



Pflanzenschutzmittel-Metaboliten

Vorkommen und Bewertung

**Fachtagung des Bayerischen Landesamtes für Umwelt
am 18. und 19.11.2008**

Impressum

Titel der Druckschrift

ISBN (Druck-Version): xxx-x-xxxxxx-xx

ISBN (Online-Version): xxx-x-xxxxxx-xx

Herausgeber:

Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU)

Bürgermeister-Ulrich-Straße 160

86179 Augsburg

Tel.: (08 21) 90 71-0

Fax: (08 21) 90 71-55 56

E-Mail: poststelle@lfu.bayern.de

Internet: www.lfu.bayern.de

Bearbeitung/Text/Konzept:

LfU, Referat 76

Redaktion:

LfU, Referat 76., Dr. Gierig

Bildnachweis:

Bayerisches Landesamt für Umwelt

Druck:

Eigendruck der Druckerei Bayerisches Landesamt für Umwelt

Gedruckt auf Papier aus 100 % Altpapier.

Stand:

06/2009

Diese Druckschrift wurde mit großer Sorgfalt zusammengestellt. Eine Gewähr für die Richtigkeit und Vollständigkeit kann dennoch nicht übernommen werden. Sofern in dieser Druckschrift auf Internetangebote Dritter hingewiesen wird, sind wir für deren Inhalte nicht verantwortlich.

Inhaltsverzeichnis

1	Befunde und Eintragspfade von Pflanzenschutzmitteln in Grund- und Oberflächenwasser	4
2	Zulassung von Pflanzenschutzmitteln in Deutschland	10
3	Modellrechnungen im Rahmen des PSM-Zulassungsverfahrens	16
4	Prüfverfahren und Monitoring im Rahmen des PSM-Zulassungsverfahrens	18
5	Analytik von PSM-Metaboliten	20
6	Ergebnisse der Untersuchungen von PSM-Metaboliten in Grund- und Oberflächenwasser Bayerns	26
7	Ergebnisse von Metaboliten im Grundwasser in Baden-Württemberg	35
8	Pflanzenschutzmittel-Metabolite in Trinkwasser aus Bayern	41
9	Toxikologische Bewertung von relevanten und nicht relevanten PSM-Metaboliten im Grund- und Trinkwasser	48
10	Möglichkeiten und Grenzen der Entfernung von PSM-Metaboliten durch Aufbereitungsverfahren	60
11	Konsequenzen für die Trinkwasserversorgung in Bayern	70
12	Bewertung des Vorkommens von PSM-Metaboliten aus Sicht des DVGW	74
13	Konsequenzen für die Landeswasserversorgung	79
14	Bewertung des Vorkommens von PSM-Metaboliten aus Sicht der Landwirtschaft	81
15	Bewertung des Vorkommens von PSM-Metaboliten aus Sicht der Pflanzenschutzindustrie	86
16	Rechtsfragen im Zusammenhang mit Auswirkungen von Pflanzenschutzmittel-Metaboliten auf Grundwasser	88
17	Schutzgebietskonzept und Vorkommen von PSM-Metaboliten im Trinkwassereinzugsgebiet der Stadtwerke Augsburg	94
18	Überlegungen zu einem neuen Messkonzept für die Untersuchung von PSM und PSM-Metaboliten bei der Grund- und Trinkwasserüberwachung	104
19	Bewertung und offene Fragen für den Grund- und Trinkwasserschutz in Bayern	108

1 Befunde und Eintragspfade von Pflanzenschutzmitteln in Grund- und Oberflächenwasser

Dipl.-Geoökol. Sebastian Sturm und Dipl.-Geol. Joachim Kiefer,
DVGW Technologiezentrum Wasser

Einleitung und Projektbeschreibung

Die Wirkstoffe von Pflanzenschutzmitteln und die meisten ihrer Abbau- und Reaktionsprodukte kommen in der Umwelt nicht natürlich vor und sind anthropogenen Ursprungs (Xenobiotika). Ihr Vorkommen in Oberflächengewässern, im Grundwasser und damit auch im Rohwasser für die Trinkwassergewinnung ist unerwünscht und grundsätzlich zu vermeiden. Die Entfernung von Pflanzenschutzmittelrückständen führt zu erheblichen Mehrkosten bei der Trinkwasseraufbereitung, um die Anforderungen der Trinkwasserverordnung zu erfüllen.

Im Rahmen der DVGW-Studie W1/02/05 wurde die aktuelle Befundsituation von Pflanzenschutzmitteln und PSM-Abbauprodukten in Grund- und Oberflächenwässern Deutschlands erarbeitet und dargestellt. Dazu wurde im Frühjahr 2006 eine Umfrage unter allen DVGW-Mitgliedsunternehmen Wasser durchgeführt und Datenbanken verschiedener regionaler und überregionaler Verbände der Wasserwirtschaft ausgewertet (z. B. der Grundwasserdatenbank der baden-württembergischen Wasserversorger und Oberflächenwasserdaten von WVU an Rhein, Ruhr und Stever). Zudem waren von einigen Länderbehörden Trinkwasserdaten zur Verfügung gestellt worden. Der Abschlussbericht zu diesem Projekt wurde im März 2007 veröffentlicht [Sturm et al. 2007]. Nachfolgend sollen vor allem die Ergebnisse der Umfrage unter den Wasserversorgungsunternehmen vorgestellt werden.

Umfrage unter den DVGW-Mitgliedsunternehmen

An der DVGW-Umfrage 2006 nahmen 517 Wasserversorger, entsprechend rund 36 % der Wasserversorger unter den DVGW-Mitgliedsunternehmen teil. Die Auswertung zeigt, dass bei rund 38 % der 477 beteiligten Wasserversorger mit eigener Wassergewinnung Positivbefunde von Pflanzenschutzmitteln (PSM) in Rohwässern in ihren Einzugsgebieten (Grund- und Quellwässer, Uferfiltrat bzw. künstliche Grundwasseranreicherung oder Oberflächengewässern unterschiedlicher Größe) aus den Jahren 2000 bis 2006 vorliegen (**Abb. 1**).

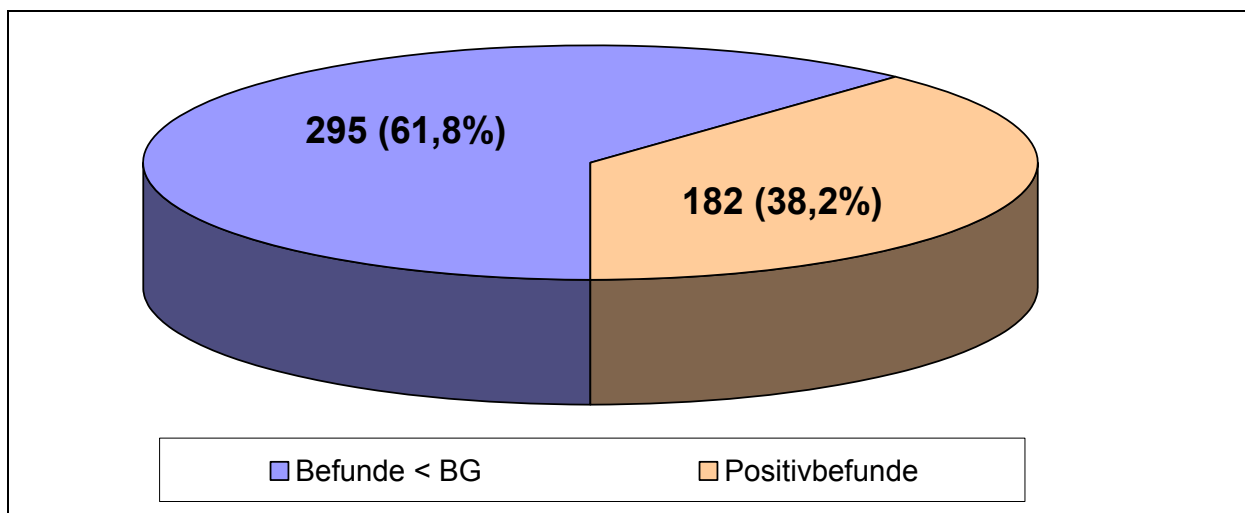


Abb. 1: Anteil der Meldungen nach Befundsituation (100% = 477 Fragebögen; BG = Bestimmungsgrenze)

Das Spektrum der Substanzen umfasste dabei insgesamt genau 100 PSM-Wirkstoffe oder Metaboliten. Davon wurden 60 Stoffe für Grund- und rund 90 für Oberflächenwässer genannt. Ein Vergleich mit den Ergebnissen früherer DVGW-Umfragen unter den Wasserversorgern (1988 und 1994) ergab keine Hinweise auf eine Verbesserung der Belastungssituation.

Die Untersuchungsumfänge der verschiedenen Wasserversorger, die Positivbefunde meldeten, unterschieden sich stark im Parameterspektrum (einige wenige Triazine bis hin zu weit über 160 PSM), der Probennahmehäufigkeit (teils jährliche, teils monatliche Probennahmen), der Art und Anzahl der Probennahmestellen sowie der Ausgestaltung der Messprogramme (Routineüberwachungen oder gezielte Messprogramme).

Da es das vorrangige Ziel der Studie war, Belastungsschwerpunkte aufzuzeigen und Hinweise auf „potenziell problematische“ Wirkstoffe zu erhalten, wurde von jeder Rückmeldung die Maximalkonzentration je Wirkstoff und Art der Probennahmestelle (z. B. Brunnen oder Grundwassermessstelle) in die weitere Auswertung übernommen. Die so ermittelten häufiger genannten Stoffe sind in **Abb. 2** und **Abb. 3** dargestellt. Erwartungsgemäß führen Desethylatrazin und sein Ausgangswirkstoff Atrazin die Statistik mit weit über 100 Nennungen an.

