bei der Trinkwasseraufbereitung durch Ozonung das krebserzeugende N-Nitrosodimethylamin (NDMA) bilden kann. Bei einer Fachtagung des BVL wurde 2007 bekannt gegeben, dass außer bei Chloridazon und Tolylfluanid auch bei weiteren Wirkstoffen mit Metaboliten zu rechnen ist, die nach Lysimeteruntersuchungen im Rahmen der Zulassung im neu gebildeten Grundwasser in Konzentrationen bis über 10 µg/l auftreten können. Es handelte sich dabei um die in Tabelle 1 aufgeführten Wirkstoffe bzw. Metaboliten.

PSM-Wirkstoff	Wirkbereich	(Haupt-)Kultur	Metabolit
Chloridazon	Herbizid	Rüben	Desphenyl-Chloridazon Methyl-Desphenyl-Chloridazon
Tolylfluanid	Fungizid	Reben, Obst, Hopfen	Dimethylsulfamid (DMSA)
Chlorthalonil	Fungizid	Weizen, Kartoffeln	Chlorthalonilamidsulfonsäure (R 417888)
Dimethachlor	Herbizid	Raps	Dimethachlorsäure (CGA 50266) Dimethachlorsulfonsäure (CGA 354742)
Metazachlor	Herbizid	Raps	Metazachlorsäure (BH 479-4) Metazachlorsulfonsäure (BH 479-8)
S-Metolachlor	Herbizid	Mais	Metolachlorsäure (CGA 351916) Metolachlorsulfonsäure (CGA 380168)

Tabelle 1: PSM-Wirkstoffe, deren Metaboliten nach Lysimeterstudien im Grundwasser in Konzentrationen bis über 10 µg/l auftreten können

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse aller Untersuchungen zu diesen Metaboliten in den Jahren 2007 und 2008 zusammen gefasst. Dabei bestätigen sich im Wesentlichen die schon 2006 gefundenen hohen Belastungen der Chloridazonabbauprodukte Desphenyl-Chloridazon und Methyl-Desphenyl-Chloridazon. Bei den „neuen“ Metaboliten fallen insbesondere die jeweiligen Sulfonsäuren durch höhere Werte auf, wo-

bei bis auf den Metaboliten Metazachlorsulfonsäure nicht die Konzentrationen der Metaboliten von Chloridazon und Tolylfluanid erreicht werden.

Auffällig ist in diesem Zusammenhang, dass die Messstellenauswahl in den beiden Untersuchungsjahren unterschiedlich war. Während 2007 zu Beginn der Untersuchungen primär risikobasiert ausgewählt wurde, war 2008 eher eine flächendeckende Erfassung das Ziel.
Eine Erklärung für die auf Basis der vorhandenen Daten weitgehend flächendeckende Belastung vor allem mit den Chloridazon - Metaboliten steht noch aus.

Auch im Bereich der Fließgewässer bestätigten sich die bereits im Grundwasser vorhandenen Belastungsschwerpunkte in Bezug auf das Vorkommen einzelner Metaboliten.

Wirkstoff/Metabolit	**Anzahl untersuchter Messstellen**		**bis 0,1 µg/l (in %)**		**> 0,1 - 1,0 µg/l (in %)**		**> 1,0 µg/l In %**		**Maximalwert in µg/l**	
	2007	2008	2007	2008	2007	2008	2007	2008	2007	2008
Desphenyl-Chloridazon	162	121	37,7	51,2	44,4	37,2	17,9	11,6	12,0	8,0
Methyl-Desphenyl-Chloridazon	165	121	65,5	71,1	30,9	20,6	3,6	8,3	2,6	2,5
DMSA	121	121	87,6	87,6	8,3	9,9	4,1	2,5	3,0	2,2
Metazachlorsäure	49	121	93,9	92,6	6,1	7,4	0	0	0,6	0,8
Metazachlorsulfonsäure	48	121	64,6	75,2	25,0	14,9	10,4	9,9	3,5	3,6
Dimethachlorsäure	48	121	100	100	0	0	0	0	-	-
Dimethachlorsulfonsäure	48	121	93,8	93,4	6,2	6,6	0	0	0,3	0,3
Metolachlorsäure	48	121	97,9	100	2,1	0	0	0	0,6	-
Metolachlorsulfonsäure	48	121	87,5	80,2	12,5	19,8	0	0	0,84	0,8
Chlorthalonilamidsulfonsäure	48	121	95,8	94,2	4,2	5,8	0	0	0,13	0,14

Tabelle 2: Ergebnisse der Grundwasseruntersuchungen 2007 und 2008

Im Frühjahr 2008 wurde durch das BVL eine überarbeitete Liste mit weiteren 10 Wirkstoffen zur Verfügung gestellt, deren insgesamt 33 Metaboliten bei Lysimeterstudien in Konzentrationen von 1 bis 10 µg/l gefunden wurden.

15 der dabei neu genannten Metabolite wurden in Bayern in bislang 28 Fließgewässer- und 39 Grundwasserproben analysiert. Dabei ergaben sich bislang keine Hin-

weise auf weitere Metaboliten die in ähnlichen Konzentrationsbereichen lagen wie die bislang auffälligen. Ein weiterer Metabolit des Wirkstoffs Dimethachlor wurde jedoch in 15 der 39 untersuchten Grundwasserproben in Konzentrationen zwischen 0,1 und 0,7 µg/l gefunden.

Insgesamt wurden, wenn man die flächendeckende Orientierung der Untersuchungen von 2008 heranzieht, in rund 10 % der Grundwassermessstellen und in rund 14 % der Fließgewässermessstellen Desphenylchloridazon in Konzentrationen von mehr als 1,0 µg/l gefunden. Weitere Metaboliten (vor allem die Sulfonsäuremetaboliten von S-Metolachlor und Metazachlor) wurde in ca. 38 % der Fließgewässerproben und ca. 25 % der Grundwasserproben in Konzentrationen über 0,1 µg/l nachgewiesen.

Betroffen von den Funden sind bis auf den bereits genannten Dimethachlor-Metaboliten weitgehend nur die Metaboliten, die in Lysimeterstudien in Konzentrationen von mehr als 10 µg/l nachgewiesen wurden.

Referenten: Fr. Dr. Sandra Elß / Fr. Dr. Ursula Preiß

Thema: Ergebnisse Trinkwasser aus Bayern

Kurzfassung des Vortrags auf der Fachtagung am 18./19. November 2008

Das Bayerische Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit untersucht im Rahmen der amtlichen Überwachung Trinkwasserproben aus Bayern gemäß der Trinkwasserverordnung 2001.

Die Einsendung der Proben erfolgt durch die Gesundheitsämter, die in der Regel Trinkwasserproben risikoorientiert entnehmen. Daraus resultiert, dass im Jahresverlauf innerhalb einiger Landkreise eine größere Anzahl an Proben gezogen wird, während andere Kreisverwaltungsbehörden keine oder nur wenige Proben zur Untersuchung vorlegen. Dieser Umstand ist bei der Interpretation der Ergebnisse zu berücksichtigen, da in diesem Fall die erhaltenen Daten nicht repräsentativ für die Trinkwasserversorgung in Bayern sind. Nur im Rahmen von bestimmten Projekten oder Sonderuntersuchungsprogrammen werden gezielt Trinkwasserproben vom LGL bei den Gesundheitsämtern angefordert.

Neben der Beantwortung mikrobiologischer Fragestellungen oder den klassischen Untersuchungen werden Trinkwasserproben bei begründeten Sachlagen auch auf Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe analysiert. Die Untersuchungen hierbei umfassen bis zu 90 Wirkstoffe sowie bekannte Metabolite.

Triazine und ihre Metabolite

Das LGL hat 2007 im Auftrag der Gesundheitsämter ca. 300 Trinkwasserproben auf Pflanzenschutzmittel und bekannte Metabolite, insbesondere Abbauprodukte der Triazin-Herbizide, untersucht. Metabolite der Triazine sind im Sinne der TrinkwasserV 2001 sogenannte „relevante Metabolite“, d.h. für eine rechtliche Bewertung ihrer Rückstände ist der Grenzwert von 0,1 µg/l maßgeblich. Wie auch in den Jahren zuvor waren Atrazin mit 71 % und sein Abbauprodukt Desethylatrazin mit 78 % die am häufigsten nachgewiesenen Rückstände. Als weitere Vertreter der Triazine wurden Simazin und Terbuthylazin in 25 % bzw. 19 % der Proben detektiert, deren Abbauprodukte Desethylsimazin und Desethylterbuthylazin wurden hingegen in nahezu der doppelten Anzahl an Proben gefunden (45 % bzw. 38 %). Im Gegensatz zu den anderen Triazinen, deren Gehalte weit unter dem Grenzwert von

0,1 µg/l der TrinkwV lagen (höchster Wert: 0,04 µg/l), wurden für Atrazin bei 34 % der Proben (max. 0,37 µg/l) und für Desethylatrazin bei 52 % der Proben (max. 0,60 µg/l) Grenzwertüberschreitungen festgestellt.
Im laufenden Jahr hat das LGL ca. 200 Auftragsuntersuchungen auf Pflanzenschutzmittel durchgeführt. Im Vergleich mit der Situation 2007 hat sich bezüglich der Anzahl an Proben mit Atrazin- und Desethylatrazin-Befunden sowie den festgestellten Grenzwertüberschreitungen dieser Stoffe keine wesentliche Änderung ergeben.

Metabolit von Dichlobenil

Neben den bereits bekannten „Altlasten“ Atrazin und Desethylatrazin hat das LGL in den letzten Jahren immer wieder Spuren von 2,6-Dichlorbenzamid entdeckt. 2,6-Dichlorbenzamid ist das Hauptabbauprodukt des zur Ampferbekämpfung eingesetzten Pflanzenschutzmittelwirkstoffs Dichlobenil, dessen Zulassung im August 2004 widerrufen wurde. 2,6-Dichlorbenzamid ist mittlerweile als „nicht relevanter Metabolit“ eingestuft und unterliegt somit nicht der Höchstmengenregelung der TrinkwasserV 2001.
In einem 2005 und 2006 bayernweit durchgeführten Sonderuntersuchungsprogramm zeigte sich, dass die meisten positiven Befunde aus öffentlichen Wasserversorgungsanlagen aus dem Allgäu (hauptsächlich Ostallgäu und Unterallgäu) stammten. 2,6-Dichlorbenzamid wurde in 23 % der Proben nachgewiesen mit einem Maximalwert von 1,10 µg/l. Der Wirkstoff selbst wurde dabei in keiner der untersuchten Proben gefunden. In den Jahren 2007 und 2008 wurden in 15 % (max. 0,46 µg/l) bzw. 11 % (max. 0,56 µg/l) der Proben Dichlorbenzamid nachgewiesen. Es handelt sich hier jedoch um Proben, die von einzelnen Gesundheitsämtern vorgelegt wurden und somit nicht repräsentativ für den Rückstandsgehalt an 2,6-Dichlorbenzamid in Bayern sind.

Metabolite von Chloridazon und Tolylfluanid

Im Winter 2006/2007 wurde bekannt, dass in bayerischem Grundwasser mitunter höhere Konzentrationen von Desphenylchloridazon sowie geringere Gehalte von Desphenylchloridazon-methyl, zweier Metabolite des Rübenherbizids Chloridazon, gefunden wurden. Fast zeitgleich wurden erste Befunde von N,N-Dimethylsulfamid (DMS) in Wasser vorgestellt. Aus diesem Metabolit des Fungizids Tolylfluanid kann

bei der Trinkwasseraufbereitung durch Ozonung das krebserzeugende N-Nitrosodimethylamin (NDMA) entstehen. Auf Grund dieser Informationen veranlasste das LGL ein bayernweites Sonderuntersuchungsprogramm, um Erkenntnis über eine mögliche Belastung des Trinkwassers durch die genannten. Metaboliten zu gewinnen. In knapp 50 % der Proben wurden die beiden Chloridazon-Metaboliten nachgewiesen. In 35 % aller Proben lagen die Gehalte über dem Wert von 0,1 µg/l (max. 5,9 µg/l bzw. 1,5 µg/l). Der Wirkstoff selbst wurde nur in ca. 5 % der Proben mit Konzentrationen bis maximal 0.03 µg/l gefunden. DMS wurde in 7 % der Proben detektiert. Die höchste Konzentration lag bei 1,1 µg/l. Alle bekannten Trinkwasserversorgungen in Bayern, bei denen während der Aufbereitung das Wasser ozoniert wird, wurden auf Rückstände an DMS und NDMA überprüft. NDMA wurde in keiner der Trinkwasserproben nachgewiesen.

Weitere Metabolite

Vom Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) wurde zwischenzeitlich mitgeteilt, dass bei weiteren Wirkstoffen mit Spuren von Metaboliten im Grundwasser und damit möglicherweise auch im Trinkwasser zu rechnen ist.

Das LGL integriert die in Frage kommenden Stoffe kurzfristig in die bestehenden Analysenmethoden, wobei die nötigen Referenzsubstanzen dankenswerterweise von den Pflanzenschutzmittel-Herstellern zur Verfügung gestellt werden. Derzeit können insgesamt 27 Metabolite von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen analysiert werden. Neben den bekannten Metaboliten von Chloridazon oder Tolylfluanid werden Metabolite von den Wirkstoffen Chlorthalonil, Dimethachlor, Dimethenamid-P, Dimoxystrobin, Flufenacet, Metalaxyl-M, Metazachlor, S-Metolachlor, Quinmerac, Topramezone, Trifloxystrobin und Tritosulfuron erfasst. Alle diese Stoffe sind wie die Abbauprodukte von Dichlobenil, Chloridazon und Tolylfluanid als „nicht relevante Metabolite“ eingestuft und entziehen sich einer rechtlichen Bewertung nach der TrinkwasserV.

Bei den ersten orientierenden Untersuchungen von Trinkwasser fand das LGL in einigen Fällen Metabolite von Metazachlor und S-Metolachlor. Neu genannte Metabolite der anderen Wirkstoffe wurden bislang nicht bzw. nur in geringen Spuren nachgewiesen.

Dr. Sandra Elß[1], Dr. Ursula Preiß[2]
Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit
[1] Eggenreuther Weg 43, 91058 Erlangen, sandra.elss@lgl.bayern.de
[2] Veterinärstr. 2, 85764 Oberschleißheim, ursula.preiss@lgl.bayern.de

Referent: H. Burkhard Schneider

Thema: Ergebnisse Grundwasser aus Baden-Württemberg

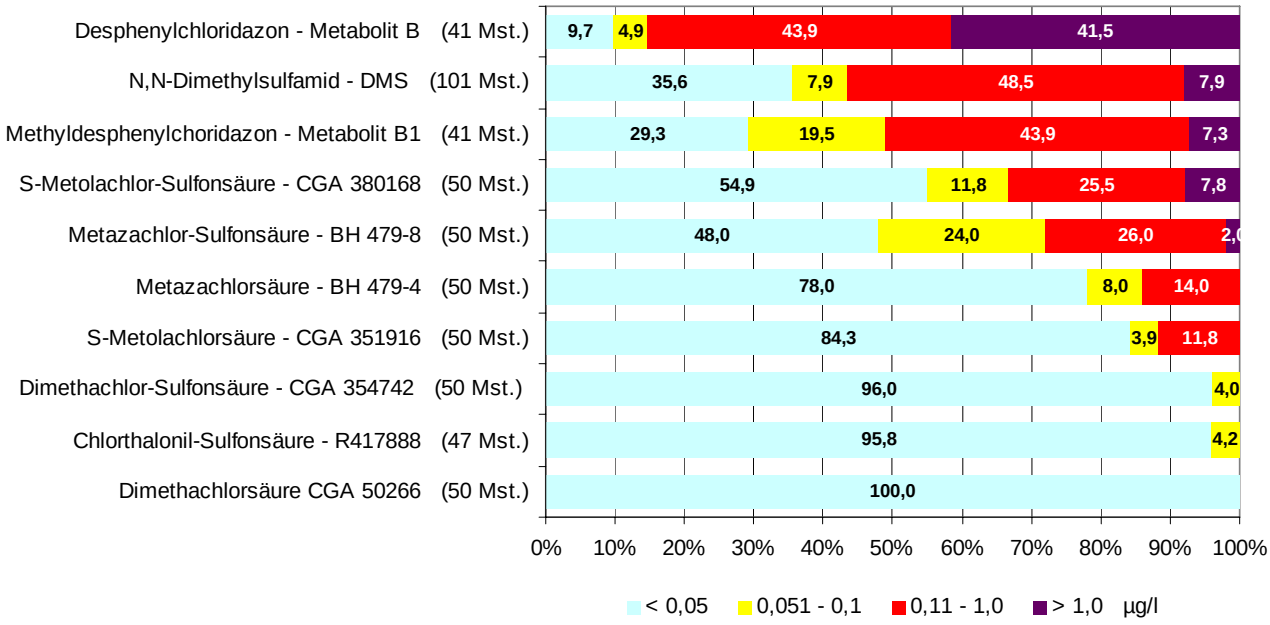
Kurzfassung des Vortrags auf der Fachtagung am 18./19. November 2008

Ende 2006 wurden von Wasserversorgern Funde von Metaboliten der Wirkstoffe Chloridazon und wenig später von Tolylfluanid gemeldet. Die Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW) hat darauf hin im Dezember 2006 und Januar 2007 41 Messstellen in den Rübenanbaugebieten und 101 Messstellen in Obst- und Weinbaugebieten untersucht. Die beiden Metaboliten von Chloridazon und N,N-Dimethylsulfamid (DMS) wurden dabei an vielen Messstellen in Konzentrationen über 1 µg/l festgestellt.
In den folgenden Gesprächen mit dem Hersteller von Chloridazon konnte eine freiwillige Vereinbarung abgeschlossen werden, die vorsieht, „künftig aus Vorsorgegründen in sensiblen und für die Trinkwassergewinnung bedeutsamen Gebieten Chloridazon nicht mehr anzuwenden. Bei Tolylfluanid hat das Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) das Ruhen der Zulassung angeordnet. In Baden-Württemberg wurde der Einsatz in Wasserschutzgebieten ferner ab 1.4.2007 in der SchALVO verboten.