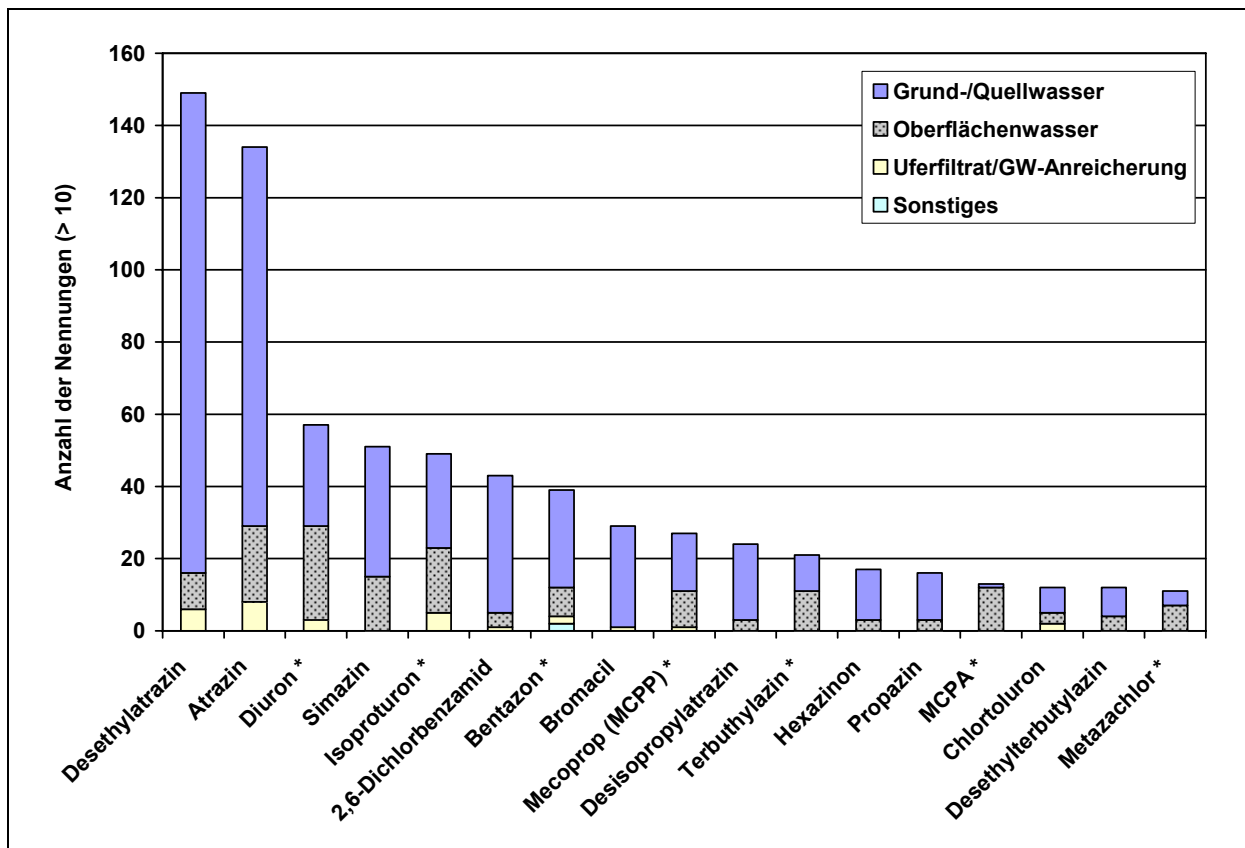


Abb. 2: PSM mit über 10 Nennungen: die Höhe des Balkens entspricht der Summe aller Nennungen; mit * gekennzeichnet sind aktuell zugelassene Wirkstoffe

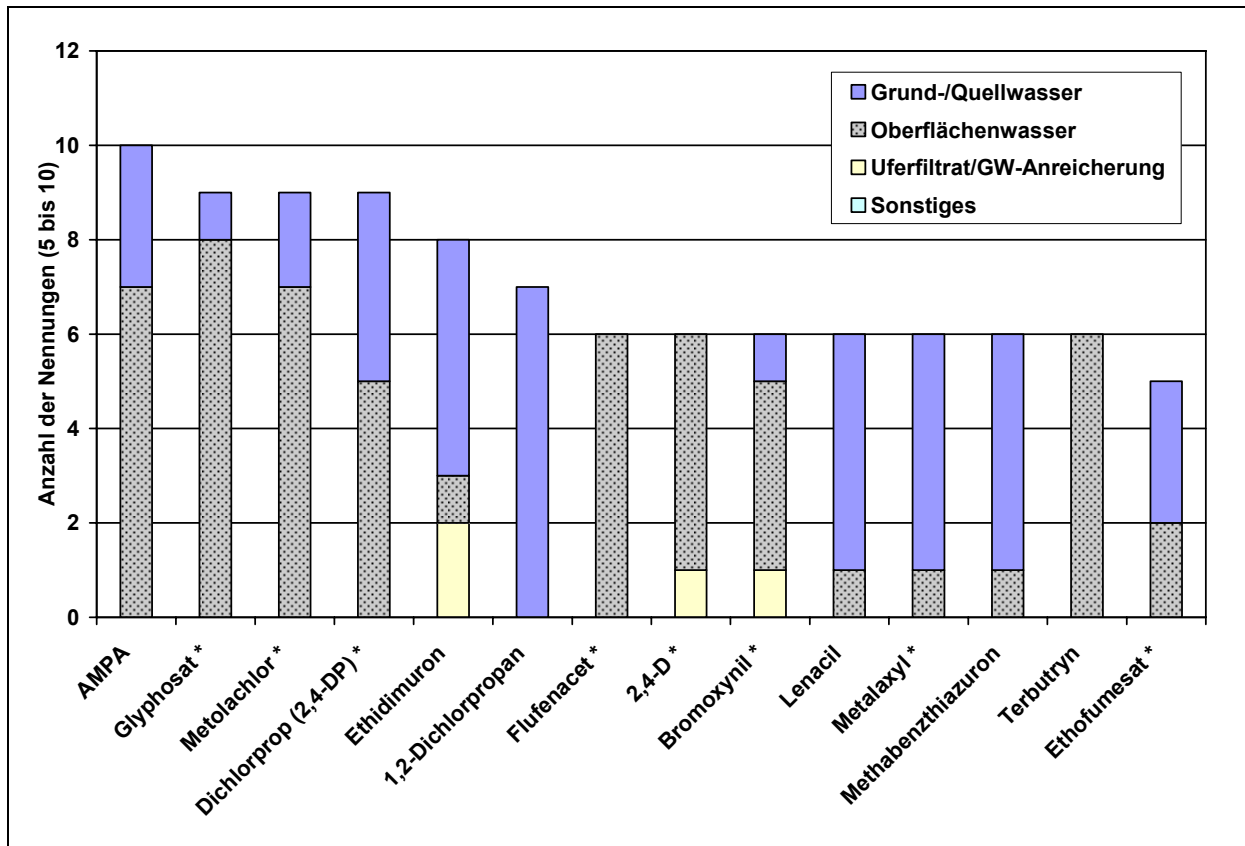


Abb. 3: PSM mit 5 bis 10 Nennungen: die Höhe des Balkens entspricht der Summe aller Nennungen; mit * gekennzeichnet sind aktuell zugelassene Wirkstoffe

Die niedrigsten gemeldeten Befunde liegen naturgemäß mit Werten um $0,01 \mu\text{g/L}$ an der Bestimmungsgrenze einzelner Stoffe. Insgesamt wurden für 82 Parameter Konzentrationen über $0,1 \mu\text{g/L}$ angegeben (41 Stoffe im Grundwasser, 73 im Oberflächenwasser). Derartige Konzentrationen würden im Trinkwasser eine Überschreitung des PSM-Einzelstoffgrenzwertes nach Trinkwasserverordnung von $0,1 \mu\text{g/L}$ bedeuten und eine Nutzung dieser Wässer für die Trinkwasserversorgung teils erheblich beeinträchtigen. Zudem stellen diese Befunde eine Verletzung des Gewässerqualitätsziels nach EU-Grundwasserrichtlinie (Richtlinie 2006/118/EG) bzw. der LAWA-Zielvorgabe für Oberflächengewässer (Schutzgut Trinkwasserversorgung) dar. Die Höchstwerte betragen nahezu immer ein Vielfaches dieses Grenz- und Zielwertes und erreichen zum Teil Konzentrationen über $1 \mu\text{g/L}$ bis hin zu mehreren Mikrogramm pro Liter.

Bei der DVGW-Umfrage zeigte sich, dass neben den üblicherweise zu erwartenden Wirkstoffen wie Atrazin bzw. häufigen PSM-Abbauprodukten insgesamt die Hälfte aller für Rohwässer genannten Substanzen nicht mehr zugelassene PSM-Wirkstoffe und zu über 40 % Wirkstoffe aktuell zugelassener PSM sind (**Abb. 4**). Unter den häufigsten Nennungen im Oberflächenwasser dominieren aktuell zugelassene Wirkstoffe, im Grundwasser finden sich unter den häufigsten Nennungen vermehrt nicht zugelassene Wirkstoffe oder Metaboliten. Bezüglich des Anteils zugelassener Mittel an allen Stoffen mit Positivbefunden besteht jedoch kein signifikanter Unterschied zwischen Grund- und Oberflächenwässern.

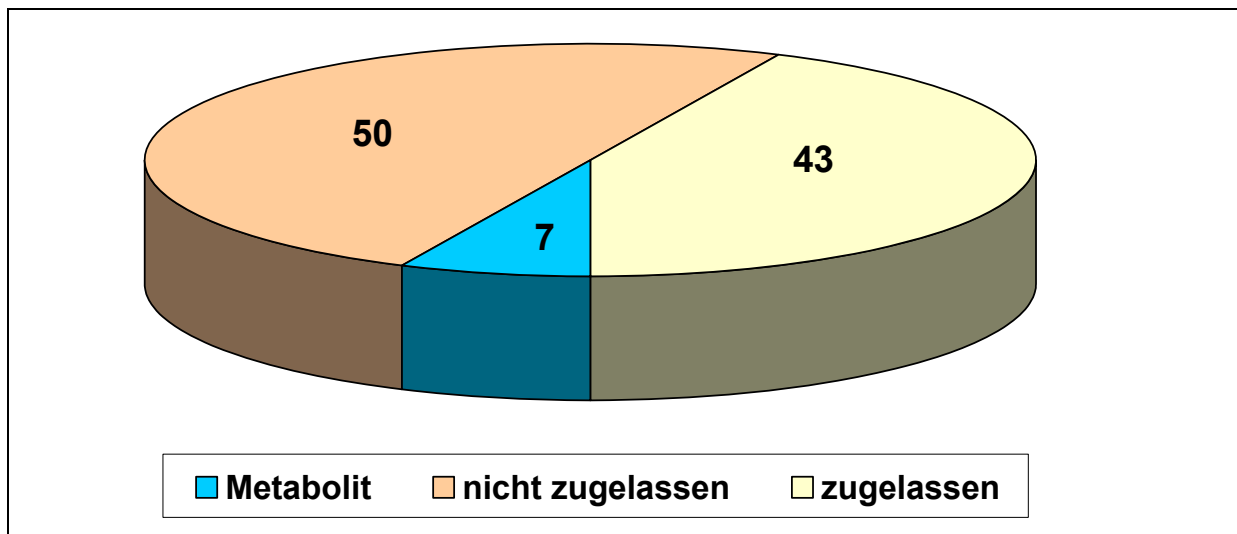


Abb. 4: Zulassungsstatus der Positivbefunde (Grund- und Oberflächenwasser, 100% = 100 Substanzen)

Die Ergebnisse der zusätzlich ausgewerteten behördlichen Überwachungsprogramme bestätigen 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. Die Oberflächenwasser-Daten sind für die Wasserversorgungswirtschaft bei der Trinkwassergewinnung aus Oberflächengewässern und bei der Uferfiltration sowie im Hinblick auf die Rolle der Fließgewässer als „Vorfeldmessstellen“ für das Grundwasser relevant. Die stärkere Berücksichtigung der Ergebnisse der Wasserversorger zur PSM-Belastung des Grundwassers kann eine wesentlich erweiterte Datenbasis für Bemühungen zur Ermittlung der Eintragspfade im Rahmen der Fundaufklärung darstellen.