Im Frühjahr 2007 hat das BVL 7 Metaboliten von 4 Wirkstoffen genannt, die in den Lysimeterstudien im Rahmen der Zulassung in Konzentrationen über 10 µ/l aufgetreten sind.

Die LUBW hat 110 Messstellen in den Kulturen Raps, Mais, Weizen und Kartoffeln ausgesucht, in denen diese Wirkstoffe angewendet werden. Die 2007 durchgeführte Untersuchung zeigte bei den Metaboliten von Chlorthalonil und Dimethachlor keine Werte über 0,1 µg/l. Bei den Metaboliten von Metazachlor und S-Metolachlor wurden Werte zwischen 0,1µg/l und 1 µg/l gemessen. Bei den Sulfonsäuremetaboliten der beiden Wirkstoffe wurde an wenigen Messstellen der Wert von 1 µg/l überschritten.

Insgesamt gesehen liegt das Belastungsniveau, wie auch aus der Abb. zu sehen ist, deutlich niedriger als bei den Metaboliten von Chloridazon und Tolylfluanid.



Auch bei diesen Metaboliten finden Gespräche mit den Herstellern statt und eine gemeinsame Fundaufklärung bei den höher belasteten Messstellen wurde durchgeführt.

Im Mai 2008 hat das BVL weitere 33 Metaboliten übermittelt, die in Lysimeterstudien Konzentrationen zwischen 1 und 10µg/l aufwiesen. Die Herstellerfirmen haben für 19 Metaboliten die entsprechenden Referenzsubstanzen zur Verfügung gestellt.

In Baden-Württemberg wurde Anfang Oktober eine Beprobung von 241 Messstellen durchgeführt, die derzeit parallel in 3 verschiedenen Laboren auf die 29 Metaboliten, für die Referenzsubstanzen vorliegen, untersucht werden.

Referent: H. Priv.-Doz. Dr. Hermann Dieter

Thema: Toxikologische Bewertung von relevanten und nicht relevanten PSM-Metaboliten im Grund- und Trinkwasser

Kurzfassung des Vortrags auf der Fachtagung am 18./19. November 2008

Die Wirkstoffe landwirtschaftlicher Pflanzenschutzmittel (PSM) einschließlich ihrer Abbauprodukte durchlaufen in Deutschland auf Basis des EU-Stoffrechtes ein anspruchsvolles Zulassungsverfahren **[1]**. Abbauprodukte, die eine nennenswerte pestizide, ökotoxische oder gesundheitlich relevante Restwirksamkeit besitzen, werden als „relevante Metaboliten“ bezeichnet und unterliegen im Grund- und Trinkwasser sowie die Wirkstoffe selbst dem PSMBP-Grenzwert der Trinkwasserverordnung von 0,1 µg/l (TrinkwV 2001, Anlage 2/I, Nr. 10). Er hat die regulatorische Funktion eines Vorsorgewertes.

Abbauprodukte von Wirkstoffen aus PSM, die gemäß [1] ein pestizides, ökotoxisches oder humantoxisches (Rest)wirkpotenzial nicht mehr besitzen, werden dementsprechend nicht als relevant bewertet. Dennoch haben diese „nicht relevanten Metaboliten“ (nrM) oft eine hohe Affinität zur aquatischen Umwelt, sind dort hoch beweglich und oft auch persistent. Aus trinkwasserhygienischer Sicht sind sie **trinkwasserrelevant**, weil sie, ebenso wie zahlreiche hydrophile/polare Umweltkontaminanten anderer Herkunft, die naturnahe Trinkwasseraufbereitung überwinden und dann als „relevante Kontaminanten“ (relKont) bis in naturnah aufbereitetes Trinkwasser vordringen können.

Mit der erwarteten Klimaänderung wird immer mehr Trinkwasser auch kreisläufig genutzt werden. Die dauerhafte Anwesenheit von relKont aus der Landwirtschaft im Wasserkreislauf (und von relKont anderer Herkunft) würde langfristig die Qualität des Trinkwassers aufs Spiel setzen und wäre trinkwasserhygienisch ebenso unerwünscht wie beispielsweise die dauerhafte Anwesenheit von Arzneimittelresten.

Bei der oxidativen Trinkwasseraufbereitung können landwirtschaftliche relKont zudem – ebenso wie relKont anderer Herkunft - zum reaktiven Ausgangspunkt toxikologisch relevanter Transformationsprodukte werden. Ende 2006 überraschte beispielsweise das Karlsruher Technologiezentrum Wasser hinsichtlich des bis kurz zuvor unbekannten und wegen seiner stoffinhärenten Eigenschaften als nrM des

Wirkstoffs Tolylfluanid zu bewertenden Dimethylsulfamid (DMS) mit dem Nachweis, dass bei der Ozonung eines mit Spuren von DMS kontaminierten Rohwassers unter bestimmten Umständen das stark gentoxische und wahrscheinlich humankarzinogene N-Nitroso-Dimethylamin entsteht.

Dennoch enthält die TrinkwV 2001 nur für wenige potenzielle relKont des Trinkwassers einen Grenzwert und keinen einzigen für nrM (landwirtschaftliche relKont).

Aus § 6(3) TrinkwV 2001 („Minimierungsgebot“) bietet allerdings die Möglichkeit, Unsicherheiten und Risiken, mit denen plausibel zu rechnen ist, die aber vorerst nicht quantifizierbar sind, vorsorglich zu vermeiden.

Zum Schutz des Trinkwassers auch vor trinkwasserrelevanten (gut wasserlöslichen und persistenten) Spurenstoffen jedweder Herkunft empfehlen das UBA und die Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit (TWK), auch solche Abbauprodukte von PSM-Wirkstoffen, die lediglich trinkwasserrelevant sind, dem Trinkwasser fern zu halten und/oder ihr Vordringen in ein als Rohwasser zur Trinkwassergewinnung genutztes oder vorgehaltenes Grundwasser auf das landwirtschaftlich (funktional) unvermeidbare Maß zu begrenzen. Aus Sicht der TWK wäre insofern der PSMBP-Grenzwert der TrinkwV 2001 sogar auch auf die Gruppe der nrM anzuwenden **[2]**.

Dagegen schlägt das UBA in seiner Empfehlung **[3]** „nach Anhörung der Trinkwasserkommission“ (*online* seit 4. April d. J.) vor, hierfür als ersten Bewertungsmaßstab nicht den PSMBP-Grenzwert der TrinkwV 2001 zu verwenden, sondern zwei unterschiedlich höhere gesundheitliche Orientierungswerte. Auch sie haben die regulatorische Funktion eines Vorsorgewertes. Je nach toxikologischer Bewertbarkeit a oder b des fraglichen nrM lautet er GOW_a = 1 µg/l oder GOW_b = 3 µg/l.

Beide Werte stammen aus der Empfehlung des UBA **[4]** vom März 2003 zur „Bewertung der Anwesenheit nicht oder nur teilbewertbarer Stoffe im Trinkwasser aus gesundheitlicher Sicht“. Sie sind vorerst (vorbehaltlich einer Änderung der Rechtslage) dauerhaft als Höchstwerte für einen (oder Summen von) nrM lebenslang hinnehmbar und namentlich unter Anrechnung verbleibender Datenlücken gesundheitlich in jeder Hinsicht sicher. Ein Trinkwasser, in dem der GOW_a resp. GOW_b eingehalten oder unterschritten ist, wäre auch zuverlässig vor toxikologisch relevanten Konzentrationen möglicher Transformationsprodukte von nrM aus der oxidativen Trinkwasseraufbereitung geschützt.

Sollte der jeweils zutreffende GOW vorübergehend nicht einzuhalten sein, empfiehlt das UBA für alle Stoffe während des Zeitraums seiner Nichteinhaltung die Einhaltung eines erhöhten Vorsorge-Maßnahmewertes von VMW = 10 µg/l. Je nach Höhe des Messwertes ist einer der vorgenannten Werte als erster Maßstab zur Entscheidung über mögliche Management-Maßnahmen heranzuziehen.

Beispiele für substanzspezifische Werte finden sich in den **Tabellen 1-3**. Die Toxikologen der Abteilung „Hygiene des Trink- und Badebeckenwassers“ des UBA stehen zur Begründung und Festlegung weiterer Werte in Abstimmung mit dem BfR gerne beratend zur Verfügung.

Primär richtet sich diese neue „nrM-Empfehlung“ des UBA an die regionalen Gesundheitsämter und Wasserversorgungsunternehmen. Ihnen schlägt das UBA vor, freiwillige Kooperationen mit weiteren staatlichen Ämtern, den PSM-Herstellern und den Landwirten mit dem Ziel auf den Weg zu bringen, auch die Verfrachtung nicht relevanter Abbauprodukte von PSM-Wirkstoffen ins Trinkwasser proaktiv auf das funktional und technisch unvermeidliche Maß zu begrenzen. Die Ausweisung neuer Trinkwasserschutzgebiete ist hierfür das wirksamste Rechtsinstrument.

Das UBA betont ausdrücklich, dass die Wasserversorger Deutschlands durchweg reine bis sehr reine Trinkwässer an die Verbraucher abgeben. Dennoch will das UBA mit der neuen Empfehlung bereits jetzt dem langfristigen Verbleib trinkwasserrelevanter Stoffe im Trinkwasser und der Möglichkeit des Entstehens toxikologisch relevanter Transformationsprodukte während der oxidativen Trinkwasseraufbereitung zuvorkommen. Es geht damit weit über das Stoffrecht der EU hinaus.

Selbst wenn ein Wasser hier und da wenige µg eines oder mehrerer nrM enthalten sollte, bleibt es doch überall uneingeschränkt genusstauglich und gesundheitlich einwandfrei. In fallweise gesondert zu beurteilenden Fällen kann es aber angezeigt sein, ein solches Wasser, das zwar oxidativ mit Ozon, danach jedoch nicht weiter aufbereitet wurde, auf die toxikologisch relevante Konzentrationen von Transformationsprodukten aus nrM zu untersuchen.

Tabelle 1:

Trinkwasserhygienische Bewertung der nicht relevanten Metaboliten von **Carbentrazon, Chlortoluron** und **Quinmerac**

Kurzbezeichnung des Metaboliten	**Aus Wirkstoff**	**UBA-Empfehlung (a) vom 04.04.08 (b) vom März 03**		**Ergänzende Begründungshinweise**
		GOW	Begründung	
M 2	Carfentrazon-ethyl	**1,0 (a)**	✓ **Nur subakute Studie vorh**. ✓ Keine besonderen toxischen Potenziale zu vermuten	--
M 3		**3,0 (a)**	✓ **Subchron.-Studie vorh**. ✓ Keine besonderen toxischen Potenziale zu vermuten ✓ SAB wie Wirkstoff	--
CGA 16339 (Desmethylchlortoluron)	Chlortoluron	**0,3 (b)**	✓ CGA ist nicht gentoxisch	**BfR**: Die toxikologische Relevanz von CGA 16339 kann noch nicht abschließend beurteilt werden
BH 518-2	Quinmerac	**0,1 (b)**		**BfR[1)] und RMS:** Gentoxizität nicht abschließend geklärt
DMS (Dimethylsulfamid)	Tolylfluanid	**1,0 (a)**	✓ **Nur subakute Studie vorh**. ✓ Keine besonderen toxischen Potenziale zu vermuten	**--**
BAM	Dichlobenil	**3,0 (b)**	✓ **Chron. Und weitere Studien Studie vorh.**	

1) BfR = Bundesinstitut für Risikobewertung

Tabelle 2:

Trinkwasserhygienische Bewertung der nicht relevanten Metaboliten von **Chloridazon** und **Chlorthalonil**

Kurzbezeichnung des Metaboliten	**aus Wirkstoff**	**UBA-Empfehlung (a) vom 04.04.08 (b) vom März 03**		**Ergänzende Begründungshinweise**
		GOW [µg/l]	Begründung	
Metabolit B	Chloridazon	**3,0 (a)**	✓ **Subchr.-Studie vorh.** ✓ Keine besonderen toxischen Potenziale zu vermuten ✓ SAB wie Wirkstoff	--
Metabolit B 1				--
M 5 (611965) und M 12 (417888)	Chlorthalonil			--
M 4, M 7, M 8, M 13			--	**RMS[2]:** M 4, M 7, M 8 und M 13 sind wie M 5 und M 12 zu bewerten

2) RMS = Berichterstattender Mitgliedsstaat (der EU)

Tabelle 3:

Trinkwasserhygienische Bewertung der nicht relevanten Metaboliten von **S-Metolachlor**

Kurzbezeichnung des Metaboliten	**Aus Wirkstoff**	**UBA-Empfehlung (a) vom 04.04.08 (b) vom März 03**		**Ergänzende Begründungshinweise**
		GOW	Begründung	
CGA 380168, CGA 368208, CGA 357704, CGA 50720, CGA 50267, CGA 37735, NOA 413173	S-Metolachlor	**1,0 (0,3?) (b)**	✓ **Nur akute Studien vorhanden** ✓ Nicht gentoxisch	Behelfsweise Bewertung per SAB[3] (Fehlen toxophorer Gruppen und Strukturverwandtschaft mit Wirkstoff und CGA 351916)
CGA 351916		**3,0 (a)**	**Chron. und weitere Studien Studie vorh.**	

3) SAB = Struktur-/Aktivitätsbeziehungen

Zitate:

[1] Michalski B, Stein B, Niemann L, Pfeil R und Fischer R (2004): Beurteilung der Relevanz von Metaboliten im Grundwasser im Rahmen des nationalen Zulassungsverfahrens für Pflanzenschutzmittel. Nachrichtenblatt Deut. Pflanzenschutzd 56 (3): 53-59

[2] Zur regulatorischen Bewertung von pflanzenschutzrechtlich nicht als relevant bewerteten Metaboliten im Rohwasser für die Trinkwassergewinnung und im Trinkwasser. *Stellungnahme der Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit* http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/downloads/metaboliten.pdf *und Mitteilung des Umweltbundesamtes* (2007) *in* Bundesgesundheitsbl-Gesundheitsforsch-Gesundheitsschutz 50:521-523

[3] Trinkwasserhygienische Bewertung stoffrechtlich nicht relevanter Metaboliten von Wirkstoffen aus Pflanzenschutzmitteln im Trinkwasser. *Empfehlung des Umweltbundesamtes vom 04.04.08 nach Anhörung der Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit* http://resources.metapress.com/pdf-preview.axd?code=21n1042mv8327820&size=largest *und* Bundesgesundheitsbl-Gesundheitsforsch-Gesundheitsschutz 51:797-801

[4] Bewertung der Anwesenheit teil- oder nicht bewertbarer Stoffe im Trinkwasser aus gesundheitlicher Sicht. *Empfehlung des Umweltbundesamtes nach Anhörung der Trinkwasserkommission,* Bundesgesundheitsbl–Gesundheitsforsch-Gesundheitsschutz 2003 46:249-251; http://www.springerlink.com/content/hxtkv8w405t2gqp8/fulltext.pdf

Hermann H. **Dieter**
Leiter des Fachgebietes II 3.6 „Toxikologie des Trink- und Badebeckenwassers“
am *Dienstort Berlin-Dahlem* des Umweltbundesamtes
Umweltbundesamt / www.umweltbundesamt.de/
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
hermann.dieter@uba.de

Referent: H. Prof. Dr. Heinz-Jürgen Brauch

Thema: Möglichkeiten und Grenzen der Entfernung von PSM-Metaboliten durch Aufbereitungsverfahren

Kurzfassung des Vortrags auf der Fachtagung am 18./19. November 2008

Ausgelöst durch Befunde von Desphenyl-Chloridazon (Metabolit von Chloridazon) und N,N-Dimethylsulfamid (DMS (Metabolit von Tolylfluanid)) in Grund- und Oberflächengewässern, die zur Trinkwassergewinnung herangezogen werden, wurden Wasserversorgungsunternehmen (WVU) mit der Problemstellung konfrontiert, ob und mit welchen Verfahren sich PSM-Metaboliten aus dem Rohwasser entfernen lassen.

In der gültigen Trinkwasserverordnung (TrinkwV 2001) wird ein Grenzwert von 0,1 µg/L für PSM-Wirkstoffe und relevante Metaboliten vorgegeben, der im Trinkwasser einzuhalten ist. Für nicht relevante PSM-Metaboliten, die nachweislich weder pestizide noch toxikologisch oder ökotoxikologisch kritische Eigenschaften aufweisen, gilt dieser Grenzwert per se nicht, auch wenn das Minimierungsgebot grundsätzlich zu beachten ist. Bei den bereits seit langen bekannten Metaboliten Desethylatrazin, Desethylsimazin und Desethylterbutylazin handelt es sich um relevante Metabolite (hier gilt der Grenzwert von 0,1 µg/L), während bei 2,6-Dichlorbenzamid und AMPA sowie den verschiedenen in den Jahren 2007 und 2008 vom Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) veröffentlichten Stofflisten nach derzeitiger Bewertung von nicht relevanten Metaboliten ausgegangen wird. Abweichend davon hat das Bundesland Baden-Württemberg den Metaboliten N,N-Dimethylsulfamid (DMS) als relevant eingestuft, so dass im Trinkwasser der PSM-Grenzwert von 0,1 µg/L einzuhalten ist. Darauf hin mussten viele WVU in Baden-Württemberg eine Ausnahmegenehmigung zur vorübergehenden Duldung von gesundheitlich unbedenklichen Stoffen im Trinkwasser beantragen, die ihnen kurzfristig auch erteilt wurde. Eine Ausnahmegenehmigung gemäß § 9 TrinkwV 2001 ist aber auf maximal 3 x 3 Jahre befristet.

Da über Ausnahmegenehmigungen grundsätzlich die Verbraucher zu informieren sind, kann dies zu einer Verunsicherung der Bürger und zu mangelndem Vertrauen in das Lebensmittel Trinkwasser führen. Zudem ist nicht auszuschließen, dass durch öffentlichen und politischen Druck die betroffenen WVU sich gezwungen sehen, ihre Aufbereitungsanlagen zu ertüchtigen. Grundsätzlicher Konsens in der deutschen Wasserversorgung ist aber die „Philosophie“, den Eintrag von anthropogenen organischen Stoffen und somit auch von Pflanzenschutzmitteln und deren Metaboliten in die Gewässer zu vermeiden, oder soweit wie möglich zu minimieren. Daher kommt dem Vorsorgegrundsatz und dem Minimierungsgebot auch bezüglich der PSM-Metaboliten eine große Bedeutung zu.

Bereits vor einigen Jahren wurde am Technologiezentrum Wasser (TZW) ein Bewertungskonzept für anthropogene organische Spurenstoffe entwickelt, welches erlaubt, anhand von spezifischen Laboruntersuchungen die Entfernbarkeit organischer Spurenstoffe bei der Trinkwasseraufbereitung zu simulieren und abzuschätzen. Dabei werden vor allem die Stoffeigenschaften, die mit technischen Verfahren korrelieren, untersucht:

- mikrobielle Abbaubarkeit (Untergrundpassage wie z. B. Uferfiltration bzw. Langsamsandfiltration)
- chemische Oxidierbarkeit (Ozonung, weitere Oxidationsverfahren)
- Adsorbierbarkeit an Aktivkohle (Aktivkohlefiltration)
- Entfernbarkeit durch Membranverfahren (Nanofiltration)

In einem zweiten Schritt werden in Zusammenarbeit mit WVU systematische Untersuchungen vor Ort durchgeführt, um die Laborbefunde zu verifizieren und praxisnahe Messdaten zu erhalten.

Am Beispiel des PSM-Metaboliten N,N-Dimethylsulfamid wird die Vorgehensweise erläutert. DMS wird bei einem aerob betriebenen Testfilter mikrobiell nicht abgebaut. Entsprechende Untersuchungen im Grundwasser und an ausgewählten Uferfiltratstrecken am Niederrhein zeigen ebenfalls keinen Rückgang der DMS-Konzentrationen. Bei den häufig in der Trinkwasseraufbereitung angewandten Ver-

fahren der Oxidation und Desinfektion wird DMS lediglich mit Ozon, was zur Bildung von NDMA (N-Nitrosodimethylamin), einer genotoxischen Substanz, führen kann, und mit Chlor zu bislang unbekannten Desinfektionsnebenprodukten umgesetzt.

Die Aktivkohlefiltration stellt in der Trinkwasseraufbereitung eine sehr wirksame Barriere zur Entfernung von natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffen und zunehmend auch zur Elimination von anthropogenen organischen Spurenstoffen dar. Mit Hilfe des sog. „Kleinfiltertests“ werden unter standardisierten Bedingungen im Labor Durchbruchskurven der zu untersuchenden organischen Spurenstoffe erhalten, die eine Abschätzung der Entfernbarkeit in Großfilteranlagen erlauben. DMS ist praktisch nicht an Aktivkohle adsorbierbar, während zum Beispiel PSM-Wirkstoffe wie Tolylfluanid, Isoproturon, Bentazon, Metazachlor etc. gut bis sehr gut an Aktivkohle adsorbiert werden können. Auch die beiden Metaboliten von Chloridazon Desphenyl-Chloridazon und Metyldesphenyl-Chloridazon lassen sich noch ausreichend durch Aktivkohlefiltration zurückhalten. Wie neuere Untersuchungen zeigen, sind die kürzlich bekannten Metaboliten von Metolachlor bzw. Metazachlor grundsätzlich schlechter an Aktivkohle adsorbierbar als die entsprechenden Ausgangswirkstoffe. Dies ist vor allem auf die polarere Struktur der Metaboliten (Carbonsäure- bzw. Sulfonsäurederivate) zurückzuführen.

Auch erste Untersuchungen zum Verhalten von DMS bei der Nanofiltration ergaben, dass das vergleichsweise kleine Molekül DMS nicht vollständig zurückgehalten wird. Allerdings stellt DMS einen Sonderfall dar, da die anderen bislang bekannten PSM-Metaboliten sich bezüglich der chemischen Struktur nur wenig von den Ausgangswirkstoffen unterscheiden.

Nach den ersten Untersuchungen zur Entfernbarkeit von PSM-Metaboliten ist festzuhalten, dass grundsätzlich aus technischer Sicht der Einsatz von Aktivkohle zielführend ist, wenn PSM-Metabolite zu entfernen sind. Allerdings gilt auch hier der Grundsatz: Vermeidung vor Entfernung, d. h. der Eintrag von PSM-Metaboliten in die Gewässer ist zu vermeiden oder soweit wie möglich zu minimieren, um bei der Trink-

wassergewinnung auf möglichst naturbelassene Rohwasserressourcen zurückgreifen zu können.

Prof. Dr. Heinz-Jürgen Brauch, Dr. Brigitte Haist-Gulde und Dr. Günther Baldauf
DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW), Karlsruhe
E-Mail: brauch@tzw.de, website: www.tzw.de

Referent: Fr. Prof. Dr. Christiane Höller

Konsequenzen für die Trinkwasserversorgung in Bayern

Kurzfassung des Vortrags auf der Fachtagung am 18./19. November 2008

Pflanzenschutzmittel und ihre Abbauprodukte sollten als anthropogene Verunreinigungsstoffe nicht im Trinkwasser enthalten sein. Aufgrund der geologischen Situation, aber auch wegen der landwirtschaftlich intensiven Nutzung der Flächen, die in einem Wassereinzugsgebiet liegen, lässt sich das nicht immer vermeiden. Die Wasserversorger sind gehalten, bei Auftreten dieser Stoffe Gegenmaßnahmen zu ergreifen. Da dies jedoch nicht immer zeitnah möglich ist, sieht die Trinkwasserverordnung (TrinkwV 2001) die Möglichkeit vor, befristet die Abweichung von einer Grenzwertüberschreitung zuzulassen. Dies betrifft alle Pflanzenschutzmittel und deren relevante Metaboliten, die nicht-relevanten Metaboliten fallen unter das Minimierungsgebot des § 6 Abs. 3 TrinkwV 2001. Die Einstufung einzelner Metabolite hinsichtlich ihrer Relevanz hat sich im Laufe der Jahre verändert, so dass die Gesundheitsverwaltung ihr Vorgehen modifizieren musste. Dies hatte Auswirkungen auf die Zahl der ausgesprochenen Ausnahmegenehmigungen und damit auch auf die Dringlichkeit durchzuführender Maßnahmen bei den Wasserversorgungsunternehmen. Bei 2,6-Dichlorbenzamid, dem Metaboliten von Dichlobenil, wurde dies besonders deutlich, weil im Allgäu zahlreiche 1. Ausnahmegenehmigungen ausgesprochen waren, die zum Zeitpunkt der anderen Einstufung hätten verlängert werden müssen. Durch die Einstufung als nicht-relevanter Metabolit wurde einigen WVA der zwangsweise Einbau von Aufbereitungsverfahren erspart, auch wenn im Rahmen der Minimierung natürlich darauf hingewirkt werden sollte, diesen Metaboliten aus dem Trinkwasser zu entfernen.

Referent: Fr. Dr. Claudia Castell-Exner

Thema: Bewertung des Vorkommens von PSM-Metaboliten aus Sicht des DVGW

Kurzfassung des Vortrags auf der Fachtagung am 18./19. November 2008

Anlass

Derzeit sind rund 230 Pflanzenschutzmittelwirkstoffe in 850 Handelsprodukten zugelassen. Bestimmte Pflanzenschutzmittel bzw. deren Abbauprodukte sind schwer abbaubar (persistent) und reichern sich in der Umwelt an.

Nach einer aktuellen DVGW-TZW-Studie[1] fanden 38 % der deutschen Trinkwasserversorger Pflanzenschutzmittel oder deren Metabolite in den Grund- und Oberflächengewässern der Einzugsgebiete ihrer Gewinnungsanlagen. Erstaunlich hoch ist der Anteil der Funde von bereits nicht mehr zugelassenen Pestiziden zu werten. Dieser Fakt verdeutlicht einmal mehr die Langfristigkeit der Auswirkungen von anthropogenen Einträgen in die Umwelt und unterstreicht die Richtigkeit das Vorsorgeprinzip konsequent anzuwenden. Ein Blick auf die TOP-10-Liste der Positivbefunde in den Oberflächengewässern dieser Studie weist Metabolite wie Desethylatrazin, AMPA, 2,6-Dichlorbenzamid und Desethylterbuthylazin in durchschnittlichen Maximalkonzentrationen (Median) um 0,1 µg/l und höher aus. Zu den Metaboliten die im Grundwasser gefunden werden, zählen Desethyatrazin, 2,6-Dichlorbenzamid, Desisopropylatrazin und Desethylterbuthylazin – ebenfalls in Konzentrationen um 0,1 µg/l.

Am Beispiel von Tolyfluanid wurde anlässlich der Untersuchungen im letzten Jahr deutlich, dass im Rahmen der Wasseraufbereitung mit Ozon als Reaktions- und Transformationsprodukt NDMA (N-Nitrosodimethylamin) gebildet werden kann. NDMA verfügt über eine kanzerogene Wirkung.

Neben diesen neuen Erkenntnissen ist derzeit insbes. die Bewertung der Metabolite hinsichtlich ihrer Relevanz im Fokus der Diskussionen. Anhand der Bewertung der Metabolite von Chloridazon und Tolylfluanid wird deutlich, wie unterschiedlich allein die Gesundheitsbehörden der Länder mit dieser Einstufung umgehen. So stuft Baden-Württemberg den Tolylfluanid-Metaboliten DMS als relevant und den Chloridazon-

[1] Sturm, S. Kiefer, J., Eichhorn, E. (2007): Befunde von Pflanzenschutzmitteln in Grund- und Oberflächengewässern und deren Eintragspfade. Bedeutung für die Wasserwirtschaft und das Zulassungsverfahren; TZW (Hrsg.): Pflanzenschutzmittel in Böden, Grund- und Oberflächenwasser-Vorkommen, Abbau und Zulassung. (31), 185-311. ISSN: 1434-5765.

Metaboliten Desphenylchloridazon als nicht relevanten Metaboliten ein. Die hessische Gesundheitsbehörde sieht diesen Sachverhalt genau umgekehrt!

Grundsätzliches

Aus Sicht des DVGW sind Rückstände von Pflanzenschutzmitteln Xenobiotika und daher im Oberflächenwasser, im Grundwasser und insbes. im Trinkwasser unerwünscht[2]. Aus diesem Grund ist der Eintrag von Pflanzenschutzmitteln oder deren Abbauprodukte in die Gewässer oder ins Grundwasser zu vermeiden oder zumindest soweit als möglich zu minimieren. Diese Position steht im Einklang mit der Grundphilosophie der deutschen Wasserversorgung auf möglichst naturbelassene Rohwasserressourcen zurückgreifen zu können, deren Wässer mit naturnahen oder einfachen Wasseraufbereitungsverfahren zu Trinkwasser aufbereitet werden können. Als wesentliche Handlungsleitlinien kommen der Vorsorgegrundsatz, das Verschlechterungsverbot, das Minimierungsgebot hinsichtlich der Belastung und das Verursacherprinzip zum Einsatz.

Die aktuelle Diskussion um Pflanzenschutzmetabolite im Wasser erfordert aus Sicht des DVGW Handlungsbedarf sowohl auf europäischer wie auch auf nationaler Ebene hinsichtlich der Zulassung von Pflanzenschutzmitteln, des Vorkommens in den Gewässern sowie der Bewertung von Metaboliten im Trinkwasser.

Handlungsbedarf - europäisch

Die aktuelle Revision der EG-Pestizidzulassungsrichtlinie (91/414) sollte unbedingt genutzt werden die Belange des vorsorgenden Gewässerschutzes stärker als bislang zu verankern. Ziel muss sein, die Zulassung nur für aktive Substanzen auszusprechen, von denen aufgrund einer gefahrenbezogenen Bewertung weder Auswirkungen auf die Umwelt noch auf die Gesundheit zu besorgen sind.

Vor diesem Hintergrund hat der DVGW (gemeinsam mit bdew und VKU) im Juni diesen Jahres im Vorfeld der wichtigen Sitzung der EU-Agrarminister zur Verabschiedung des Gemeinsamen Standpunktes der neuen Verordnung die Minister Seehofer, Gabriel und Schmidt angeschrieben und auf die Relevanz der zukünftigen Regelungen zur Pestizidzulassung für die Wasserversorgungswirtschaft hingewiesen. In dem Schreiben wurde deutlich gemacht, dass die Sicherung der Qualität dieser Ressourcen von grundlegender Bedeutung ist, um Trinkwasser möglichst naturnah und ohne kostenintensive Aufbereitung als Lebensmittel zur Verfügung zu stellen.