Schwierigkeiten bei der Beurteilung der Belastungssituation und bei der Vergleichbarkeit der verschiedenen Datenquellen ergeben sich aus der unterschiedlichen Gestaltung der Messprogramme. Vor allem bei Stoffen, die durch weniger Positivbefunde auffällig wurden, hängt dies möglicherweise weniger von ihrem tatsächlich geringeren Auftreten in den Grundwässern ab, sondern vielmehr von dem Maß, in dem sie bei den Messprogrammen überhaupt berücksichtigt werden.

Reaktionen der Wasserversorger auf PSM-Befunde

Im Rahmen der DVGW-Umfrage wurden die Wasserversorger gebeten, ihre Reaktionen auf die gemeldeten Positivbefunde zu beschreiben. Die häufigste genannte Reaktion ist die Suche nach den Ursachen und eine verstärkte Kontrolle und Überwachung. Genannte Maßnahmen reichen von Nachkontrollen, Untersuchungen und Probennahmen im Einzugsgebiet bis hin zur Befliegung des Wasserschutzgebietes.

Darüber hinaus melden die meisten Wasserversorgungsunternehmen das Bekanntwerden von PSM-Befunden in Gewässern in ihrem Wirkungsbereich an die Behörden, meist Gesundheitsamt und Untere Wasserbehörde. Seltener gingen die Meldungen (zusätzlich) an das Landwirtschaftsamt und an die Landesumweltämter. In einem Fall (Schadensersatzklage gegen einen möglichen Verursacher) wurde vom Wasserversorger die Polizei eingeschaltet. Bemerkenswert ist hierbei, dass von keinem Wasserversorger eine direkte Meldung an das Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) oder das Umweltbundesamt (UBA) erwähnt wurde, obwohl dies einen möglichen, und den wohl kürzesten, Meldeweg der „Fundaufklärung“ im Zulassungsverfahren darstellt.

Als mutmaßliche Verursacher einer Belastung wurden meist Landwirte, Winzer oder Gartenbaubetriebe, gelegentlich die Deutsche Bahn und je einmal eine Baumschule und ein Deponiebetreiber genannt, zu denen die Wasserversorger häufig Kontakt aufnahmen. Einen „Sonderfall“ einer intensiven Kontaktaufnahme stellt die Zusammenarbeit von Wasserwirtschaft und Landwirtschaft dar, etwa im Rahmen einzugsgebietsbezogener Kooperationen oder durch Bewirtschaftungsvereinbarungen und Förderprogramme.

Als aus Sicht der Wasserwirtschaft „extreme“ Maßnahmen mussten in fünf Prozent der gemeldeten Fälle betroffene Fassungsanlagen außer Betrieb genommen und in vier Prozent eine Aktivkohle-Aufbereitung errichtet und in Betrieb genommen werden.

Als eine weitere Maßnahme, die das Engagement der WVU als Reaktion auf Befunde zeigt, sei hier noch die Öffentlichkeitsarbeit von Versorgungsunternehmen erwähnt, durch die für die Belange des Trinkwasserschutzes geworben wird, um künftige Einträge vorbeugend zu verhindern.

Eintragspfade und Stoffeigenschaften

Da davon ausgegangen werden muss, dass die Eintragspfade für zugelassene Mittel weiterhin bestehen, kann deren Auftreten in Gewässern nicht allein auf „Altlasten“ zurückgeführt werden. Nach der Auswertung der Umfrageergebnisse sowie der Literatur zu möglichen Eintragspfaden von PSM in Gewässer wurde daher für die häufigsten genannten zugelassenen Wirkstoffe die Anwendungsbereiche und Aufwandmengen aus dem landwirtschaftlichen und nicht-landwirtschaftlichen Bereich sowie die chemisch-physikalischen Stoffeigenschaften zusammengestellt.

Diese Auswertung der möglichen Kausalketten zeigt, dass die Positivbefunde zum überwiegenden Teil bei PSM-Wirkstoffen auftreten, die aus Sicht der Wasserversorgung eine „ungünstige“ Kombination der chemisch-physikalischen Eigenschaften aufweisen, die also eine Versickerung und eine Verlagerung in die Gewässer begünstigen. Auffällig sind hier oft hohe Wasserlöslichkeiten, die teils weit über 30 mg/L bis hin zu mehreren 100 g/L liegen, K_{OC} -Werte (Adsorptionskoeffizient an organischer Substanz) teils deutlich unter 500 mL/g und $\log K_{OW}$ -Werte (Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient) weit unter 2,5. Ein Parameter allein kann als Kriterium zur Beurteilung einer Gewässergefährdung nicht herangezogen werden, als kritisch zeigten sich allerdings Kombinationen von ungünstigen Stoffeigenschaften vor allem in Verbindung mit hohen Absatz- und Aufwandmengen. Unter den häufigsten PSM-Funden in Gewässern finden sich auch Stoffe wie z. B. Glyphosat, die v. a. aufgrund der sehr hohen Absatz- und Aufwandmengen und wegen ihres Einsatzes auf Nichtkulturland aus Sicht der Wasserwirtschaft als sehr bedenklich anzusehen sind. Es ist grundsätzlich zu beachten, dass das Gefährdungspotential von Wirkstoffen nur dann realistisch zu beurteilen ist, wenn die konkreten Standort- und Ausbringungsbedingungen berücksichtigt werden.

Fazit

Auch wenn es Hinweise auf Fehlverhalten der Anwender und illegale PSM-Einsätze gibt, ist angesichts der Vielzahl der Befunde und ihrem bundesweiten Auftreten sowie der zugelassenen Anwendungsbereiche und ungünstiger Stoffeigenschaften nicht auszuschließen, dass auch bei sachgerechtem und bestimmungsgemäßen Gebrauch dieser Mittel Einträge in Oberflächenwässer und das Grundwasser nicht verhindert werden können. Doch gerade diese Beeinträchtigung der Gewässer und des Naturhaushaltes muss durch die Prüfung und Bewertung der Mittel in Zulassungsverfahren ausgeschlossen sein.

Kenntnisdefizite und Forschungsbedarf liegen insbesondere im Bereich der Befundsituation von bislang wenig in den gängigen Messprogrammen enthaltenen Parametern, wie neu zugelassene Wirk-

stoffe oder Wirkstoffgruppen, oder bislang nicht bekannte, wenig beachtete oder messtechnisch schwer zu erfassende Metaboliten. Um die Datengrundlage aus der DVGW-Umfrage 2006 fortzuschreiben und um auch zukünftig über eine verlässliche Datenbasis zur Beurteilung der Belastungssituation aus Sicht der Wasserversorgung zu verfügen, wäre die Einrichtung einer bundesweiten „Datenbank Wasserversorgung“ denkbar. Diese könnte das frühzeitige Erkennen von Problemstoffen mit entsprechenden Hinweisen und Empfehlungen an die Versorgungsunternehmen ermöglichen und zudem als Plattform für eine koordinierte und zeitnahe Meldung von potentiell zulassungsrelevanten Befunden an die Zulassungsbehörde dienen.

Das aktuelle Zulassungsverfahren wurde in der aktuellen DVGW-Studie dargestellt und daraus die Notwendigkeit aufgezeigt, neben einer verstärkten Kontrolle der Anwendungspraxis, das Zulassungsverfahren für Pflanzenschutzmittel hinsichtlich des Gewässerschutzes zu modifizieren. Die erforderlichen „Grundsätze und Leitlinien für eine gewässerschutzorientierte Pflanzenschutzpolitik“ [DVGW 2002] wurden vom DVGW-Projektkreis „Landbewirtschaftung und Gewässerschutz“ erarbeitet. Sie sind auch im DVGW-Positionspapier „Gewässerschutz und chemischer Pflanzenschutz“ [DVGW 2006] dargelegt. Darauf aufbauend wurden in der Studie Vorschläge und Anforderungen der Wasserversorgungswirtschaft für die gewässerschutzorientierte Verbesserung des Zulassungsverfahrens für Pflanzenschutzmittel sowie für begleitende Maßnahmen zur PSM-Anwendungspraxis und zum Gewässermonitoring benannt und näher erläutert, die zu einer Verbesserung der Situation beitragen und künftige Einträge in Gewässer verhindern können.

Literatur

DVGW 2002: Leitlinien für die Pflanzenschutzpolitik und ordnungsgemäße Landbewirtschaftung im Pflanzenschutz. Bericht des DVGW-Projektkreises „Landbewirtschaftung und Gewässerschutz“ im Technischen Komitee „Grundwasser und Ressourcenmanagement“. DVGW-Projektkreis "Landbewirtschaftung und Gewässerschutz" im Technischen Komitee "Grundwasser und Ressourcenmanagement" (Hrsg.): DVGW energie | wasser-praxis Jg. 53. 2002. H. 9, 12-15.

DVGW 31.3.2006: DVGW-Positionspapier "Gewässerschutz und chemischer Pflanzenschutz".
<http://www.dvgw.de/wasser/informationen/frdasfach/index.html> .

Sturm S., Kiefer J., Eichhorn E. 2007: Befunde von Pflanzenschutzmitteln in Grund- und Oberflächenwässern und deren Eintragspfade. Bedeutung für die Wasserwirtschaft und das Zulassungsverfahren. DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) Karlsruhe (Hrsg.): Pflanzenschutzmittel in Böden, Grund- und Oberflächenwasser - Vorkommen, Abbau und Zulassung. Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser Karlsruhe 31, 185-310, ISSN: 1434-5765.

Autoren

Dipl.-Geoökol. Sebastian Sturm, Dipl.-Geol. Joachim Kiefer
DVGW Technologiezentrum Wasser (TZW) Karlsruhe
Karlsruher Str. 84
76139 Karlsruhe
Tel.: 0721 9678-207
Fax. 0721 9678-102
E-Mail: sturm@tzw.de
Internet: www.tzw.de

2 Zulassung von Pflanzenschutzmitteln in Deutschland

Dr. Karin Corsten, Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit

Rechtliche Grundlagen

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

Neben der nationalen Zulassung der PSM durch die einzelnen Mitgliedstaaten gibt es eine gemeinschaftliche Überprüfung der Wirkstoffe auf europäischer Ebene. Werden Wirkstoffe bei der Gemeinschaftsprüfung nicht in Anhang I der RL 91/4141/EWG aufgenommen, dann dürfen diese nicht in den national zugelassenen PSM enthalten sein. Das Programm unterscheidet Altwirkstoffe, die vor 1993 auf dem Markt waren und neue Wirkstoffe.

Das Altwirkstoff-Programm wurde Ende 2008 nahezu abgeschlossen. Von insgesamt 936 Wirkstoffen wurden 194 Wirkstoffe in Anhang I der RL 91/4141/EWG aufgenommen. 711 Wirkstoffe wurden nicht in Anhang I aufgenommen, davon viele aufgrund formaler Mängel (keine Notifizierung, Überschreitung von Fristen), bei 31 Wirkstoffen steht die Entscheidung noch aus. Von 146 neuen Wirkstoffen wurden 82 in Anhang I aufgenommen, 9 nicht aufgenommen und 55 sind noch nicht entschieden (Stand: 31. Dezember 2008).