[2] DVGW-Positionspapier „Gewässerschutz und chemischer Pflanzenschutz“, März 2007

Zu den Kernforderungen zählen u.a.:

- Uneingeschränkte Unterstützung der in Anhang II vorgeschlagenen Ausschluss-Kriterien für die Zulassung von Wirkstoffen (mutagene, karzinogene, reproduktionstoxische Wirkung sowie endokrinschädliche Eigenschaften) zum Schutz von Mensch und Umwelt.

- Ablehnung der geplanten Einteilung in drei europäische Zulassungszonen mit gegenseitiger Anerkennung der Pestizidzulassung. Die Entscheidungsfreiheit der Mitgliedstaaten über das ob und wie einer Pestizidzulassung muss unter Berücksichtigung der jeweiligen naturräumlichen Randbedingungen beibehalten werden.

- Ergänzung des Pestizid-Zulassungsverfahrens um ein nachgeschaltetes Untersuchungsprogramm in ausgesuchten Gewässern agrarisch geprägter Regionen. Ziel sollte es sein, nach einer fünfjährigen Zulassungsdauer die Zulassungsverlängerung in Abhängigkeit von der Befundlage (0,1 µg/l oder Metabolit) zu überprüfen. Damit werden Wirkstoffeigenschaften und Marktmechanismen ins Zulassungsverfahren implementiert.

Die aktuelle Entwicklung zur Revision der Pestizidzulassungsrichtlinie im Rahmen der 2. Lesung wird im Vortrag beleuchtet.

Handlungsbedarf - national

Der erfolgreiche Schutz der Rohwasserressourcen für die Trinkwassergewinnung wird neben der erforderlichen Modifizierung des Zulassungsverfahrens maßgeblich von der Bereitschaft der Anwender, Pestizidindustrie, dem Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit als Zulassungsbehörde und den Wasserversorgungsunternehmen abhängen zielgerichtet miteinander zu kooperieren. Ein wichtiges Instrument zur Initiierung von Maßnahmen ist ein gezieltes partnerschaftlich organisiertes Monitoring in betroffenen Wasserschutzgebieten. Hier gilt es das Vorkommen von Pflanzenschutzmitteln und deren Metaboliten möglichst frühzeitig zu erkennen und angemessene Maßnahmen auf den Weg zu bringen. Als Maßnahmenwert ist bspw. das Erreichen des 75%-Niveau (0,075 µg/l) zum Start erster Maßnahmen und Intensivierung des Monitoring analog den Überlegungen zur Trendumkehr in der Wasserrahmenrichtlinie denkbar. Erreichen die Monitoringdaten den Vorsorgewert sollten weitergehende Maßnahmen zum Schutz der Rohwasserressourcen ergriffen werden.

Nach geltendem Pflanzenschutzrecht darf eine Zulassung eines Pflanzenschutzmittels nicht erteilt werden, wenn als Folge der Anwendung die zu erwartende Konzentration eines Wirkstoffs oder eines relevanten Metaboliten, Abbau- oder Reaktionsproduktes im Grundwasser den Prüfwert von 0,1 µg/l übersteigt. Nicht-relevante Metaboliten hingegen, die nachweislich weder pestizide, noch toxikologisch oder ökotoxikologisch kritische Eigenschaften aufweisen, dürfen nach gegenwärtiger Zulassungspraxis für Pflanzenschutzmittel im Grundwasser dauerhaft mit einer Konzentration von bis zu 10 µg/l. auftreten.

Bereits die aktuelle Befundlage für den Tolylfluanid-Metaboliten DMS und die beiden Chloridazon-Metaboliten Desphenylchloridazon und Methyldesphenylchloridazon ist derartig kritisch, dass ein Großteil der Rohwässer in Deutschland mit mehr als 0,1 µg/l zumindest eines Vertreters der nicht-relevanten Metaboliten verunreinigt ist. Die beiden genannten Wirkstoffe stellen zudem vermutlich nur die Spitze des Eisbergs dar, da das Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) zwischenzeitlich eine Liste von 14 weiteren Wirkstoffen mit persistenten nicht-relevanten Metaboliten veröffentlicht hat.

Das Zulassungsverfahren sollte aus Sicht des DVGW dahingehend überarbeitet werden, dass die bisherige Zulassungspraxis, die nicht-relevante Metaboliten in Konzentrationen bis zu 10 µg/L duldet, zukünftig strenger ausgelegt wird. Hier wäre es im Sinne des vorsorgenden Gewässerschutzes sicherlich sinnvoll, die duldbare Höchstkonzentration von nicht-relevanten Metaboliten im Grundwasser von 10 µg/l auf 1-3 µg/l zu senken. Diese Forderung würde im Einklang mit der Empfehlung des Umweltbundesamtes zur trinkwasserhygienischen Bewertung stoffrechtlich „nicht-relevanter“ Metaboliten von Wirkstoffen aus Pflanzenschutzmitteln im Trinkwasser stehen, nach der für nichtrelevante Metaboliten im Trinkwasser dauerhaft duldbare Orientierungswerte von 1 µg/L bzw. 3 µg/l (abhängig von der toxikologischen Datenlage) gelten.

Referent: H. Dr.-Ing. Frieder Haakh

Thema: Konsequenzen für die Landeswasserversorgung

Kurzfassung des Vortrags auf der Fachtagung am 18./19. November 2008

Der Zweckverband Landeswasserversorgung zählt mit einer Wasserabgabe von über 90 Mio. m³ und 108 Verbandsmitgliedern zu den großen Fernwasserversorgungsunternehmen in Deutschland. Genutzt werden die ergiebigen Karstwasservorkommen der Schwäbischen Alb und Donauwasser, das in einem komplexen Aufbereitungsverfahren zu Trinkwasser bester Qualität aufbereitet wird.

Bislang war die Hauptbelastung der Karst- und Oberflächenwasservorkommen durch Pflanzenschutzmittel Atrazin bzw. Desethylatrazin. Trotz eines Verbotes vor 20 Jahren liegt in Teilbereichen der Rohwasserressourcen die Konzentration immer noch über dem Grenzwert von 0,1 µg/L. Im Herbst 2006 wurden dann in sehr hohen Konzentrationen Zerfallsprodukte von Chloridazon (Desphenylchloridazon und Methyldesphenylchloridazon) gefunden. Die Konzentrationen erreichen Werte von bis zu 1,4 µg/L und liegen damit das 14-fache über dem Grenzwert der baden-württembergischen Schutzgebiets- und Ausgleichsverordnung (SchALVO). Eine „Sanierung“ über natürliche Verdünnung wird bei einer durchschnittlichen Belastung von ca. 400 ng/L etwa 25 – 30 Jahre dauern.

Ein wesentliches Problem, das sich auftut, ist, dass dem Trinkwasserkunden die Unbedenklichkeit vorhandener Metabolite in Konzentrationen über dem etablierten Grenzwert von 0,1 µg/L für Wirkstoffe nicht vermittelt werden kann.

Ein weiteres Problem ist auf die leichtfertige Zulassung dieser Stoffe auch für hydrogeologisch sensible Gebiete zurückzuführen. Hydrogeologische Modellrechnungen ergeben, dass insbesondere die Lysimeterkonzentration, der Flächenanteil und die Grundwasserneubildung die Aufkonzentration persistenter Stoffe im Grundwasser beeinflussen. Die Modellrechnungen zeigen aber auch, dass über die Beeinflussung der Aufwandmenge, der Abbaubarkeit bei der Entwicklung von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen und einem Wirkstoffsplitting in der Anwendung

Werkzeuge bestehen, um die Belastung des Grundwassers mit Spritzmitteln bzw. deren Zerfallsprodukten wirksam einzudämmen.

Besorgnis erregend ist, dass Wirkstoffe zugelassen wurden oder noch über eine Zulassung verfügen, deren Anwendung auf nur 2 % der Fläche der Wasserschutzgebiete bereits zu einer Überschreitung des SchALVO-Grenzwertes von 0,1 µg/L führen.

Zur Verstärkung der Wareneingangskontrolle hat die Landeswasserversorgung im Frühjahr 2008 ein umfangreiches Monitoring in den Wasserschutzgebieten durchgeführt. Untersucht wurden 74 Messstellen auf je 255 Parameter. Besorgnis erregend ist wiederum, dass viele „neue“ PSM-Wirkstoffe und Abbauprodukte gefunden wurden, insbesondere auch Stoffe, die bereits beim Zulassungsverfahren auffällig hohe Sickerwasserkonzentrationen aufgewiesen hatten. So ist der Grundwasserkörper im Donauried nicht nur flächendeckend mit der Altlast Atrazin und Desethylatrazin kontaminiert, sondern auch mit den Zerfallsprodukten von Chloridazon.

Eine volkswirtschaftliche Kosten-Nutzen-Analyse zur Anwendung von Pflanzenschutzmitteln in Wasserschutzgebieten ergibt, dass sich der Spritzmitteleinsatz nur bei Sonderkulturen wirtschaftlich darstellen lässt, in anderen Fällen übersteigt der Aufbereitungsaufwand, also der Reparaturbetrieb im Wasserwerk, regelmäßig die ökonomischen Vorteile auf Seiten der Landwirtschaft. Der Spritzmitteleinsatz in Wasserschutzgebieten führt somit zu einem erheblichen volkswirtschaftlichen Schaden. In diesem Zusammenhang muß auch festgestellt werden, dass Landwirtschaft ohne Pflanzenschutzmittel, beispielsweise beim Biolandbau, funktioniert.

Die Kontamination der Rohwässer bei der Landeswasserversorgung hat zu der Unternehmensentscheidung geführt, eine zusätzliche Aktivkohlefilteranlage zu bauen, nachdem es kurzfristig nicht möglich ist, den Grundwasserkörper zu sanieren. Dies wird allerdings den Verbraucher mit zusätzlichen Kosten beim Wasser belasten.

Darüber hinaus werden die wirksamen Instrumente eines verbesserten Gewässerschutzes im Einflussbereich der Landeswasserversorgung genutzt. Dies betrifft beispielsweise die 1.000 Hektar Grundbesitz der Landeswasserversorgung mit Restriktionen zum dortigen Spritzmitteleinsatz, der Intensivierung des Kontakts mit der Offizialberatung und der Bitte einer verstärkten Fachrechtskontrolle. Des Weiteren hat die Landeswasserversorgung über die DVGW-Landesgruppe in Baden-Württemberg eine Sammelaktion für abgelaufene Spritzmittelwirkstoffe initiiert, bei der landesweit 25 Tonnen Pflanzenschutzmittelrückstände eingesammelt wurden. Weiterhin ist die Landeswasserversorgung mit den Verbänden der Wasserwirtschaft in den Dialog mit den Pflanzenschutzmittelherstellern eingetreten, um die eingangs genannten Probleme im Vorfeld gar nicht erst entstehen zu lassen und hier konstruktiv Lösungsansätze zu entwickeln.

Weiterhin arbeitet die Landeswasserversorgung an der Entwicklung moderner und leistungsfähiger Analysenmethoden („Non-Target-Screening“), um zu noch präziseren Aussagen hinsichtlich der Roh- und Trinkwasserqualität zu gelangen.

Insgesamt sieht sich die Landeswasserversorgung durch die allzu leichtfertige Zulassung für und Anwendung von Pflanzenschutzmitteln in sensiblen Karstgebieten mit tiefgreifenden Problemen konfrontiert, die nur durch ein Bündel von Maßnahmen im Augenblick eingedämmt, aber noch nicht überwunden werden konnten. Die Kernbotschaft für die Landeswasserversorgung kann wie folgt zusammengefasst werden:

> Wir kümmern uns engagiert um die nachhaltige Lösung des Problems und suchen hierfür Partner!

Referent: H. Ulrich Steck

Thema: Bewertung des Vorkommens von PSM-Metaboliten aus Sicht der Landwirtschaft

Kurzfassung des Vortrags auf der Fachtagung am 18./19. November 2008

Mengenmäßig erhebliche Funde neuer Metaboliten von bereits länger zugelassenen Pflanzenschutzmitteln (PSM) in Grund-, Oberflächen- und Trinkwasser in Bayern und Baden-Württemberg zeigen unterschiedliche Bewertungen im Vollzug von Pflanzenschutz- und Wasserrecht durch die zuständigen Bundesbehörden. Diese Unterschiede können vor Ort zu erheblichen Verunsicherungen bei den Verbrauchern führen.

Nach Angaben des Bundesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL), das auch die Pflanzenschutzmittel zulässt, sind bei fünf Wirkstoffen (von ca. 250, die in zugelassenen PSM enthalten sind) in Lysimeterstudien nicht relevante Metaboliten mit Jahresdurchschnittskonzentrationen von mehr als 10 µg/l gemessen worden. Für diese Metaboliten wurde den Zulassungsinhabern ein Nachzulassungsmonitoring aufgegeben, um das Verhalten dieser Wirkstoffe unter Feldbedingungen zu überprüfen. Parallel dazu untersuchen einige Länder ihre Grundwassermessnetze auf die Metaboliten.

Bei weiteren zehn Wirkstoffen wurden nicht relevante Metaboliten > 1 µg/l im Lysimeter gemessen. Auch hier laufen die Messprogramme einiger Länder.

<u>PSM-Metaboliten im Grundwasser im Zulassungsverfahren:</u>
PSM können nur zugelassen werden, wenn die voraussichtliche Konzentration von Wirkstoffen oder ‚relevanten Metaboliten' 0,1 µg/l nicht überschreitet. Kriterien für die Beurteilung der Relevanz von Metaboliten wurden 2003 EU-weit in einem Guidance-Dokument abgestimmt. Danach ist ein Metabolit ‚relevant' und wird wie ein Wirkstoff bewertet, wenn er biologische Aktivitäten besitzt oder ökotoxikologisch bzw. toxikologisch als bedenklich eingestuft wird. Für ‚nicht relevante Metaboliten', die keine der genannten Eigenschaften aufweisen, können aus Pflanzenschutzsicht voraussichtliche Konzentrationen > 0,1 µg/l im Grundwasser akzeptiert werden. 10 µg/l sollen aber nicht überschritten werden.

<u>PSM-Metaboliten bei der Überwachung nach der Trinkwasserverordnung:</u>
Trinkwasser darf keine PSM und Biozide in Konzentrationen > 0,1 µg/l enthalten. Dieser Wert gilt nach der Trinkwasserverordnung für Wirkstoffe und Metaboliten. Bei ‚nicht relevanten Metaboliten', die in der Trinkwasserverordnung nicht vorkommen, können nach der

Empfehlung des Umweltbundesamtes in Einzelfällen und in Abhängigkeit von den Kenntnissen über die toxikologischen Eigenschaften Konzentrationen bis zu einem gesundheitlichen Orientierungswert von 1 bzw. 3 µg/l geduldet werden. Ist ein Brunnen mit einem solchen Metaboliten belastet, benötigt der Wasserversorger ein Sanierungskonzept und eine befristete Ausnahmegenehmigung zur weiteren Wasserabgabe.

Einbindung der Praxis:

Es ist also möglich, dass Landwirte oder Gärtner mit gutem Gewissen ein zugelassenes PSM auf ihren Flächen einsetzen, der Wasserversorger den benachbarten Brunnen aber nicht mehr nutzen darf, weil nicht relevante Metaboliten des PSM über dem Trinkwassergrenzwert darin gefunden worden sind.

Von solchen Unstimmigkeiten hinter den Kulissen haben die Anwender bis jetzt so gut wie nichts mitbekommen. Auf welchem Weg soll man sie einbinden? Sind Beratungsaussagen und Empfehlungen des Wasserversorgers geeignet, zu einem freiwilligen Umdenkungsprozess (weniger Menge; Beachtung der Bodenverhältnisse) zu führen? Soll man örtliche Überschreitungen von Grenzwerten nutzen, um über lokale Medien Druck auf die Anwender auszuüben? Wer fühlt sich angesprochen? Trifft man auf diesem Weg den Richtigen? Oder muss die Zulassungsbehörde bei ihrer Bewertung klare Vorgaben und Auflagen erlassen, die von der Praxis nur noch beachtet werden müssen?