Das Zulassungsverfahren

Die Zulassungsbehörde für PSM in Deutschland ist das Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL). Das BVL arbeitet dabei mit drei Bewertungsbehörden zusammen: dem Umweltbundesamt, dem Bundesinstitut für Risikobewertung und dem Julius Kühn-Institut – Bundesforschungsanstalt für Kulturpflanzen. Die wissenschaftlichen Bewertungen bilden die Grundlage für das BVL, um über die Zulassungsfähigkeit zu entscheiden und ggf. geeignete Maßnahmen zur Verminderung von Risiken vorzuschreiben (Risikomanagement). Risikobewertung und Risikomanagement sind somit institutionell getrennt. Damit ist die Unabhängigkeit der Bewertung sichergestellt, konsistente Entscheidungen können getroffen werden und mehr Transparenz wird gewährleistet.

Das Zulassungsverfahren besteht aus einer drei Monate dauernden Vorprüfung und einer zwölfmonatigen Hauptprüfung. In der Vorprüfung prüft das BVL zunächst, ob alle üblicherweise erforderlichen Unterlagen eingereicht wurden. Die Studien werden dann in einem elektronischen Dokumentenverwaltungs- und Vorgangsbearbeitungssystem erfasst. Zur Vorprüfung gehören auch die Prüfung ausgewählter physikalisch-chemischen Eigenschaften, die Prüfung der Identität des Pflanzenschutzmittels und der Wirkstoffe sowie die Festlegung der Anwendungsgebiete.

Anschließend werden die eingereichten Daten und Dokumente sowie der Bericht des BVL über die Ergebnisse der Vorprüfung an die Bewertungsbehörden weitergeleitet. Die Bewertungsbehörden prüfen in der Hauptprüfung die Unterlagen für ihren jeweiligen Prüfbereich und erstellen Bewertungsberichte.

Bei der Bewertung werden folgende Prüfbereiche berücksichtigt:

- Zusammensetzung des Mittels, physikalische und chemische Eigenschaften,
- Wirksamkeit und Anwendung,
- Analytik,
- Gesundheit (Toxikologie, Anwendungssicherheit, Rückstandsverhalten),
- Verhalten in der Umwelt, Grundwasser,
- Auswirkungen auf Nichtzielorganismen.

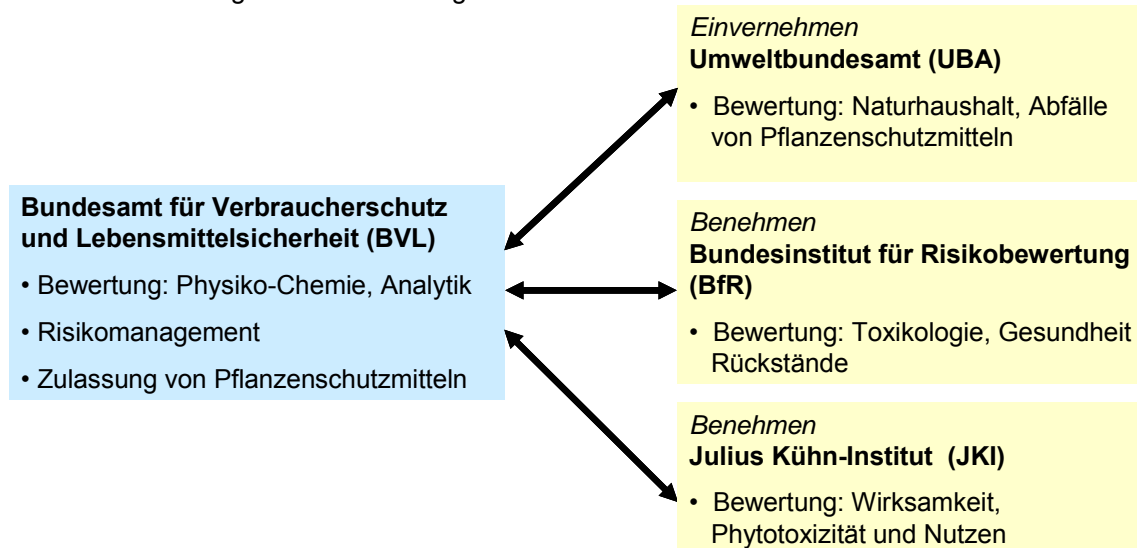


Abb. 1: Am Zulassungsverfahren beteiligte Behörden und Aufgaben

Die Bewertungsberichte der Behörden bilden die Grundlage für die Risikomanagemententscheidungen des BVL. Dazu gehören alle Maßnahmen die zur Minderung von potentiellen Risiken getroffen werden können und die Entscheidung über die Zulassung. Mit der Zulassung wird festgelegt wie und wofür das PSM eingesetzt werden darf (Indikationszulassung). Das Anwendungsgebiet schreibt die Kultur und den Schadorganismus vor, z. B. gegen saugende Insekten in Weißkohl. Weiterhin werden die maximale Aufwandmenge, die maximale Anzahl der Anwendungen und die Wartezeit bis zur Ernte vorgeschrieben. Anwendungsbestimmungen regeln z. B. einzuhaltende Abstände zu Oberflächengewässern oder Saumbiotopen. Ziel des Risikomanagements ist, die sichere Anwendung eines Pflanzenschutzmittels zu gewährleisten. Vor der Zulassung wird dem Sachverständigenausschuss für die Zulassung von Pflanzenschutzmitteln (SVA) der Zulassungsbericht des BVL mit den beabsichtigten Entscheidungen und Maßnahmen sowie die Bewertungsberichte der Bewertungsbehörden zur Anhörung vorgelegt. Die Mitglieder des SVA kommen aus Forschungseinrichtungen und Behörden der Fachrichtungen Pflanzenschutz, Verbraucherschutz und Umweltschutz und werden vom Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz berufen. Nach der Beratung im SVA entscheidet das BVL über die Zulassung eines Pflanzenschutzmittels.

Die Anforderungen an die von den Antragstellern vorzulegenden Daten wie auch die Bewertungskriterien sind grundsätzlich in den Anhängen der RL 91/414/EWG festgelegt, unterliegen aber 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. Derzeit sind in Deutschland 1052 Pflanzenschutzmittel mit 249 Wirkstoffen zugelassen (Stand: 6. Januar 2009). Das BVL gibt jährlich ein Pflanzenschutzmittel-Verzeichnis mit allen Zulassungsdaten heraus, außerdem steht im Internetangebot des BVL eine Online-Datenbank zur Verfügung, die monatlich aktualisiert wird: www.bvl.bund.de/infopsm.

Bewertung von Pflanzenschutzmitteln

Für die Zulassung eines PSM in Deutschland müssen vom Antragsteller Unterlagen eingereicht werden, die den Anforderungen der Anhänge II und III der RL 91/414/EWG genügen. Insbesondere im Bereich Naturhaushalt wird ein gestuftes Verfahren angewendet, d. h. aufwändigere Studien müssen nur dann vorgelegt werden, wenn vorausgehende Informationen nicht ausreichen bzw. festgelegte Werte überschritten werden. Die Studien müssen entsprechend gültiger Testrichtlinien, soweit vorhanden, durchgeführt und dokumentiert sein. Auszugsweise werden nachfolgend Prüfbereiche beschrieben, die insbesondere das Grundwasser und die Relevanz von Metaboliten betreffen.

Bewertung des Umweltverhaltens von Wirkstoffen und Metaboliten

Für den Wirkstoff und seine Metaboliten, die in einer Bodenabbaustudie in Konzentration von mehr als 5 % der Gesamtradioaktivität an zwei aufeinander folgenden Messterminen oder mindestens einmal > 10 % aufgetreten sind, wird die Verteilung und der Verbleib in der Umwelt beurteilt, das Gefährdungspotential für die Umwelt eingestuft und die Exposition für Nichtzielorganismen abgeschätzt. Exemplarisch 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 markierten Wirkstoff werden im Labor der Wirkstoffabbau, die Bildung und der weitere Abbau von Metaboliten, die Mineralisierung zu Kohlendioxid sowie die Festlegung in der Bodenmatrix (gebundene Rückstände) geprüft. Erfolgt der Abbau im Labor nur langsam (DT_{50} 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 Bodenarten. 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 Lysimeter- oder Feldversickerungsstudien durchgeführt werden. Die Lysimeter aus gewachsenen Bodenkernen werden unter Freilandbedingungen bewirtschaftet; das Sickerwasser wird aufgefangen und analysiert. Lysimeterstudien müssen bestimmte Voraussetzungen z. B. an die Bodenzusammensetzung und Niederschlagsmengen im Versuchszeitraum erfüllen, damit ein „realistic worst case“ in Bezug auf die Versickerungsneigung simuliert wird. Durch die Applikation von radioaktiv markiertem Wirkstoff ist eine Identifizierung von Abbauprodukten im Boden und Sickerwasser möglich. Zusätzlich wird das Lysimeter am Versuchsende in dünne Bodenschichten aufgeschnitten und die Radioaktivität, sowie die Wirkstoff- und Metabolitengehalte in den verschiedenen Bodentiefen ermittelt (Winkler et al, 1999).

Durch die gesetzlichen Zulassungsvoraussetzungen ist das Grundwasser als absolutes Schutzgut hervorgehoben. Daher sind Sickerwasser-Konzentrationen, die über dem auch für Trinkwasser geltenden Grenzwert von 0,1 µg/L für den Wirkstoff und für relevant bewertete Metaboliten liegen, nicht akzeptabel und führen zur Versagung der Zulassung.

Bewertung der Ökotoxikologie

Die Abschätzung der Exposition ist Grundlage für die Bewertung möglicher Auswirkungen auf Nichtzielorganismen wie z. B. Fische in Oberflächengewässern, die in der Nachbarschaft zur behandelten Fläche liegen. 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 Nichtzielarthropoden (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.

Unterschieden werden Tests mit dem reinem Wirkstoff und Metaboliten, die in den jeweiligen Umweltkompartimenten auftreten können, und Tests mit dem fertig formulierten Pflanzenschutzmittel. Aus den Tests werden ökotoxikologische Endpunkte wie LD50-Werte (=Lethal Dose) oder NOEC-Werte (=No Observable Effect Concentration) abgeleitet. Die Zulassung eines PSM ist nur möglich, wenn zwischen den LD50- bzw. NOEC-Werten Sicherheitsfaktoren in der Regel zwischen 100 und 5 im Vergleich zu den voraussichtlichen Umweltkonzentrationen bestehen (Guidance Document on Terrestrial Ecotoxicology, 2002, Guidance Document on Aquatic Ecotoxicology, 2002).

Gesundheitliche Bewertung

Risikobewertung und Risikomanagement im Bereich Gesundheit betrifft/umfasst den Verbraucher, Anwender, Arbeiter und unbeteiligte Personen. Da Rückstände von PSM keine vermeidbaren Nebenwirkungen sind, sondern das Wirkprinzip darstellen (sie sollen die Pflanzengesundheit möglichst lange sicherstellen), werden für Erntegüter Rückstandshöchstgehalte festgelegt. Diese Rückstandshöchstgehalte basieren auf Rückstandsergebnissen nach bestimmungsgemäßer Anwendung. Toxikologisch bedeutsame Metaboliten werden in diese Rückstandshöchstgehalte mit einbezogen (Summenparameter); teilweise werden auch für Metaboliten eigene Rückstandshöchstgehalte festgesetzt. Bei der Bewertung wird auch die Aufnahme von Wirkstoffen oder Metaboliten mit dem Trinkwasser berücksichtigt. Es wird die zu erwartende Konzentration im Grundwasser zu Grunde gelegt (unter Berücksichtigung des Trinkwasser-Grenzwerts von 0,1 µg/l für Wirkstoffe und relevante Metaboliten).

Bewertung der Relevanz von Metaboliten im Grundwasser

Die Bewertung der Relevanz im Grundwasser erfolgt für Metaboliten, die dort mit einer Konzentration größer 0,1 µg/L auftreten können. Bei der Einstufung werden die biologische Aktivität (pestizide Wirksamkeit), die ökotoxikologischen Eigenschaften und die toxikologischen Eigenschaften berücksichtigt. Im ersten Schritt wird hierzu mit Hilfe von Modellrechnungen oder Lysimeterstudien festgestellt, welche Metaboliten in welcher Konzentration im Grundwasser zu erwarten sind. Ein Metabolit ist als relevant zu definieren, wenn er hinsichtlich seiner pestiziden (biologischen) Aktivität vergleichbare Eigenschaften wie die Muttersubstanz besitzt. Im Rahmen der ökotoxikologischen Relevanzbewertung (s. o.) werden die Auswirkungen auf Grund- und Oberflächenwasserorganismen geprüft. Ein Metabolit ist relevant, wenn er bestimmte toxikologische Eigenschaften aufweist, die als schwerwiegend zu beurteilen sind (z. B. Einstufung als sehr giftig, giftig, krebserzeugend, erbgutverändernd oder fortpflanzungsfördernd).

Wird der Metabolit als relevant beurteilt, ist er wie ein Wirkstoff zu behandeln. Für nicht relevante Metaboliten, die sich durch entsprechende Untersuchungen als nicht genotoxisch erwiesen haben und de-

ren Muttersubstanz keine Einstufung wegen besonderer gesundheitsgefährlicher Eigenschaften (z. B. sehr giftig, giftig, krebserzeugend, erbgutverändernd, fortpflanzungsgefährdend) aufweist, die auch auf den Metaboliten zu übertragen wäre, werden Konzentrationen im Grundwasser bis zu 0,75 µg/L als akzeptabel angesehen ohne weitere Studien durchzuführen. Eine dauerhafte Konzentration nicht relevanter Metaboliten von mehr als 10 µg/L im Grundwasser sollte grundsätzlich nicht überschritten werden (Guidance Document on the Assessment of the Relevance of Metabolites in Groundwater, 2003, Michalski et al., 2004).

Nachzulassungsmonitoring

Die Aufgaben des BVL enden nicht mit der Zulassung eines Pflanzenschutzmittels. Im BVL werden auch Informationen über Vorfälle mit Pflanzenschutzmitteln oder Hinweise auf unerwünschte Nebenwirkungen gesammelt. Hierzu gehören z. B. Meldungen über Haus- und Wildtierverschüttungen durch Pflanzenschutzmittel oder Funde von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen im Grund- und Oberflächenwasser. Zusätzlich sind die Zulassungsinhaber gemäß § 15a Pflanzenschutzgesetz verpflichtet, dem BVL neue Erkenntnisse über Auswirkungen eines Pflanzenschutzmittels auf die Gesundheit von Mensch und Tier sowie auf den Naturhaushalt unverzüglich mitzuteilen.

In begründeten Fällen kann das BVL zulassungsbegleitend die Auflage zur Durchführung weiterer Studien erteilen, um die Zulassung und die Wirksamkeit der vom BVL getroffenen Managementmaßnahmen zu überprüfen (Aden et al, 2002). Werden Wirkstoffe von zugelassenen Pflanzenschutzmitteln verstärkt im Grundwassermonitoring der Länder nachgewiesen oder gehen Meldungen von Wasserwerken oder Forschungseinrichtungen im BVL über Wirkstofffunde oberhalb des Trinkwasser-Grenzwerts von 0,1 µg/L ein, wird dem Zulassungsinhaber die Klärung der Ursachen auferlegt („Fundaufklärung“). Mit Erteilung der Zulassung kann vom Zulassungsinhaber die Erarbeitung bestätigender Daten gefordert werden, z. B. in folgenden Fällen:

- Eingeschränkte Übertragbarkeit von Standardstudien auf zugelassene Anwendungsgebiete (Anwendung auf nicht landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzten Flächen, z. B. Gleisanlagen),
- Vorliegen spezieller Stoffeigenschaften (z. B. starke Abhängigkeit der Sorption vom pH-Wert),
- Überprüfung der Konzentration nicht relevanter Metaboliten im Grundwasser.

Die Ergebnisse einer Fundaufklärung oder einer Nachzulassungs-Monitoringstudie können zur Änderung oder dem Widerruf einer Zulassung eines Pflanzenschutzmittels führen.

Weiterführende Literatur

91/414/EWG: Richtlinie des Rates über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln (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, European Commission, Sanco/221/2000 – rev.10, 25 February 2003

Guidance Document on Aquatic Ecotoxicology, European Commission, Sanco/3268/2001 rev.4 (final), 17 October 2002

Guidance Document on Terrestrial Ecotoxicology, European Commission, SANCO/10329/2002 rev 2 final, 17 October 2002

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

Autorin

Dr. Karin Corsten
Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL)
Abteilung Pflanzenschutzmittel
Messeweg 11-12
38104 Braunschweig

3 Modellrechnungen im Rahmen des PSM-Zulassungsverfahrens

Dr. Gerhard Görlitz, Bayer CropScience Aktiengesellschaft

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. PEC_{gw} ("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 Relevanzkriterium nicht erfüllen, im Zulassungsverfahren ein PEC_{gw} 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 Pflanzenschutzmittelherstellern 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.

Autor

Dr. Gerhard Görlitz
Environmental Modelling
Bayer CropScience Aktiengesellschaft
BCS AG-D-MEF
Monheim, 6690

4 Prüfverfahren und Monitoring im Rahmen des PSM-Zulassungsverfahrens

Dr. Joachim Dressel, BASF Aktiengesellschaft

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-Trinkwasserrichtlinie 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 zu-nächst 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, versickerungs-relevante 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. Kuchler, B. Peters, H. Ressler, 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 Funden und zur Durchführung von zulassungsbegleitenden Monitoringstudien, Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd., 54 (5), S. 125-129

Autor

Dr. Joachim Dressel
BASF Aktiengesellschaft
E-APE/DT - LI556
D-67117 Limburgerhof

5 Analytik von PSM-Metaboliten

Dr. Manfred Sengl, Bayerisches Landesamt für Umwelt

Einführung

Bereits seit vielen Jahren werden einzelne PSM-Metaboliten in Monitoringprogrammen 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 Herbizids Atrazins. In gleicher Weise wurden auch die Metaboliten anderer gebräuchlicher Triazinherbizide meist miterfasst. Dabei wurde u.a. festgestellt, dass in den letzten Jahren die Zahl der Nachweise von Desethylterbutylazin zunahm. Das Abbauprodukt des Dichlorbenils, 2,6-Dichlorbenzamid, wurde auf Grund seiner Mobilität im Boden häufig im Grundwasser nachgewiesen, was 2004 zu einer endgültigen Rücknahme der Zulassung führte. Auch Aminomethylphosphonsäure (AMPA) als Abbauprodukt des Breitbandherbizids Glyphosat wird in Grund- und Oberflächengewässern häufiger nachgewiesen. Für einige polare PSM-Metaboliten - wie z.B. Hydroxytriazine - wurden spezielle Analyseverfahren entwickelt [1], aber in der Praxis selten angewandt.

Aktuelle Aufgabenstellung

Bis vor kurzem hatten die Umweltbehörden keine systematische Kenntnis über die PSM-Metaboliten, die in Lysimeter- oder Feldversickerungsstudien maximale Jahrendurchschnittskonzentrationen von $>10 \mu\text{g/l}$ bzw. $>1 \mu\text{g/l}$ erreichten. Diese Informationen waren im Rahmen der Zulassungsverfahren für PSM-Wirkstoffe der Zulassungsbehörde (Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit – BVL) seitens der Hersteller mitgeteilt worden, standen aber anderen Behörden nicht zur Verfügung. Entsprechend waren für diese Verbindungen weder Standardsubstanzen im einschlägigen Chemikalienhandel noch publizierte Analyseverfahren vorhanden. Erst die – eher zufällige - Identifizierung von Desphenyl-Chloridazon („Metabolit B“) in Grundwässern in erhöhten Konzentrationen rückte die polaren PSM-Metaboliten in den Mittelpunkt des Interesses von staatlichen Umweltlaboratorien und Wasserversorgungsunternehmen. Erste Veröffentlichungen von Messergebnissen der Grundwasserüberwachung erfolgten im Laufe des Jahres 2008 z.B. durch die Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg [2]

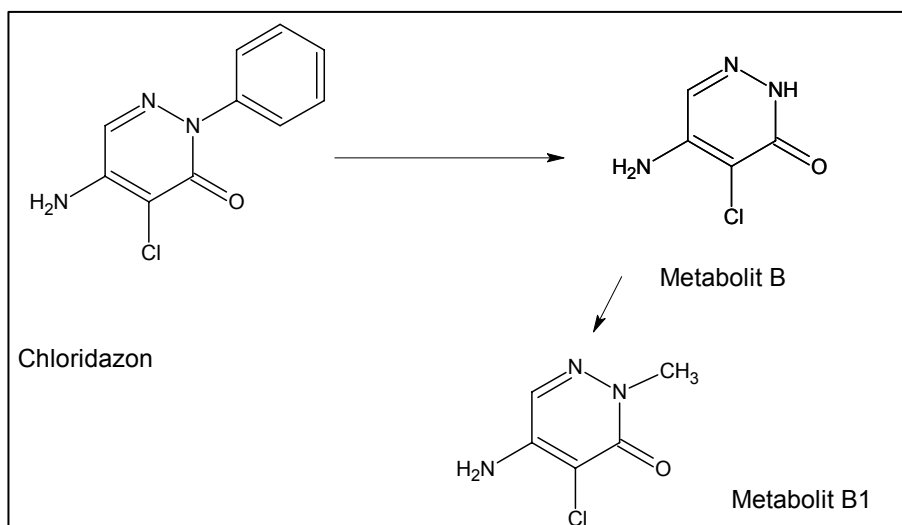


Abb. 1 Metaboliten des Chloridazons

Nach Mitteilung der zuständigen Zulassungsbehörde BVL (Stand Mai 2008) liegen für insgesamt 63 Wirkstoffe Lysimeter- und Feldversickerungsstudien vor. Für 5 Wirkstoffe wurden bei diesen Studien maximale Jahresdurchschnittskonzentrationen für Metaboliten in Konzentrationen von $> 10 \mu\text{g/l}$, für 10 Wirkstoffe in Konzentrationen von $> 1 \text{l}$ gefunden. Es werden dabei zwischen einem und acht verschiedene Metaboliten eines Wirkstoffs angegeben. Insgesamt sind derzeit 43 Einzelsubstanzen genannt, für die Analysenverfahren zur Umweltüberwachung vorgehalten werden müssten, um die Präsenz dieser Stoffe in Umweltproben überprüfen zu können.