Der Freiwilligkeit werden zur Zeit geringe Chancen eingeräumt, nachdem aktuell die Zulassung von Produkten mit Wirkstoffen, die mobile Metaboliten haben, sogar erweitert worden ist. Auch die unterschiedliche Betrachtung der Rechtsbereiche Pflanzenschutz und Trinkwasser auf Bundesebene fördert nicht ein freiwilliges Umdenken bei den Anwendern.

Nach Aussage des BVL war es bisher nicht notwendig in bestehende Zulassungen von PSM mit einem der genannten fünf Wirkstoffe einzugreifen, obwohl die Stoffe in den Ländern im Wasser gefunden worden sind.

1. Die vorgelegten Ergebnisse des Nachzulassungsmonitorings, das die Zulassungsinhaber in der Praxis durchgeführt haben und noch durchführen, bestätigt die „worstcase-Situation“ der Lysimeterdaten nicht.
2. Die Menge der gefundenen Metaboliten im Wasser in den Ländern bestätigt diese Einschätzung.

Bei einer solchen Vorgabe wird die Praxis voraussichtlich weiter zugelassene PSM nach Gebrauchsanleitung einsetzen.

Mit unseren nur noch geringen Kapazitäten in der amtlichen Beratung versuchen wir verstärkt auf die Zusammenhänge zwischen Pflanzenschutzanwendung auf dem Boden und Gefahren für die Wasserentnahme im Untergrund hinzuweisen. Der geforderte Wandel in der Anwendung wird nach unserer Einschätzung aber nur mit bußgeldbewehrten Auflagen möglich sein.

Referent: H. Dr. Friedrich Dechet

Thema: Bewertung des Vorkommens von PSM-Metaboliten aus Sicht der Pflanzenschutzmittelindustrie

Kurzfassung des Vortrags auf der Fachtagung am 18./19. November 2008

Für die Landwirtschaft ist der Boden die wichtigste Voraussetzung zur Erzeugung von Nahrungs- und Futtermitteln. In ihm wurzeln die Pflanzen, haben also ihren Standort und sie ziehen daraus Wasser und Nährstoffe. Die entzogenen Nährstoffe werden durch Düngemittel ersetzt. Zum Schutz gegen Schädlinge und Krankheiten werden Pflanzenschutzmittel angewandt.

Für die Wasserwirtschaft ist der Boden ebenso wichtig, denn er spielt die wesentliche Rolle bei der Grundwasserneubildung.

Zwangsläufig tritt ein Nutzungskonflikt auf, da weder der Nahrungs- noch der Wasserproduktion der eindeutige Vorrang gegeben werden kann. Für die Lösung dieses Konflikts gilt es, die richtigen Strategien zu finden bzw. weiter zu optimieren.

Eines der Konfliktfelder ist das Auftreten von Pflanzenschutzmittel-Metaboliten im Grundwasser. Nun ist die Metabolisierung und damit auch das Auftreten von Metaboliten ein natürlicher und erwünschter Vorgang. Pflanzenschutzmittel, die nicht metabolisiert werden, würden als persistent eingestuft und wären damit nicht zulassbar.

In der Zulassung werden bei der Bewertung der Versickerungsfähigkeit von Metaboliten sehr strenge Maßstäbe angelegt. Es erfolgt eine starke Berücksichtigung von Vorsorgeaspekten. Entsprechend ausführlich und detailliert ist dieser Bereich geregelt.

Zunächst wird unterteilt in relevante und nicht relevante Metabolite. Relevante Metabolite werden genauso gehandhabt wie der Wirkstoff, für sie gilt der Grenzwert von 0,1 µg/l. Für die nicht relevanten Metaboliten gilt, dass Konzentrationen bis 0,75 µg/l als akzeptabel eingestuft sind, Konzentrationen von 0,75 µg/l bis 10 µg/l als

akzeptabel je nach Ergebnis der toxikologischen Prüfung. 10 µg/l sollten nicht überschritten werden.

Das Umweltbundesamt hat nun in einer Empfehlung Leitwerte von 1 bzw 3 µg/l vorgeschlagen. Die Industrie arbeitet daran, diese Werte zu implementieren und in die Risikoabschätzung einzubeziehen. Außerdem wird sie, gemeinsam mit der Wasserwirtschaft ein Monitoring etablieren, das als Frühwarnsystem fungieren kann. Treten Konzentrationen von nicht relevanten Metaboliten im Grundwasser auf, die bei 75 % der Leitwerte liegen, so wird in Absprache zwischen Wasserwirtschaft und Pflanzenschutzmittel-Industrie ein Maßnahmenpaket gestaltet, das ein weiteres Ansteigen der Konzentration verhindert.

Das Auftreten toxischer Transformationsprodukte von Metaboliten durch die oxidative Wasseraufbereitung ist ein Sonderfall. Um in Zukunft das Auftreten solcher Fälle möglichst ausschließen zu können, wird in Zusammenarbeit von UBA, Wasserwirtschaft und Industrieverband Agrar ein Forschungsprojekt durchgeführt.

Referent: H. Ministerialrat a. D. Dr. Günther-Michael Knopp

Thema: Bewertung des Vorkommens von PSM-Metaboliten aus rechtlicher Sicht

Kurzfassung des Vortrags auf der Fachtagung am 18./19. November 2008

Rechtsfragen im Zusammenhang mit Auswirkungen von Pflanzenschutzmittel-Metaboliten auf Grundwasser

1. Ausgangslage

1.1 Pflanzenbehandlungsmittel können unter ungünstigen Bedingungen ins Grundwasser eingetragen werden (Sondergutachten des Rats von Sachverständigen für Umweltfragen (SRU) "Flächendeckend wirksamer Grundwasserschutz" 1998, Tz. 48). Die meisten Pflanzenbehandlungswirkstoffe können in Boden und Untergrund durch Mikroorganismen metabolisiert werden (Tz. 49). Besonders problematisch für die wasserwirtschaftliche Nutzung sind zunehmende diffuse stoffliche Einträge (Tz. 344).

1.2 Hauptursache für Grundwasserbelastungen aus dem Bereich der Landwirtschaft sind u.a.
- Umgangs- und Anwendungsfehler, z.B. bei der Reinigung von Spritzgeräten,
- Fehlanwendungen, d.h. Nichtbeachten der Anwendungsrichtlinien

(Gewässerschützende Landbewirtschaftung in Wassergewinnungsgebieten - Projekt-Kurzbericht -, 2000, Hrsg. LAWA).

1.3 Die Regeln des "Integrierten Pflanzenschutzes" als Grundlage jeder rechtmäßigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln innerhalb und außerhalb von Wasserschutzgebieten. Ihre große Bedeutung für den flächendeckenden Gewässerschutz. Bundesweit ist hierbei jedoch, von regionalen Einzelfällen abgesehen, ein erhebliches Umsetzungsdefizit festzustellen. Der integrierte Pflanzenschutz beschränkt die Anwendung chemischer Pflanzenschutzmittel auf "das notwendige Maß." Integrierter Pflanzenschutz ist mehr als nur die Beachtung der "guten fachlichen Praxis" bei der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (Gewässerschützende Landbewirtschaftung in Wassergewinnungsgebieten - Projekt-Bericht-, LAWA 2000, S. 12).

1.4 Erwägungsgrund 8 der Richtlinie 2006/118/EG des Europäischen Rates zum Schutz des Grundwassers vor Verschmutzung und Verschlechterung vom 12.12.2006 zu Pflanzenschutzmitteln.

2. Schadensersatzanspruch bei Schäden durch Einsatz von Pflanzenschutzmitteln

2.1 Gefährdungshaftung nach § 22 WHG

Für die Erfüllung des Haftungstatbestands des § 22 Abs. 1 Satz 1 Wasserhaushaltsgesetz (WHG)

> "Wer in ein Gewässer Stoffe einbringt oder einleitet oder wer auf ein Gewässer derart einwirkt, daß die physikalische, chemische oder biologische Beschaffenheit des Wassers verändert wird, ist zum Ersatz des daraus einem anderen entstehenden Schadens verpflichtet."

genügt die bloße Verursachung nicht. Erforderlich ist ein auf die Gewässerbenutzung zweckgerichtetes Verhalten. Ein haftungsbegründendes Handeln liegt erst bei einem Tun oder Unterlassen vor, das nach einer objektiven Eignung darauf abzielt, dass Stoffe in oberirdische Gewässer oder in das Grundwasser gelangen, wobei ein funktioneller Zusammenhang mit einer Gewässerbenutzung vorliegen muss. Das ist regelmäßig nur der Fall bei Handlungen, die unmittelbar auf ein Gewässer einwirken, nicht auch bei solchen, die lediglich mittelbar die Beschaffenheit des Wassers beeinflussen. Diese Voraussetzungen sind z.B. beim Besprühen des Bodens mit Pflanzenschutzmitteln im üblichen Umfang grundsätzlich nicht gegeben (BGH, Urteil vom 31.5.2007 - III ZR 3/06 -).

2.2 Produkthaftungsgesetz

2.2.1 Pflanzenschutzmitteleinsatz

2.2.1.1 Produkteinsatz i m Wasserschutzgebiet

Pflanzenschutzmittel als Produkt im Sinne des § 2 Produkthaftungsgesetz (ProdHaftG).
Produktfehler im Sinne des § 1 ProdHaftG ?
Inhalt und Klarheit der Gebrauchsanweisung bezüglich Nichteinsatz in Wasserschutzgebieten?
Stand der Wissenschaft und Technik im Sinne des § 1 Abs. 2 Nr. 4 ProdHaftG.

2.2.1.2 Produkteinsatz a u ß e r h a l b des Wasserschutzgebiets

Auswirkungen bei Nichteinhaltung der guten fachlichen Praxis (DVGW-Regelwerk zur besten verfügbaren Umweltpraxis in der Landwirtschaft)

2.2.2 Trinkwasser als Produkt des Wasserversorgers und fehlende Wasserschutzgebietsfestsetzung

Schutzgebietskonzept und Vorkommen von PSM-Metaboliten im Einzugsgebiet der Stadtwerke Augsburg

Dipl.-Ing.agr.
Eva Sailer,
Dr. Franz Otillinger

München,
19. Nov. 2008

Von hier. Für uns.
Stadtwerke Augsburg
Energie, Wasser, Verkehr.

Inhalt

1. Steckbrief der Stadtwerke Augsburg Wasser GmbH
2. Wassergewinnung und Probleme durch Agrochemikalien
3. Reaktion in Augsburg: Wasserschutz statt Wasserfabrik
4. Schutzgebietskonzept
   - Gesamtkonzept
   - Sanierungskonzept Landwirtschaft
5. Der Bayerische Weg: Positives
6. Die Erfolge
7. Der Bayerische Weg: Negatives

Von hier. Für uns.
Stadtwerke Augsburg
Energie, Wasser, Verkehr.

Organigramm des Stadtwerke Augsburg Konzerns

Stadt Augsburg, 100 %

Stadtwerke Augsburg Holding GmbH

Stadtwerke Augsburg Energie GmbH

- Gas
- Strom
- Fernwärme
- Telekommunikation
- Dienstleistungen

Stadtwerke Augsburg Netze GmbH

- Netzmanagement Strom, Gas, Fernwärme

Stadtwerke Augsburg Wasser GmbH

- Trinkwasser
- Dienstleistungen

Stadtwerke Augsburg Verkehrs-GmbH

- ÖPNV (Bus & Straßenbahn)

Von hier. Für uns.
Stadtwerke Augsburg
Energie, Wasser, Verkehr.

Steckbrief der Stadtwerke Augsburg Wasser GmbH

- Umsatz SWA Wasser GmbH: 23.5 Mio.€/a
- Mitarbeiter: 38
- Eigenförderung: 20.5 Mio. m³/a
- Wasserpreis: 1,37 €/m³ (TOP 10 der günstigsten WVU´s in D)
- versorgte Einwohner: 315.000
- Rohrnetz: 874 km
- Brunnen: 82

Von hier. Für uns.
Stadtwerke Augsburg
Energie, Wasser, Verkehr.

Beschreibung der Wassergewinnung und Probleme

- Hauptsächliche Nutzung des quartären Grundwasserleiters (Brunnentiefe von nur 10 m), da hoher Wasserbedarf und die Gewinnung von Tiefenwasser dem Grundsatz der Nachhaltigkeit widerspricht.
- „Moderne“ landw. Nutzung (gesteigerte Intensität, Einsatz von Agrochemikalien) auf flachgründigen, kiesigen Böden führten ab 1980 zu **steigenden Nitratwerten**. Gleichzeitig **Senkung des Nitratgrenzwertes** (ab 1986 50 mg/l, EU-Richtwert 25 mg/l) und beginnende Diskussion um **Pestizidrückstände** im Trinkwasser (ab 1991 Grenzwert 0.1 ug/l).

Von hier. Für uns.
Stadtwerke Augsburg
Energie, Wasser, Verkehr.

Beschreibung des Wasserschutzgebietes
Bodenverhältnisse

Von hier. Für uns.
Stadtwerke Augsburg
Energie, Wasser, Verkehr.

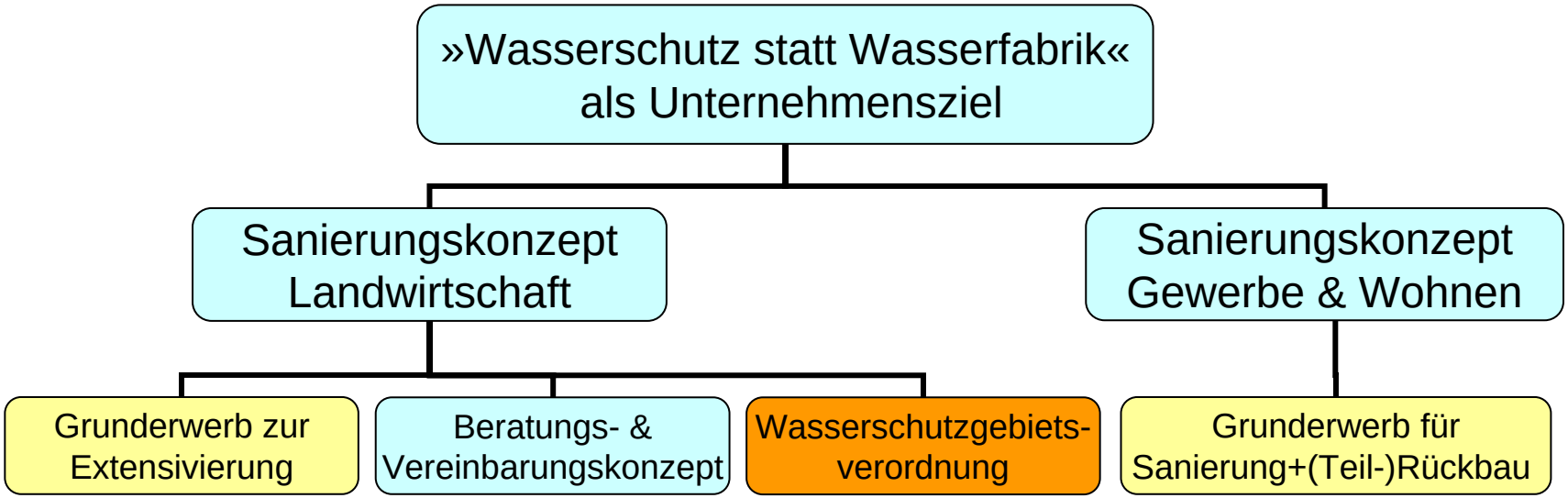
Die Reaktion in Augsburg

- In Augsburg wird das Rohwasser seit 130 Jahren nur qualitätskontrolliert aber in keiner Weise aufbereitet.
- Für Notfälle werden eine UV-Desinfektionsanlage und Chloranlagen vorgehalten.
- Politische Vorgabe und Unternehmensziel:
  Abgabe von unbehandeltem Trinkwasser

„Wasserschutz statt Wasserfabrik“

Von hier. Für uns.
Stadtwerke Augsburg
Energie, Wasser, Verkehr.