Zusätzlich wurde Dimethylsulfamid (DMSA) als ein Metabolit des Wirkstoffs Tolyfluanid als relevant erkannt, da es in Grundwässern insbesondere in Südwestdeutschland häufiger gefunden wurde (Anwendung von Tolyfluanid z.B. im Obstbau). DMSA hat eine besondere Bedeutung, da es bei der Trinkwasseraufbereitung mit Ozon in ein toxisches Nitrosamin umgewandelt werden kann.

Bei den 44 PSM-Metaboliten handelt es sich i.d.R. um polare Umwandlungsprodukte, die häufig z.B. durch Hydrolyse und/oder Oxidation entstanden sind. Chemisch gesehen gliedern sich diese PSM-Metaboliten in 16 Carbonsäuren, 8 Dicarbonsäuren, 13 Sulfonsäuren, 1 zweifache Sulfonsäure sowie 6 sonstige Verbindungen auf.

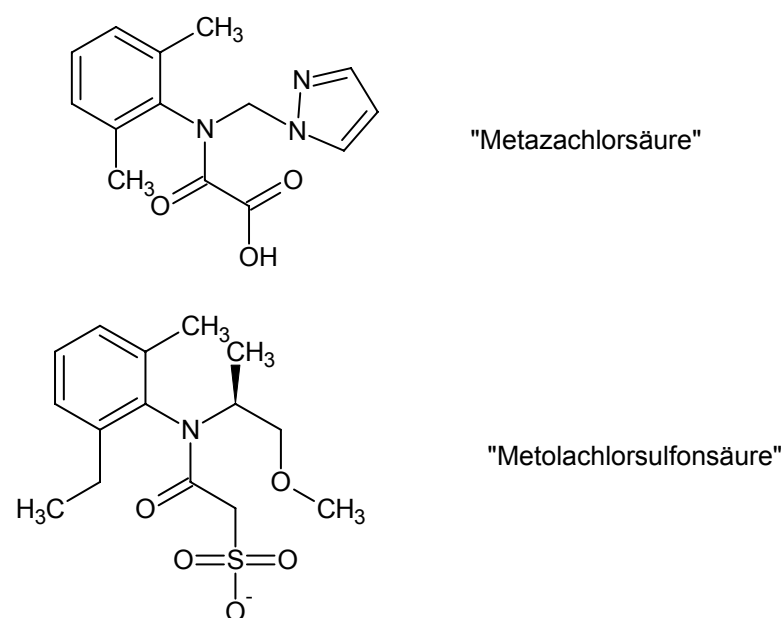


Abb. 2 Beispiele für PSM-Metaboliten mit polaren funktionellen Gruppen

Analytik

Analytik gemäß Herstellerangaben

Gemäß der Richtlinie 91/414/EWG müssen nur für relevante Metaboliten (also Metaboliten, die wie der Ausgangsstoff eine Pflanzenschutzmittel-Wirkung aufweisen) Analysenmethoden eingereicht werden. Für „nicht relevante“ Metaboliten gemäß Pflanzenschutzmittelrecht müssen keine Analysenmethoden angegeben werden. Die bei der Zulassungsbehörde eingereichten Methoden unterliegen der Vertraulichkeit und können nur mit Zustimmung der Zulassungsinhaber weitergegeben werden. Die bei diesen Verfahren erreichten Bestimmungsgrenzen decken nicht zwingend den für die Trinkwasseranalytik erforderlichen Konzentrationsbereich (Orientierung am PSM-Grenzwert nach TrinkwV von 100 ng/l) ab.

Für Metaboliten, die in Lysimeter- oder Feldversickerungsstudien maximale Jahresdurchschnittskonzentrationen von $> 10 \mu\text{g/l}$ erreichten, wurden von den Herstellern für die Probenvorbereitung Metho-

den mit Festphasenanreicherung, Anreicherung an Extrelut-Säulen genannt. Der Messschritt erfolgte bei älteren Vorschriften mit LC-UV, bei neueren Vorschriften mit LC-MS, wobei Bestimmungsgrenzen von 0,05 µg/l erreicht worden waren.

Analytik am LfU

Gleichzeitig mit der Freigabe der Analysemethoden haben die Hersteller dankenswerterweise begonnen, den Umweltbehörden Standardsubstanzen für analytische Zwecke zur Verfügung zu stellen, so dass inzwischen die Analytik für ca. die Hälfte der o.g. 44 Einzelsubstanzen aufgebaut werden konnte. Als Methode der Wahl wird am LfU die anreicherungsfreie Injektion der Wasserprobe in ein hochempfindliches LC-MS/MS-System genutzt. Dabei sind jeweils zwei Analysenläufe pro Probe (mit negativer bzw. positiver Ionisation) erforderlich. Grundsätzlich werden jeweils zwei Massenübergänge registriert und ausgewertet. Zur Identifizierung müssen beide Massenübergänge sichtbar sein und die relativen Signalverhältnisse dürfen nicht mehr als 25% von den mit Reinsubstanzen erhaltenen Signalverhältnissen abweichen. Lediglich bei der Metazachlorsäure steht nur ein Massenübergang für Identifizierung und Quantifizierung zur Verfügung; hier wäre der Einsatz eines isopenmarkierten Standards besonders wünschenswert.

Mit Ausnahme von d_6 -Dimethylsulfamid und $^{15}N_2$ -Desphenylchloridazon (Fa. Campro Scientific, Berlin) stehen keine isopenmarkierte Standardsubstanzen für die massenspektrometrische Detektion zur Verfügung. Die Versuche, einige weitere isopenmarkierte Standardsubstanzen bei kommerziellen Syntheselabors herstellen zu lassen, waren auf Grund einzelner schwieriger Syntheseschritte noch nicht von Erfolg gekrönt. Mit der fast ausschließlich anwendbaren externen Kalibrierung ist ein erhöhter Aufwand für Qualitätssicherung und Plausibilitätsprüfung verbunden z.B. mit regelmäßigen Doppelbestimmungen erforderlich. Die Bestimmungsgrenzen liegen bei 0,05 µg/l je Einzelsubstanz. Diese wurden allerdings nicht aus statistischen Kenndaten berechnet, sondern es wurde der kleinste Kalibrierpunkt der linearen Eichkurven verwendet. Die Details der LfU-Methode zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1: Analysenmethodik für PSM-Metaboliten am LfU

Messgerät	API QTrap4000, Fa. Applied Biosystems; Quelle: Turbo Ion Spray, negative und positive Ionisation, MRM gekoppelt mit LC-Anlage (Fa. Jasco)
Vorbehandlung der Wasserproben	Homogenisierung, Zugabe von internen Standards
Injektionsvolumen	10 – maximal 100 µl
Trennsäule	Synergi Polar RP 4µm, 150 x 2 mm (Fa. Phenomenex)
Vorsäule	Synergi Polar RP 4µm, 40 x 2 mm (Fa. Phenomenex)
Fließmittelgradient	Fließmittel A: Wasser + 0,05% Ameisensäure Fließmittel B: Methanol + 0,05% Ameisensäure Gradient: von A/B = 90/10 bis A/B = 10/90 in 13 Minuten
Fließgeschwindigkeit	0,3 ml/min
Stammlösungen und Zwischenverdünnungen	Lösen in Acetonitril/Methanol 1:1
Kalibrierlösungen	Verdünnungen in Acetonitril/Methanol(1:1)/Wasser 5:95 Haltbarkeit bei 4° C mehrere Wochen (geringere Haltbarkeiten nur bei zwei Metaboliten des Trifloxystrobins festgestellt)
Kalibrierung	Kalibrierbereich: 50 -1000 µg/ml Lineare Regressionsgerade

Zur Kalibrierung werden innerhalb einer Analysenserie 6 Eichpunkte für jedes Konzentrationsniveau erzeugt und zu einer Gesamtkalibrierkurve zusammengefügt. Beim kleinsten Kalibrierpunkt werden bei der Mehrfachinjektion i.d.R. Variationskoeffizienten von nicht mehr als 20% erhalten. Abbildung 3 zeigt die Kalibrierkurve für den Metaboliten Metazachlorsulfonsäure.

Expected Concentration	Number of Values	Mean Calculated Concentration	% Accuracy	Std. Deviation	%CV
50.00	10	55.30	110.6	10.27	18.6
100.00	10	103.60	103.6	11.24	10.8
250.00	10	236.98	94.8	25.99	11.0
500.00	10	507.60	101.5	36.28	7.1
750.00	10	740.79	98.8	41.23	5.6
1,000.00	10	1005.74	100.6	37.92	3.8

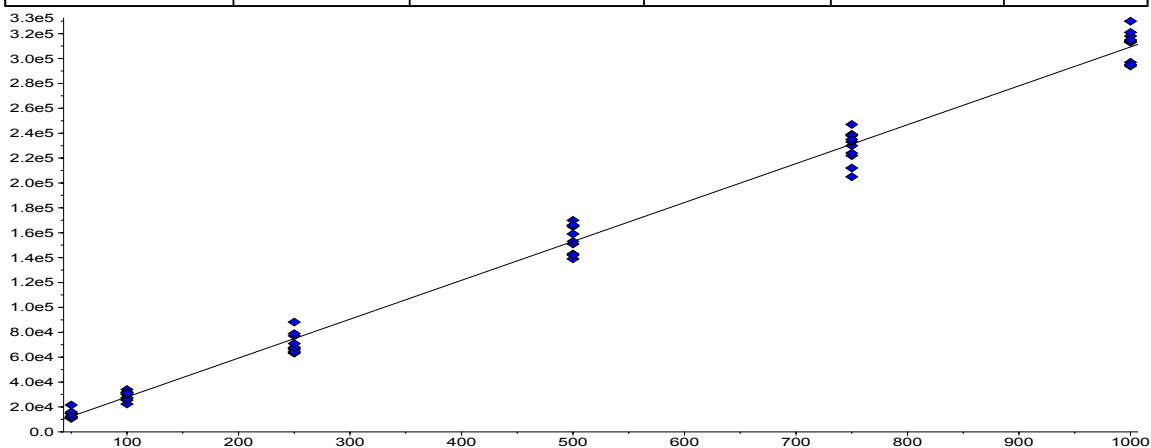


Abb. 3 Kalibrierkurve für Metazachlorsulfonsäure

Besonderheiten bei der Analytik

Bei der Anwendung der o.g. Analysenmethode treten einige chromatographische Besonderheiten auf, die eine Quantifizierung erschweren.

In einigen Fällen werden keine sauberen, einzelstehenden Peaks erhalten, sondern es sind Nebenpeaks bis hin zu einem klassischen Doppelpeak festzustellen (s. Abb. 4). Diese Besonderheiten sind auch in realen Proben reproduzierbar, so dass eine sichere Quantifizierung nach Festlegung von substanzspezifischen Integrationsregeln erfolgen kann.

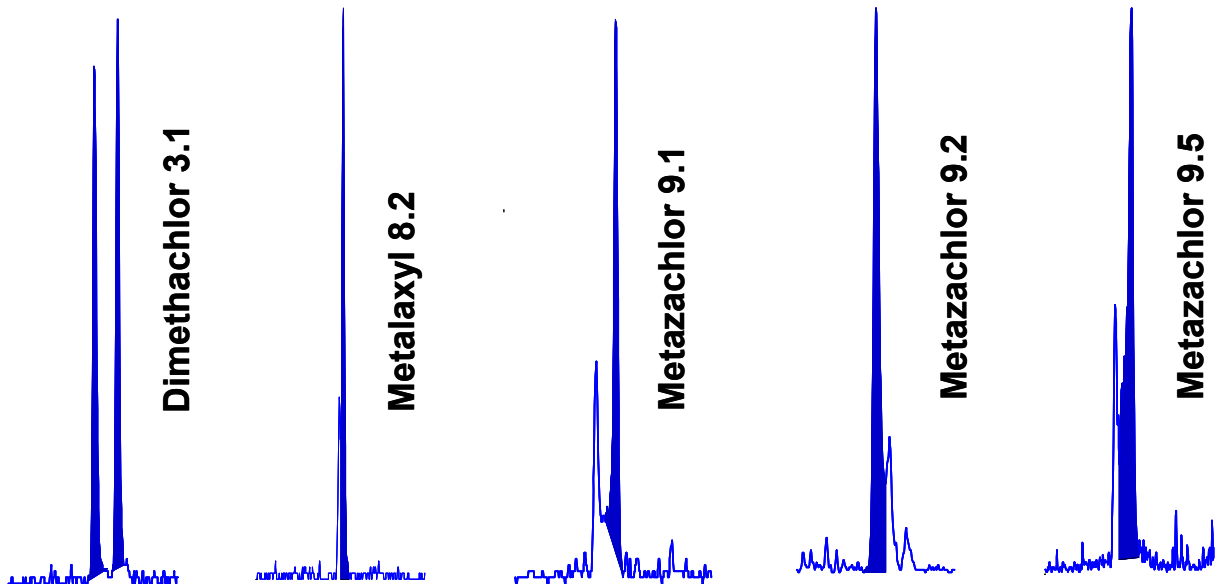


Abb. 4 Besonderheiten der Chromatographie bei einigen PSM-Metaboliten

Bei Verwendung anderer Säulenmaterialien oder Fließmitteln können ggf. bessere chromatographische Ergebnisse erzielt werden. Um bei wichtigen Proben die Quantifizierung über externen Standard abzusichern, kann das Ergebnis auch über das Standardadditionsverfahren ermittelt werden. Dieses Verfahren erfordert allerdings einen deutlich erhöhten Messaufwand, so dass es kaum routinemäßig einsetzbar ist.

Ausblick

Um die Belastung von Grund- und Oberflächengewässern mit den o.g. 44 PSM-Metaboliten endgültig klären zu können, müssen die derzeit noch nicht verfügbaren Standardsubstanzen entweder von den Herstellerfirmen noch zur Verfügung gestellt werden oder gesondert synthetisiert werden. Die Verfügbarkeit von isopenmarkierten Standardsubstanzen zumindest für die in Grund- und Oberflächengewässern am häufigsten festgestellten PSM-Metaboliten ist anzustreben. Es wäre dringend erforderlich, dass im Rahmen der Neuordnung des europäischen Pflanzenschutzmittelzulassungsrechts eine Verpflichtung für die Hersteller eingeführt wird, Standardsubstanzen der in Verkehr gebrachten Wirkstoffe sowie ihrer Metaboliten den Umweltbehörden für analytische Zwecke zur Verfügung zu stellen.

Im Rahmen der Qualitätssicherung sind zwischen den bisher in der PSM-Metaboliten-Analytik tätigen staatlichen Umweltlaboratorien Vergleichsmessungen an realen und aufgestockten Proben geplant. Sobald die Zahl der untersuchenden Laboratorien groß genug ist (Mindestteilnehmerzahl ca. 20) , ist die Ausrichtung eines Ringversuchs durch eine kompetente Stelle anzustreben.

Literatur

[1] SENGL, M. (2000): Grundwasserverunreinigungen durch Hydroxytriazine – Hochdruckflüssigchromatographische Bestimmung nach Festphasenextraktion. – Vom Wasser, 94: 51–59

[2] http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/41977/grundwasser_ueberwachung_ergebnisse_2007.pdf?command=downloadContent&filename=grundwasser_ueberwachung_ergebnisse_2007.pdf

Autor

Dr, Manfred Sengl
Bayerisches Landesamt für Umwelt
Kaulbachstraße 37
80539 München

6 Ergebnisse der Untersuchungen von PSM-Metaboliten in Grund- und Oberflächenwasser Bayerns

Dr. Michael Gierig, Bayerisches Landesamt für Umwelt

Anlass der Untersuchungen

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 für PSM und relevante Metaboliten. Fast zeitgleich wurde bekannt, dass N,N-Dimethylsulfamid (DMSA), ein gleichfalls im Grundwasser nachgewiesener Metabolit des Fungizids Tolyfluanid, bei der Trinkwasseraufbereitung durch Ozonung das krebserzeugende N - Nitrosodimethylamin (NDMA) bilden kann. Bei einer Fachtagung des BVL wurde 2007 mitgeteilt, dass außer bei Chloridazon und Tolyfluanid 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.

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 Metaboliten wurden in Bayern in bislang 28 Fließgewässer- und 39 Grundwasserproben analysiert.

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

PSM-Wirkstoff	Wirkbereich	(Haupt-)Kultur	Metabolit
Chloridazon	Herbizid	Rüben	Desphenyl-Chloridazon Methyl-Desphenyl-Chloridazon
Tolyfluanid	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)

Ergebnisse der Untersuchungen bis Ende 2007

Untersuchungsprogramm Grundwasser

Parameter- und Messstellenauswahl

Die Messstellen zur Untersuchung der Metaboliten von Chloridazon, Tolyfluanid, Dimethachlor, S-Metolachlor, Metazachlor und Chlorthalonil im Grund-/Rohwasser wurden vorwiegend aus dem Landesmessnetz Grundwasserbeschaffenheit ausgewählt, das Brunnen und Quellen der öffentlichen Wasserversorgung mit umfasst, ergänzt durch sonstige Messstellen mit besonderem Bezug zu den angebauten Kulturen. Die Festlegungen erfolgten risikobasiert entsprechend den betroffenen Kulturen nach folgenden Kriterien:

- auf Grundlage der Ergebnisse der Bodennutzungshaupterhebung in Bayern für das Jahr 2003 des Bayerischen Statistischen Landesamtes
- auf Basis der Vor-Ort-Kenntnisse der zuständigen Wasserwirtschaftsämter hinsichtlich der Kulturen im Einzugsgebiet. Auswahlkriterien waren neben der Messstellentiefe (bevorzugt wurden oberflächennahe Brunnen bzw. Grundwassermessstellen ausgewählt) vor allem auch bereits vorhandene Nachweise von erhöhten Nitrat- und Atrazin -/ Desethylatrazinkonzentrationen in den entsprechenden Messstellen.

Die Anfang 2007 durch das LGL durchgeführten Untersuchungen auf DMSA / NDMA wurden primär an Wassergewinnungsanlagen mit einer Ozonung bei der nachfolgenden Trinkwasseraufbereitung durchgeführt. Insgesamt wurden die Messstellen im ersten Schritt also risikobasiert ausgewählt, um das Ausmaß einer möglichen Belastungssituation zu erfassen. Insofern sind die 2007 erhobenen Daten nicht repräsentativ für die Situation in ganz Bayern.

Ergebnisse

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse aller Untersuchungen im Untersuchungszeitraum von Februar 2007 bis September 2007 zusammen gefasst. Dabei bestätigen sich im Wesentlichen die schon 2006 gefundenen hohen Belastungen mit den Chloridazon-Metaboliten Desphenyl-Chloridazon und Methyl-Desphenyl-Chloridazon. Auch beim Tolyfluanid-Metaboliten DMSA liegt die Belastung in derselben Größenordnung wie bei den bereits Anfang 2007 durch das LGL durchgeführten Untersuchungen an Wassergewinnungsanlagen mit einer Ozonung. Bei den „neuen“ Metaboliten fallen insbesondere die jeweiligen Sulfonsäuren durch höhere Werte auf, wobei bis auf den Metaboliten Metazachlorsulfonsäure nicht die Konzentrationen der Metaboliten von Chloridazon und Tolyfluanid erreicht werden.

Tabelle 2: Ergebnisse der Grundwasseruntersuchungen im Untersuchungszeitraum von Februar 2007 bis September 2007

Wirkstoff/Metabolit	Anzahl untersuchter Messstellen	< 0,05 µg/l	0,05 - 0,1 µg/l	> 0,1 - 1,0 µg/l	> 1,0 µg/l	Maximalwert in µg/l
Chloridazon	135	135	0	0	0	-
Desphenyl-Chloridazon	162	52	9	72	29	12,0
Methyl-Desphenyl-Chloridazon	165	82	26	51	6	2,6
DMSA	121	96	10	10	5	3,0
Metazachlorsäure	49	41	5	3	0	0,67
Metazachlorsulfonsäure	48	24	7	12	5	3,5
Dimethachlorsäure	48	48	0	0	0	-
Dimethachlorsulfonsäure	48	43	2	3	0	0,3
Metolachlorsäure	48	45	2	1	0	0,6
Metolachlorsulfonsäure	48	33	9	6	0	0,84
Chlorthalonilamidsulfonsäure	48	42	4	2	0	0,13

Untersuchungsprogramm Fließgewässer

Messstellenauswahl

Im Rahmen der Untersuchungen für die bereits 2006 schon bekannten Metaboliten von Chloridazon und Tolyfluanid wurden 2007 bislang 34 Messstellen an verschiedenen Fließgewässern beprobt. Die Messstellenauswahl erfolgte dabei unter dem Aspekt eines möglichst repräsentativen Querschnitts von großen und kleinen Fließgewässern im Zusammenhang mit laufenden Routinemessprogrammen unter Einbeziehung von Uferfiltrat-Entnahmen für die Trinkwasserversorgung. Insbesondere bei den kleinen Fließgewässern erfolgte für die Routineprogramme analog zu den Grundwassermessstellen eine risikobasierte Auswahl von potenziell belasteten Gewässern.