Wasserschutz statt Wasserfabrik I: Das Gesamtkonzept



Ohne Geld geht nix →Unterstützt werden die Maßnahmen des Wasserschutzes durch eine intensive **Öffentlichkeitsarbeit**

Von hier. Für uns.
Stadtwerke Augsburg
Energie, Wasser, Verkehr.

Wasserschutz statt Wasserfabrik II: Das Sanierungskonzept Landwirtschaft

- Wasserschutzgebiet:

  Grundschutz und Grundlage für freiwillige Vereinbarungen

- Grunderwerb:

  Die Stadtwerke Augsburg haben zur Sicherung der Trinkwasserqualität von 1988 bis heute ca. 1050 ha Grund für ca. 80 Mio. € erworben.

- Beratungs- und Vereinbarungskonzept (LW):
  - **Individualberatung** mit Nährstoffbilanz
  - **Bewirtschaftungsverträge** zwischen dem WVU und den Landwirten:
    - Kombination von chem. Pflanzenschutz mit mech. Verfahren
    - mögl. dauerhafte Begrünung
    - Ausschluss von Triazinen
    - Prinzip: Leistung und Gegenleistung, z.B. „Nitratprämie“
    - Erfolgskontrolle in Boden und Grundwasser

Von hier. Für uns.
Stadtwerke Augsburg
Energie, Wasser, Verkehr.

Der „Bayerische Weg“ — Positives

Der Staat schafft den Rahmen, die WVU´s regeln die Details:

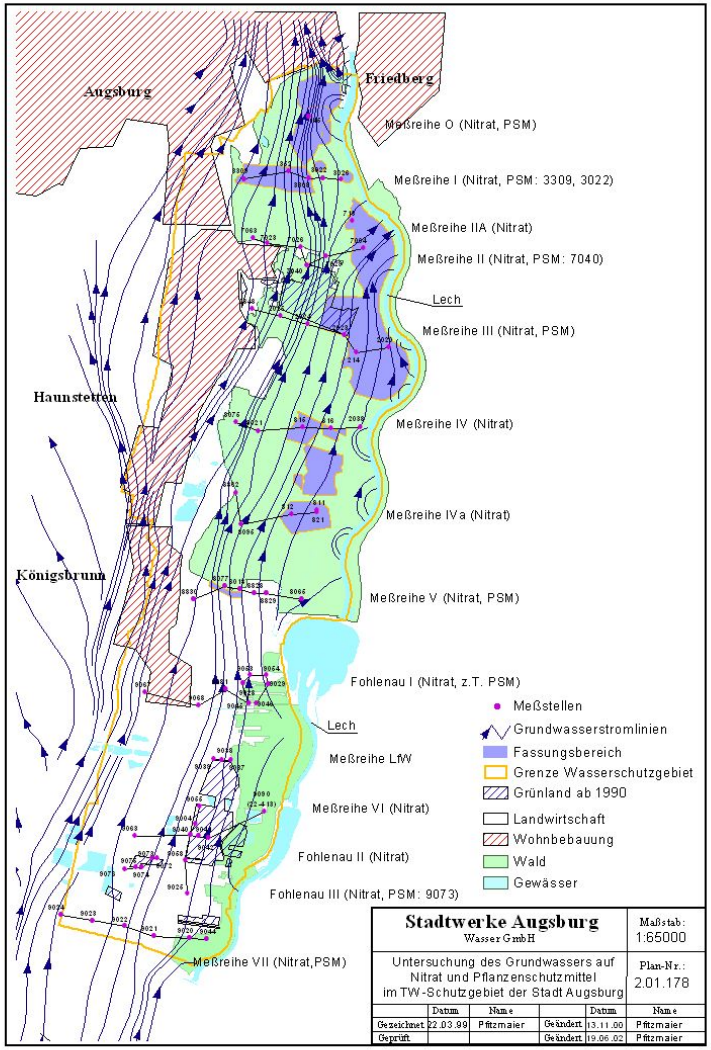
- Staat weist WSG aus → Grundschutz und Grundlage für freiwillige V.
- Die einzelnen WVUs regeln Ausgleich nach §19.4 WHG direkt mit dem Landwirt.
- Mit zusätzlichen vertraglichen Vereinbarungen können darüber hinausgehende Wasserschutz-Leistungen definiert und zielgerichtet gefördert werden.
- Finanzierung und Kontrolle der Vereinbarungen erfolgen durch den Wasserversorger.

Kein staatlicher „Wasserpfennig“!

- Das gesamte (über den Trinkwasserpreis eingesammelte) Geld landet direkt und ohne Abzüge beim Landwirt.

Von hier. Für uns.
Stadtwerke Augsburg
Energie, Wasser, Verkehr.

Vorfeldmessstellen
(Wareneingangskontrolle)



Von hier. Für uns.
Stadtwerke Augsburg
Energie, Wasser, Verkehr.

Vorfeldmessstellen
Untersuchungsumfang

	Schutzgebiet	vorgelagertes Einzugsgebiet
Nitrat	45 Messstellen 12 mal im Jahr	10 Messstellen 6 mal im Jahr und 7 Messstellen 1 mal imJahr
Pflanzenschutzmittel	31 Messstellen 3 mal im Jahr	-
LHKW/BTXE/MTBE	21 Messstellen 4 mal im Jahr	18 Messstellen 6 mal im Jahr

Abkürzungen:

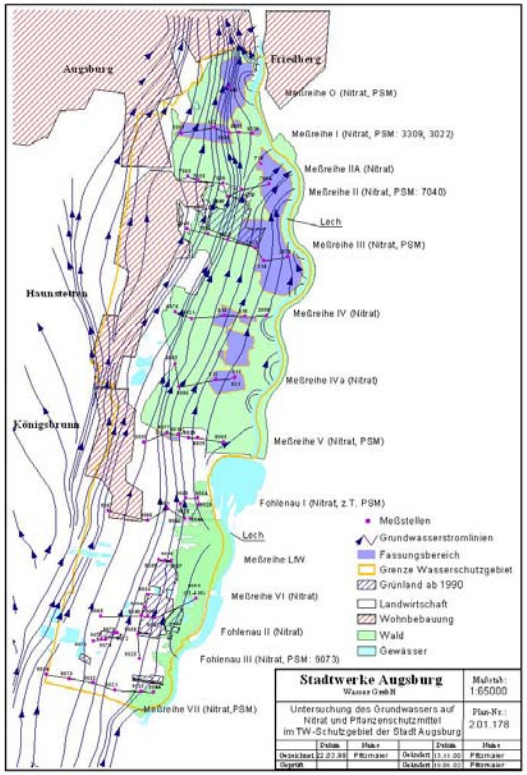
LHKW: Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe

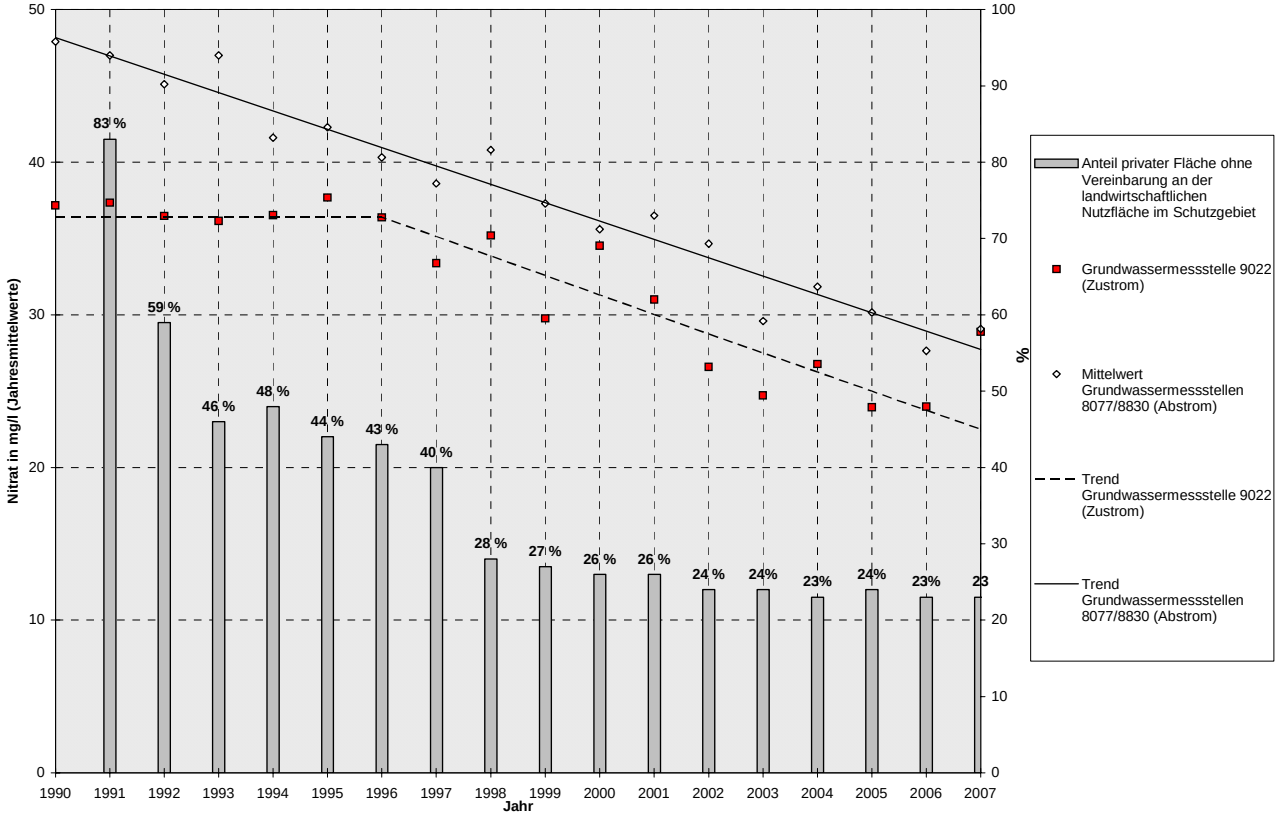
BTXE: Benzol, Toulol, Xylol, Ethylbenzol

MTBE: Methyl-Tertiär-Butyl-Ether

Von hier. Für uns.
Stadtwerke Augsburg
Energie, Wasser, Verkehr.

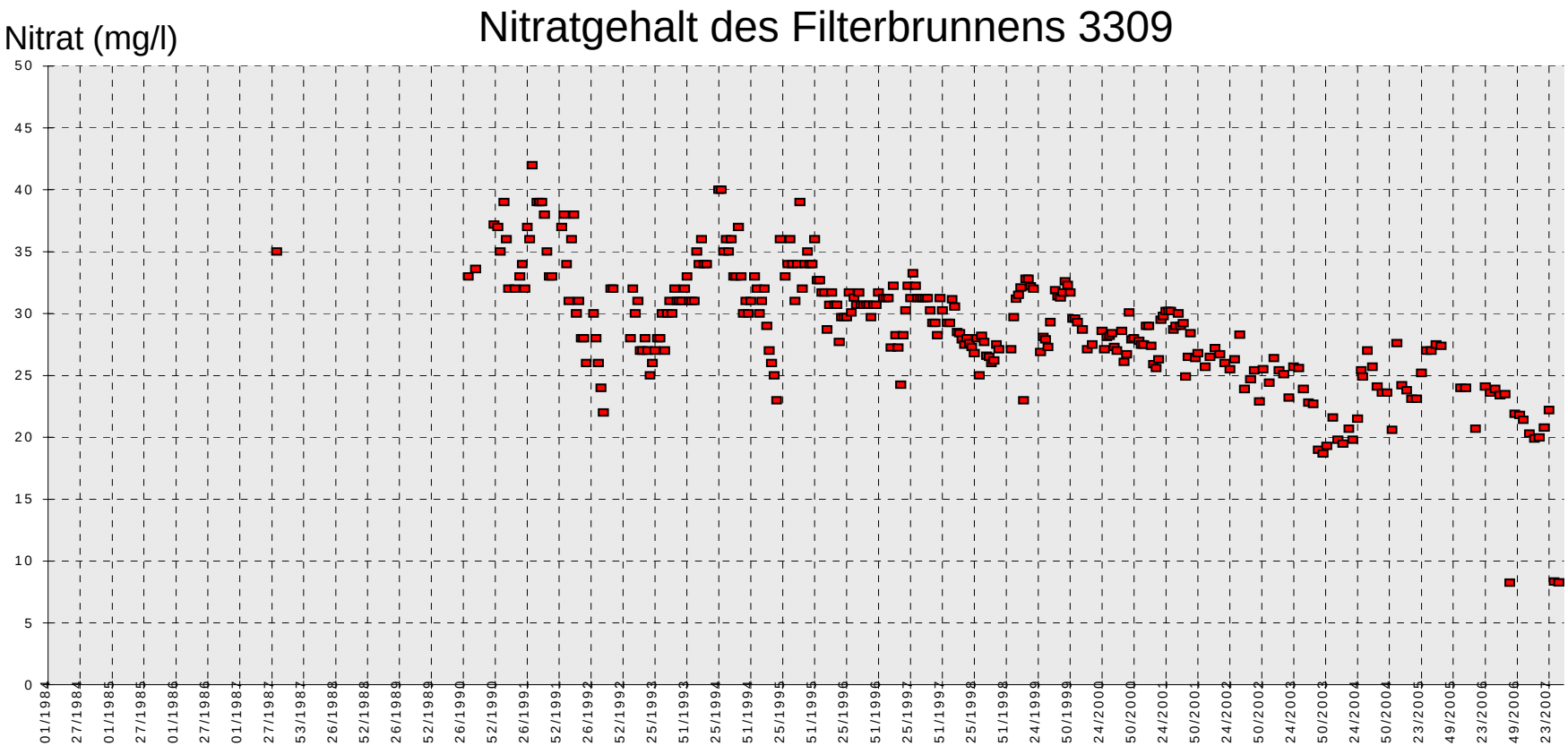
Nitrat: Ergebnisse = Erfolge
im Grundwasser



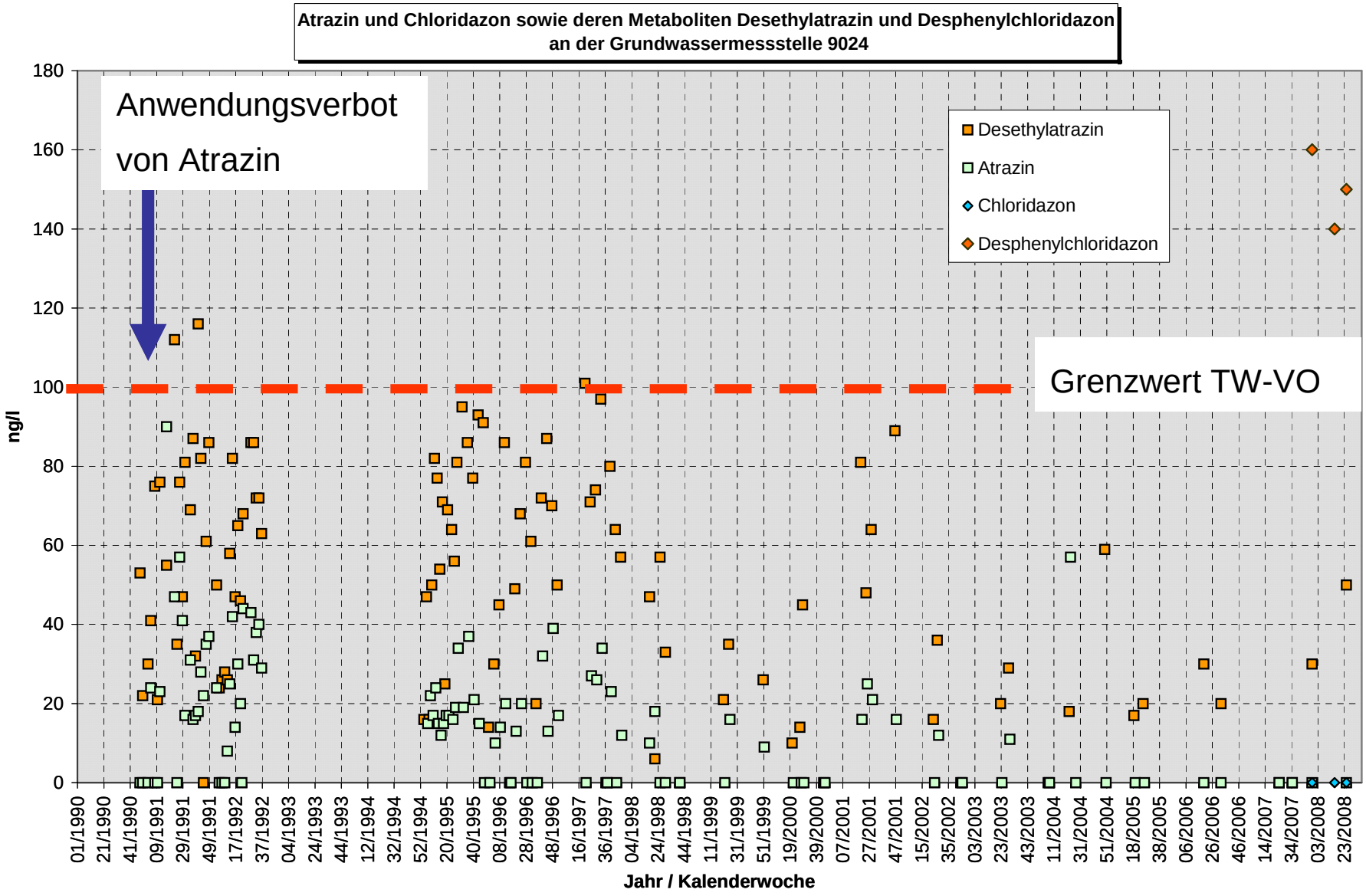


Von hier. Für uns.
Stadtwerke Augsburg
Energie, Wasser, Verkehr.

Nitrat: Ergebnisse = Erfolge
im Brunnenwasser



Von hier. Für uns.
Stadtwerke Augsburg
Energie, Wasser, Verkehr.


Atrazin und Chloridazon sowie deren Metaboliten Desethylatrazin und Desphenylchloridazon
an der Grundwassermessstelle 9024
Anwendungsverbot
von Atrazin
Grenzwert TW-VO
Desethylatrazin
Atrazin
Chloridazon
Desphenylchloridazon
ng/l
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
01/1990
21/1990
41/1990
09/1991
29/1991
49/1991
17/1992
37/1992
04/1993
24/1993
44/1993
12/1994
32/1994
52/1994
20/1995
40/1995
08/1996
28/1996
48/1996
16/1997
36/1997
04/1998
24/1998
44/1998
11/1999
31/1999
51/1999
19/2000
39/2000
07/2001
27/2001
47/2001
15/2002
35/2002
03/2003
23/2003
43/2003
11/2004
31/2004
51/2004
18/2005
38/2005
06/2006
26/2006
46/2006
14/2007
34/2007
03/2008
23/2008
Jahr / Kalenderwoche

Wasserschutz statt Wasserfabrik III: Die Erfolge

Erfolg des Sanierungskonzeptes Landwirtschaft:

Durch das Ergreifen gezielter Maßnahmen im Rahmen eines Sanierungskonzeptes, welches Anfang der 1990er Jahre als »Augsburger Modell« bekannt wurde, gelang es den ***Nitratgehalt im Trinkwasser auf 10 mg/l*** und die Belastung mit ***Pflanzenschutzmittel weit unter den Grenzwert*** zu senken.

…und…

die Erfolge werden in intensiver Öffentlichkeitsarbeit kommuniziert: ***„Reines Trinkwasser aus Augsburg“***

…und…

die Augsburger trinken „ihr Leitungswasser“ wieder!!!

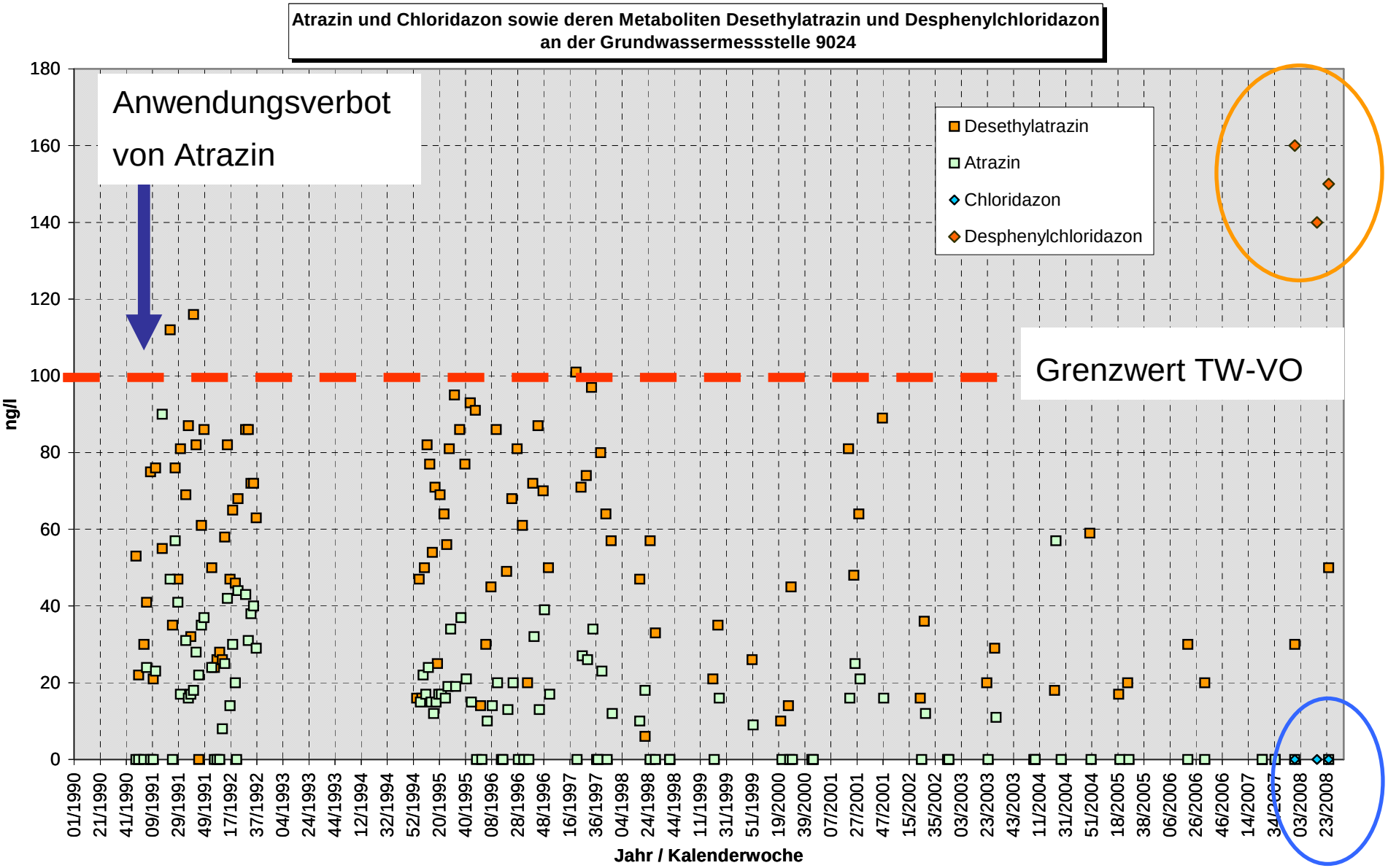
Von hier. Für uns.
Stadtwerke Augsburg
Energie, Wasser, Verkehr.

Wasserschutz statt Wasserfabrik IV
Neue Gefahr

Durch unser landw. und gewerbliches Sanierungskonzept hatten wir im Wasserschutzgebiet also wieder „alles im Griff“.

Doch nun droht neue Gefahr durch einen PSM-Metaboliten: **Desphenylchloridazon!**

Von hier. Für uns.
Stadtwerke Augsburg
Energie, Wasser, Verkehr.


Atrazin und Chloridazon sowie deren Metaboliten Desethylatrazin und Desphenylchloridazon
an der Grundwassermessstelle 9024
Anwendungsverbot
von Atrazin
Grenzwert TW-VO
Desethylatrazin
Atrazin
Chloridazon
Desphenylchloridazon
ng/l
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
01/1990
21/1990
41/1990
09/1991
29/1991
49/1991
17/1992
37/1992
04/1993
24/1993
44/1993
12/1994
32/1994
52/1994
20/1995
40/1995
08/1996
28/1996
48/1996
16/1997
36/1997
04/1998
24/1998
44/1998
11/1999
31/1999
51/1999
19/2000
39/2000
07/2001
27/2001
47/2001
15/2002
35/2002
03/2003
23/2003
43/2003
11/2004
31/2004
51/2004
18/2005
38/2005
06/2006
26/2006
46/2006
14/2007
34/2007
03/2008
23/2008
Jahr / Kalenderwoche

Wasserschutz statt Wasserfabrik V: Was die Kunden wollen

Die Kunden wollen an erster Stelle eine hohe Wasserqualität:

„Reines Trinkwasser für Augsburg“

…und…

es interessiert die besorgte Mutter bei der Zubereitung des Nuckel-Fläschchens keinen Deut, dass es sich lt. *aktueller* behördlicher Einschätzung ja nur um einen *„nicht relevanter Pestizid-Metaboliten“* handelt.

…und…

die Augsburger trinken „ihr Leitungswasser“ nicht mehr!!!

Von hier. Für uns.
Stadtwerke Augsburg
Energie, Wasser, Verkehr.

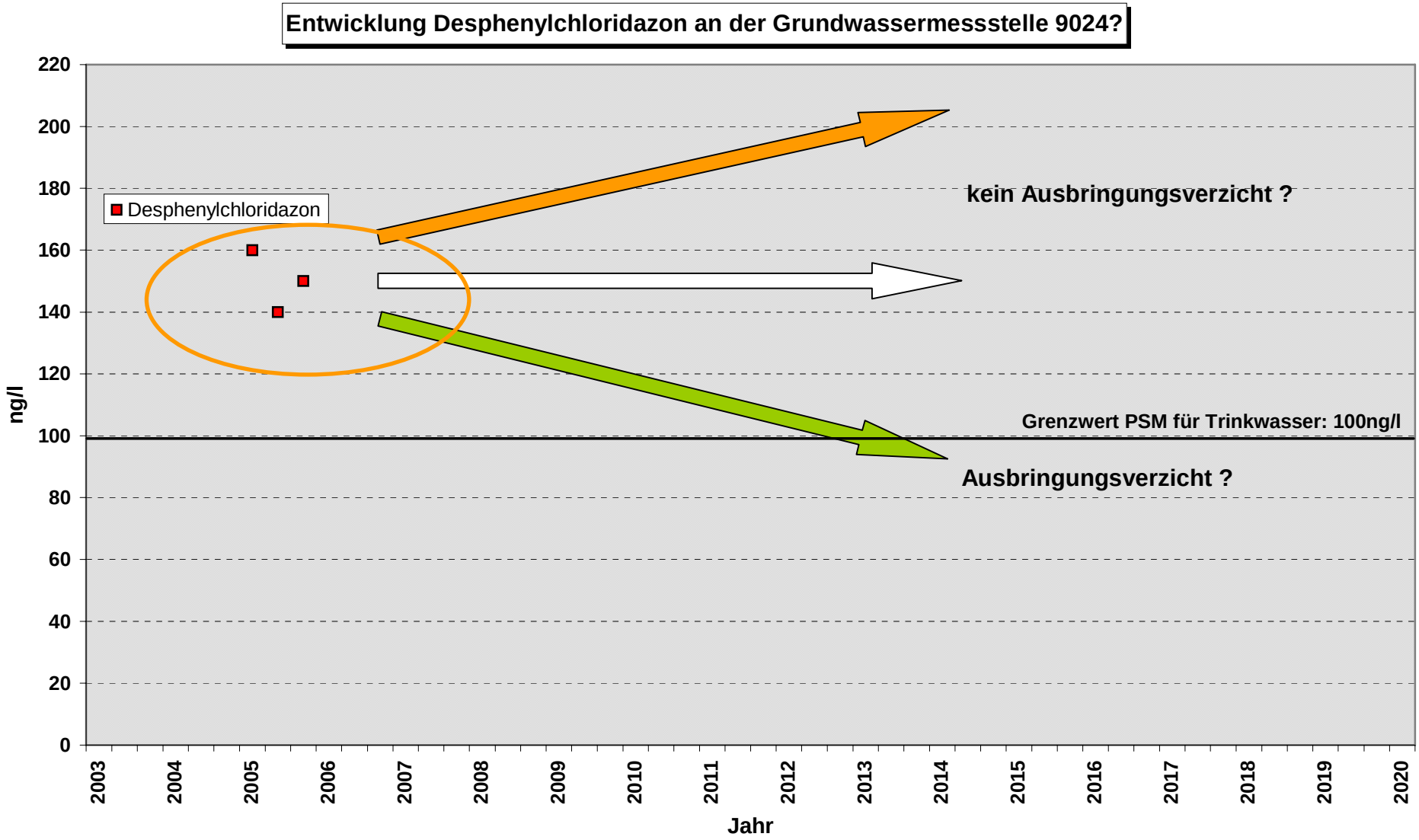
Wasserschutz statt Wasserfabrik VI: Wasser hat ein langes Gedächtnis…

…und der Qualitätsbeauftragte im Wasserwerk entdeckt verblüffende Ähnlichkeiten zur Atrazin-Problematik:

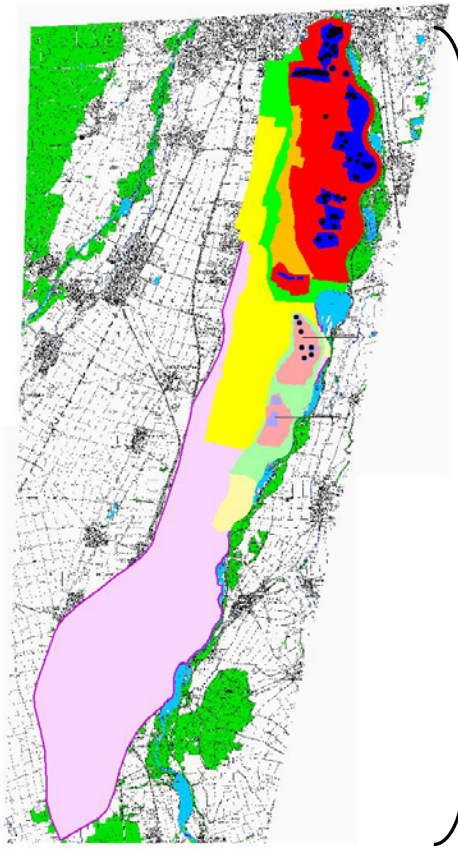
- Konz. Abbauprodukt im GW **>** Konz. des PSM-Wirkstoffs
- Gute Grundwassergängigkeit des Wirkstoffs bzw. Abbauproduktes

…und frägt sich, wie es wohl weitergeht…

Von hier. Für uns.
Stadtwerke Augsburg
Energie, Wasser, Verkehr.


Entwicklung Desphenylchloridazon an der Grundwassermessstelle 9024?
Desphenylchloridazon
kein Ausbringungsverzicht ?
Grenzwert PSM für Trinkwasser: 100ng/l
Ausbringungsverzicht ?
ng/l
220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
2003
2004
2005
2006
2007
2008
2009
2010
2011
2012
2013
2014
2015
2016
2017
2018
2019
2020
Jahr

Der „Bayerische Weg“ - Negatives



Aus Rücksicht auf die Grundeigentümer entspricht in Bayern die Schutzgebiets-größe i.d.R. nicht DVGW W 101… und damit auch nicht dem technischen Regelwerk!
→Offiziell: „Flächendeckender GW-Schutz“

→So überdeckt das WSG in Augsburg nur 50% des Einzugsgebietes.

→Die gesamte WSG-Fläche in Bayern beträgt nur 3 % der Landesfläche.
Zum Vergleich: In BW 30 %.
Viele WSG sind seit Jahren im Verfahren!

Von hier. Für uns.
Stadtwerke Augsburg
Energie, Wasser, Verkehr.

Der „Bayerische Weg“ - Negatives

Fazit:

Der ausschließlich freiwillige Verzicht auf die Anwendung von Desphenyl-Chloridazon und auch nur in Wasserschutzgebieten schützt die Wasserversorger (in Bayern) völlig unzureichend…

…und…

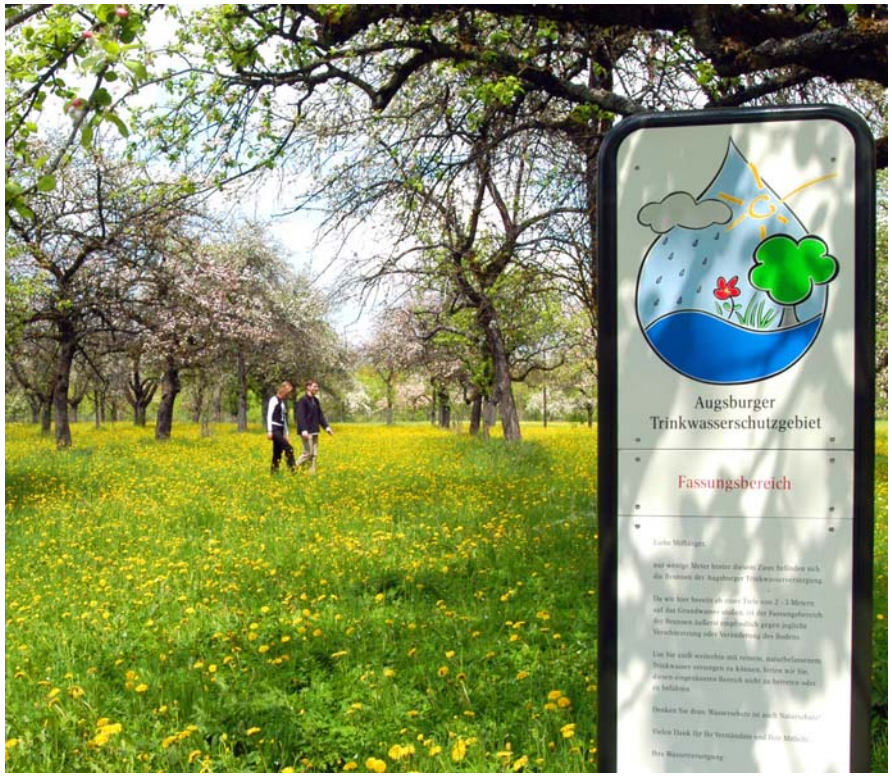
wieder sitzen die Wasserversorger alleine da und „dürfen“ das Problem vor Ort lösen…

..und…

selbst wenn wir wollten, ist für uns der Zugriff auf die LW im Einzugsgebiet praktisch unmöglich!

Von hier. Für uns.
Stadtwerke Augsburg
Energie, Wasser, Verkehr.

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!



Referent: Hr. Dr. Ludwig Friedmann

Thema: Vorstellungen für ein neues Messkonzept zur Untersuchung von PSM und PSM-Metaboliten bei der Grund- und Trinkwasserüberwachung

Kurzfassung des Vortrags auf der Fachtagung am 18./19. November 2008

Pflanzenschutzmittel und deren Metaboliten sind sowohl im Trink- als auch im Roh- und Grundwasser aufgrund ihrer toxikologischen Wirkung oder biologischen Aktivität unerwünschte Kontaminanten. Um frühzeitig negative Veränderungen in dem für Trinkwasserzwecke gewonnenen Grundwasser bzw. im Trinkwasser zu erkennen und ggf. rechtzeitig Abhilfemaßnahmen zu ergreifen, sind regelmäßige geeignete Untersuchungen notwendig. Sowohl die Trinkwasserverordnung (TrinkwV) als auch die bayerische Eigenüberwachungsverordnung (EÜV) fordern deshalb eine Untersuchung des Trink- bzw. Rohwassers auf Pflanzenschutzmittel, deren Vorhandensein in einer bestimmten Wasserversorgung wahrscheinlich ist (TrinkwV) bzw. die in größeren Mengen und/oder über längere Zeiträume im Einzugsgebiet angewendet oder aufgrund der Nutzungsart vermutet werden (EÜV).

Entsprechende Informationen z.B. zu aktuell eingesetzten Pflanzenschutzmitteln im Einzugsbereich ihrer Wassergewinnungsanlagen stehen den Wasserversorgungsunternehmen (WVU) bisher i.a. nicht im erforderlichen Umfang zur Verfügung. Die EÜV enthält zwar eine Liste zu untersuchender Pflanzenschutzmittel, diese ist jedoch durch die Weiterentwicklung der Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und der neueren Erkenntnisse über Abbauprodukte von Pflanzenschutzmitteln (die persistenter und grundwassergängiger als die Ausgangswirkstoffe sein können) z.T. veraltet. Bisher gestalten die WVU ihre Überwachungsprogramme deshalb nach eigener Kenntnis und eigenem Ermessen. Kleine WVU sind hierbei zumeist überfordert. Deshalb ist es notwendig, sowohl den Wasserversorgungsunternehmen als auch den zuständigen Gesundheits- und Wasserwirtschaftsämtern gezielt einschlägige Informationen an die Hand zu geben.

In Bayern wird hierzu in Zusammenarbeit von Landwirtschafts-, Gesundheits- und Wasserwirtschaftsverwaltung ein Überwachungskonzept entwickelt, das landkreisbezogen - unter Berücksichtigung der angebauten Kulturen – gewährleisten soll, dass

auf die tatsächlich relevanten Stoffe untersucht wird und gleichzeitig flächendeckende Erkenntnisse über die Pflanzenschutzmittelbelastung des bayerischen Trinkwassers gewonnen werden. Daten zum Stoffverhalten (wie z.B. zur Grundwassergängigkeit) sowie zur Toxizität der PSM und ihrer Metaboliten werden - soweit bekannt - berücksichtigt. Wo nötig müssen geeignete Analyseverfahren zur Verfügung gestellt werden, so dass sich Aufwand und Kosten der Untersuchungen für die Betreiber in vertretbaren Grenzen halten.

In Abstimmung mit den Gesundheitsämtern und ggf. unter Mitwirkung der Wasserwirtschaftsämter soll so ein verbindliches, zielführendes Untersuchungsprogramm auf PSM und deren Metaboliten entstehen, das sicherstellt, dass die Bevölkerung mit einwandfreiem Trinkwasser versorgt wird.

Referent: H. MR Michael Haug

Thema: Bewertung und offene Fragen für den Grund- und Trinkwasserschutz in Bayern

Kurzfassung des Vortrags auf der Fachtagung am 18./19. November 2008

Im Jahr 2006 wurden in Bayern bis dato unbekannte PSM-Metaboliten nachgewiesen: Desphenylchloridazon (nichttoxisches Abbauprodukt des Rübenherbizids Chloridazon) und Dimethylsulfamid (bei der Trinkwasseraufbereitung mittels Ozonierung potenziell problematisches Abbauprodukt des Fungizides Tolylfluanid). Seitdem stellen sich zur Bewertung dieser und weiterer Funde pflanzenschutzrechtlich „nicht relevanter“ Metaboliten („nrM“) im Grund- und Trinkwasser sowie zu den Konsequenzen hauptsächlich folgende Fragen:

1.) Bis zu welchen Stoffkonzentrationen sind „nrM“ im Grundwasser und im Trinkwasser tolerierbar?
2.) Wie erreicht man einen Überblick und ein repräsentatives Monitoring zu allen möglicherweise im Grund- und Trinkwasser in nennenswerten Konzentrationen nachweisbaren „nrM“?
3.) Welche Maßnahmen zur Minimierung der Belastungen sind zu fordern?
4.) Wie gehen wir mit vorhandenen (Trinkwasser-)Belastungen um?

<u>Zu 1.)</u>

Aus der Sicht des Pflanzenschutzrechts und der PSM-Zulassung liegt der tolerierte Höchstwert für „nrM“ im Grundwasser gemäß EU-Guidance-Dokument bei 10 µg/l. Laut EU-Kommission entspricht diese Bewertung auch der EG-Trinkwasserrichtlinie sowie den Vorgaben nach EU-WRRL und der neuen Grundwasserrichtlinie. Denn der Trinkwasser-Grenzwert bzw. die flächendeckend einzuhaltende Qualitätsnorm von 0,1 µg/l gelten nur für PSM-Wirkstoffe und relevante Abbauprodukte, nicht also für „nrM“. Seitens der EU seien die Regelungen somit kohärent und nicht widersprüchlich. Die Trinkwasserkommission des Bundes fordert dagegen die Einhaltung des Grenzwerts der TrinkwV von 0,1 µg/l für alle PSM-Metaboliten, denn auch die „nrM“ seien anthropogen eingebrachte Xenobiotika und somit „relevante Kontaminanten“, die gemäß Minimierungsgebot vom Trinkwasser fernzuhalten sind. Die UBA-Empfehlung vom April 2008 hat nun für „nrM“ im Trinkwasser Orientierungswer-

te von 1 bzw. 3 µg /l vorgeschlagen, sofern keine einzelstoffbezogene Bewertung erfolgt. Diese Größenordnung scheint auch für Grundwasser ein wesentlich akzeptableres Niveau im Sinne des Besorgnisgrundsatzes im deutschen Wasserrecht und einer tolerierbaren „geringfügigen“ Verunreinigung zu sein. Schließlich gilt auch für das Grundwasser europaweit ein allgemeines Reinhaltegebot bzw. Verschlechterungsverbot, das in der alten und neuen Grundwasserrichtlinie verankert ist. Für den Vollzug im Sinne der TrinkwV lässt die UBA-Empfehlung allerdings noch ungelöste Fragen offen.

Zu 2.)

Das BVL hat inzwischen mehrere Listen von Wirkstoffen und Metaboliten vorgelegt, bei denen auf Grund bekannter Informationen (z.B. Lysimeter-Ergebnisse) mit nennenswerten Funden im Grundwasser gerechnet werden kann, gestaffelt nach prognostiziertem Belastungsniveau und insofern als Anhaltspunkt für die Prioritäten bei einem Monitoring durch die Länder. Dieses Vorgehen ist begrüßenswert. Bayern richtet ein erstes Überblicksmonitoring im Grund- und Trinkwasser danach aus. Es muss aber eine gewisse Sicherheit geschaffen werden, dass die Problematik vollständig erkannt und abgearbeitet wird. Hierzu ist zu fordern, dass mögliche Metaboliten im Rahmen des Zulassungsverfahrens noch eingehender geprüft, ihr mögliches Verhalten bei typischen Trinkwasseraufbereitungsverfahren berücksichtigt, die Analysenmethoden verpflichtend offengelegt sowie Lysimeterversuche und ein regelmäßiges Nachzulassungsmonitoring nach strengeren Maßstäben gefordert werden. Im Rahmen einer verbesserten Kooperation von Industrie, Zulassungsbehörde und Überwachungsbehörden sollten vollzugsrelevante Daten zentral gesteuert zur Verfügung gestellt werden. Für alle Beteiligten muss so eine klare und praxisgerecht nachvollziehbare Bewertungsgrundlage geschaffen werden. Zusätzlich müssen Landwirtschafts-, Wasserwirtschafts- und Gesundheitsbehörden intensiver kooperieren, um PSM und deren Metaboliten dort zu untersuchen, wo sie auch auftreten können. Mit diesem Ziel wird in Bayern derzeit ein Gesamtkonzept erstellt, um letztlich mit vertretbarem Aufwand die Gesamtheit der bewertungsrelevanten PSM und Metaboliten gebietsbezogen erfassen zu können. Die im Pflanzenschutzgesetz neu geforderte schlagspezifische Aufzeichnung des Einsatzes von PSM muss künftig - auch unter Beachtung des Datenschutzes - als Erkenntnisquelle für ein solches PSM-Monitoring herangezogen werden können.

Zu 3.)

Die Trinkwasserkommission und die UBA-Empfehlung vom April 2008 propagieren zur Verhinderung nicht tolerierbarer Belastungen durch „nrM“ kooperative und somit letztlich freiwillige Maßnahmen - z.B. einen Anwendungsverzicht - in ausgewählten Trinkwassereinzugsgebieten. Diese Vorschläge stellen keine Lösung dar, wenn die postulierten Vorsorgewerte von 1 bzw. 3 µg/l ernsthaft eingehalten werden sollen. Eine erneute Absonderung des speziellen Trinkwasserschutzes vom flächendeckenden Schutzniveau des Grundwasserschutzes ist bei diffusen Stoffeinträgen wie Nitrat und PSM weder hilfreich noch vollziehbar. Nicht ohne Grund wurde bereits beim Atrazin-Verbot 1990 in Deutschland und nun bei den Qualitätsnormen für Nitrat und PSM in der Grundwasserrichtlinie der EU auf eine Harmonisierung der Anforderungen beim Grund- und Trinkwasserschutz gesetzt. Auch morgen muss eine Trinkwassergewinnung in natürlichen Einzugsgebieten möglich sein, wo heute noch kein Wasserschutzgebiet besteht. Außerdem ist die Problematik von Tausenden von Einzelwasserversorgungen zu beachten. Wasserschutzgebiete sind - zumindest in den weiteren Schutzzonen - auf die Risikominimierung gegenüber punktuellen bzw. linienförmigen und anlagenbezogenen Stoffeinträgen ausgerichtet. Zur Fernhaltung flächenhaft eingetragener Stoffe wie PSM sind sie nicht das primär geeignete Instrument. Ziel sollte daher sein, zur Reinhaltung des Trinkwassers auf der Basis der UBA-Empfehlung einen flächendeckend rechtsverbindlich gültigen „Grenzwert“ (oder Summengrenzwert) auch für „nrM“ festzusetzen und dessen Einhaltung durch den ungeteilten Grundwasserschutz zu gewährleisten. Konkreter Vorschlag hierzu könnte sein, in der künftigen Grundwasserverordnung des Bundes zur Umsetzung der EU-WRRL und Grundwasserrichtlinie einen angemessenen, bundesweit gültigen „Schwellenwert“ für „nrM“ einzuführen. Im Hinblick auf eine solche nationale Qualitätsnorm müssten dann im Zulassungsverfahren für PSM die Zulassungskriterien hinsichtlich der „nrM“ generell verschärft werden.

Zu 4.)

Für „alte“, zu einem gewissen Stichtag bereits eingetretene Trinkwasserbelastungen durch „nrM“ wird vorgeschlagen, keine pauschale Grenzwertregelung in die Trinkwasserverordnung einzuführen, da dies in vielen Einzelfällen bei dann ggf. vorliegenden „Grenzwertüberschreitungen“ zu unnötigem Vollzugsaufwand und Handlungszwang führen könnte. Die Bewertung für „alte“ Belastungen durch „nrM“ sollte

stoffbezogen erfolgen können. Pauschaler, lediglich formalrechtlich begründeter Zwang zu technischen Maßnahmen wie z.B. Aufbereitung des Trinkwassers wäre bei absoluter humantoxikologischer Nichtrelevanz der Größenordnung gemessener Konzentrationen unsinnig und auch volkswirtschaftlich nicht vermittelbar. Das gute Image des Trinkwassers als bedenkenlos genießbares Getränk aus der Natur kann durch richtige und transparente Aufklärung auch angesichts der Funde anthropogener Spurenverunreinigungen durchaus aufrechterhalten werden. Die Bemühungen betroffener Wasserversorger sollten sich hierzu eher auf eine bessere Risikokommunikation konzentrieren, denn auf allzu puristische und im Konsens nirgends durchsetzbare Anforderungen an die Reinheit von Trinkwasser, den Trinkwasserschutz und die Landnutzung.

Fazit

Der Bund ist weiterhin gefordert, eine Harmonisierung der Anforderungen bei der PSM-Zulassung mit dem trinkwasserrechtlichen Minimierungsgebot zu gestalten und dabei das Primat des flächendeckend einheitlichen Grundwasserschutzes gegenüber diffusen Stoffeinträgen beizubehalten. Nur eine klare und möglichst rechtsverbindliche nationale Regelung für den Zustand des Grundwassers wird ihre Wirkung im Sinne der Vorsorge entfalten können. Auf dieser Basis muss dann ggf. auch auf eine Anpassung von EU-Recht gedrängt werden.