Für die Untersuchung der „neuen“ Metaboliten wurden insgesamt 8 Fließgewässermessstellen beprobt, dabei handelte es sich gleichfalls um Rückstellproben aus laufenden Routine - Monitoringprogrammen. Die Lagerzeit der Proben betrug maximal 2 Monate.

Ergebnisse

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der Fließgewässeruntersuchungen zusammen gefasst. Desphenylchloridazon konnte in fast allen untersuchten Fließgewässern nachgewiesen werden, ebenso Methyl-Desphenylchloridazon. Wie auch im Grundwasser sind vor allem die Sulfonsäuremetaboliten zu finden.

Tabelle 3: Ergebnisse der Fließgewässeruntersuchungen im Untersuchungszeitraum von Januar 2007 bis September 2007

Wirkstoff/Metabolit	Anzahl untersuchter Messstellen	< 0,05 µg/l	0,05 - 0,1 µg/l	> 0,1 - 1,0 µg/l	> 1,0 µg/l	Maximalwert in µg/l
Chloridazon	34	27	2	5	0	0,98
Desphenyl-Chloridazon	34	2	1	21	10	5,1
Methyl-Desphenyl-Chloridazon	34	9	9	15	1	1,1
DMSA	34	25	7	2	0	0,27
Metazachlorsäure	8	6	2	0	0	0,05
Metazachlorsulfonsäure	8	2	2	4	0	0,18
Dimethachlorsäure	8	8	0	0	0	-
Dimethachlorsulfonsäure	8	7	1	0	0	0,06
Metolachlorsäure	8	7	1	0	0	0,05
Metolachlorsulfonsäure	8	3	1	4	0	0,22
Chlorthalonilamidsulfonsäure	8	7	1	0	0	0,05

Ergebnisse der Untersuchungen bis Ende 2008

Untersuchungsprogramm Grundwasser

Parameter- und Messstellenauswahl

Wie schon 2007 wurden die Messstellen aus dem Landesmessnetz Grundwasserbeschaffenheit ausgewählt, diesmal nicht unter dem Risikoaspekt, sondern überwiegend flächendeckend, wobei allerdings die in 2007 auffälligen Messstellen auch 2008 wieder untersucht wurden. Insgesamt wurden dabei 121 Wasserproben aus 92 Grundwasser-Messstellen auf die 2007-er-Metaboliten und 39 Wasserproben aus 27 Grundwasser-Messstellen auf die 2008-er Metaboliten untersucht. Dabei bestätigten sich im Wesentlichen die bei den vorangegangenen Untersuchungen gefundenen Konzentrationsbereiche.

Messergebnisse Grundwasserproben

Trotz des gegenüber 2007 mehr flächendeckend als risikobasierten Untersuchungsansatzes waren in etwa dieselben Konzentrationsbereiche zu finden (s. Abbildung 1). Gegenüber den bisherigen Vermutungen ist also der Metabolit Desphenylchloridazon nicht nur auf die heutigen Zuckerrübenanbaugelände beschränkt, sondern ist nahezu flächendeckend im Grundwasser nachzuweisen. Dies gilt auch für die anderen bisher nachgewiesenen Metaboliten, wobei jedoch die entsprechenden Wirkstoffe generell flächendeckender appliziert werden. Von den 2008-er Metaboliten konnte nur ein Dimethachlormetabolit in rund 40% der Messstellen in Konzentrationen bis zu 0,8 µg/l nachgewiesen werden.

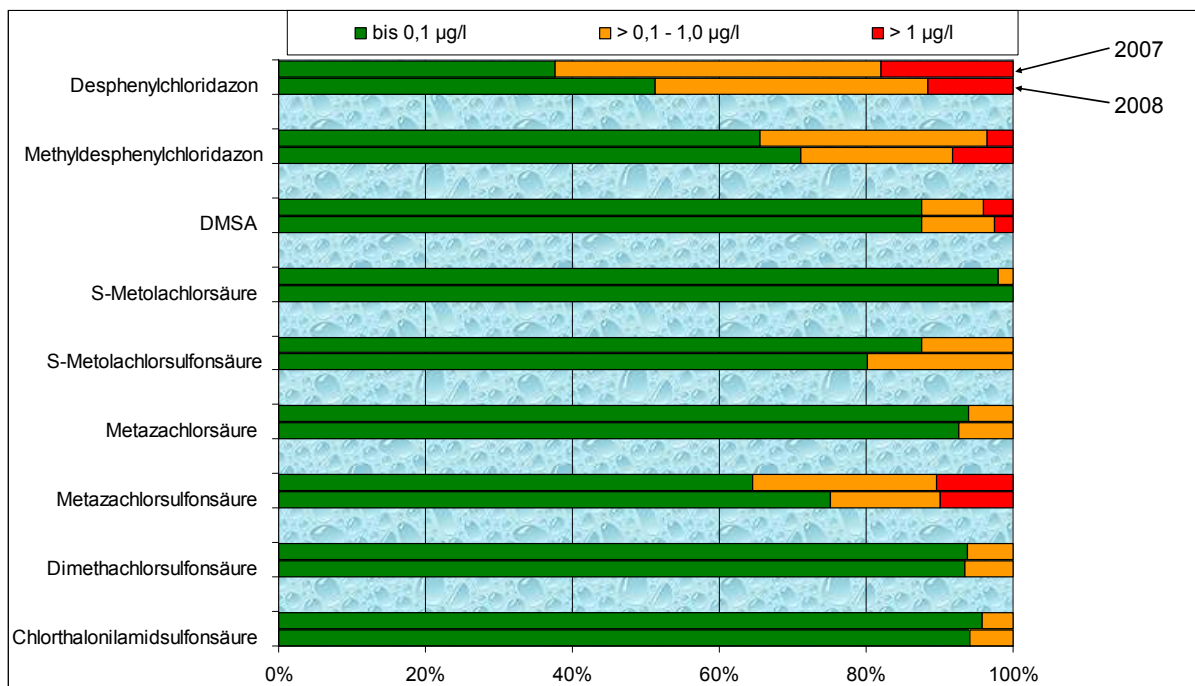


Abbildung 1: Konzentrationsverteilung einiger PSM Metaboliten in Grundwasserproben (der jeweils obere Balken zeigt die Daten aus 2007, der untere aus 2008)

Abbildung 2 zeigt die Überschreitungshäufigkeit der einzelnen Metaboliten in Abhängigkeit von der Gesamtzahl der in 2008 untersuchten Messstellen. So ist in rund 45 % aller untersuchten Messstellen Desphenylchloridazon in Konzentrationen über 0,1 µg/l nachzuweisen. In größerer Häufigkeit sind des Weiteren Methyl-desphenylchloridazon, Metazachlorsulfonsäure, Metolachlorsulfonsäure sowie der bereits erwähnte Dimethachlormetabolit zu finden.

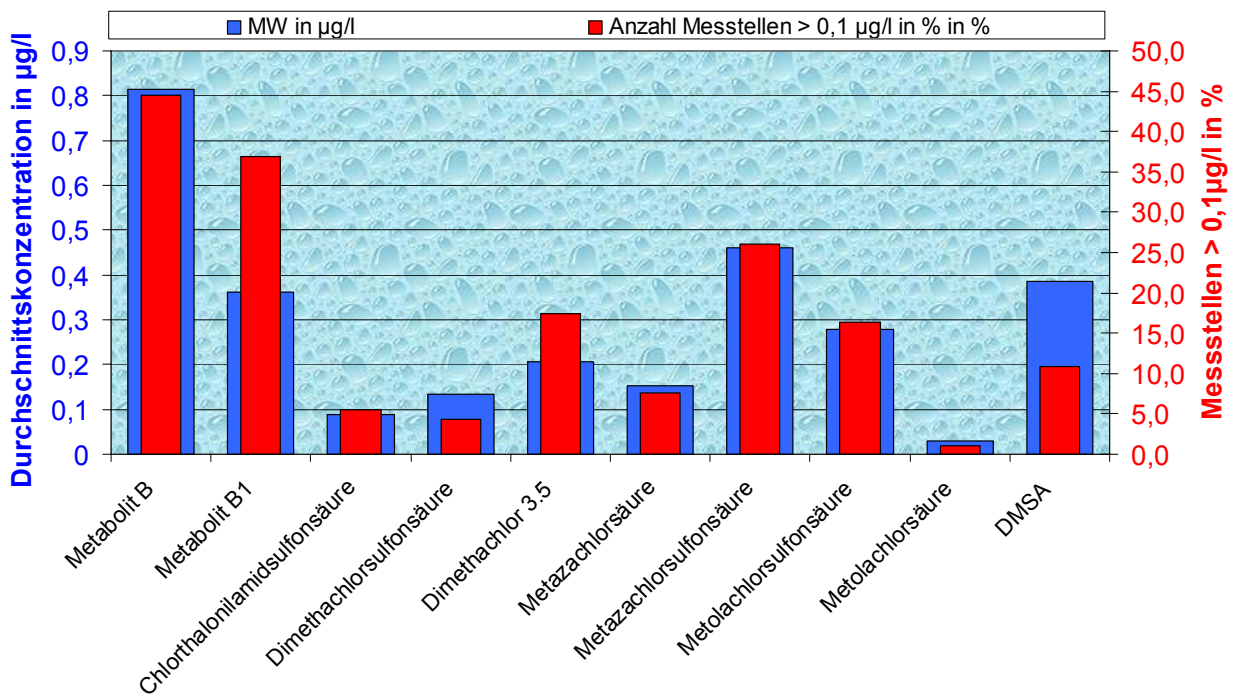


Abbildung 2: Darstellung der Nachweishäufigkeit und der dabei nachgewiesenen mittleren Konzentration

Untersuchungsprogramm Fließgewässer

Messstellenauswahl

Wie schon 2007 wurden auch 2008 alle Überblicksmessstellen des Landesmessnetzes sowie weitere Messstellen an kleineren Fließgewässern in die Untersuchung einbezogen. Insgesamt wurden 129 Wasserproben aus 40 Fließgewässersmessstellen auf die 2007-er-Metaboliten und 28 Wasserproben aus 8 Messstellen auf die 2008-er Metaboliten hin analysiert. Abbildung 3 zeigt die Konzentrationsverteilung der einzelnen Metaboliten. Die Werte von 2007 werden dabei durchweg bestätigt. Desphenylchloridazon wird in über 80 % der untersuchten Messstellen in Konzentrationen über 0,1 µg/l gefunden, in mehr als 15 % sogar über 1 µg/l. Noch deutlicher wird diese flächendeckende Belastung in Abbildung 4, die wiederum die prozentuale Überschreitungshäufigkeit sowie die dabei auftretenden mittleren Konzentrationen darstellt.

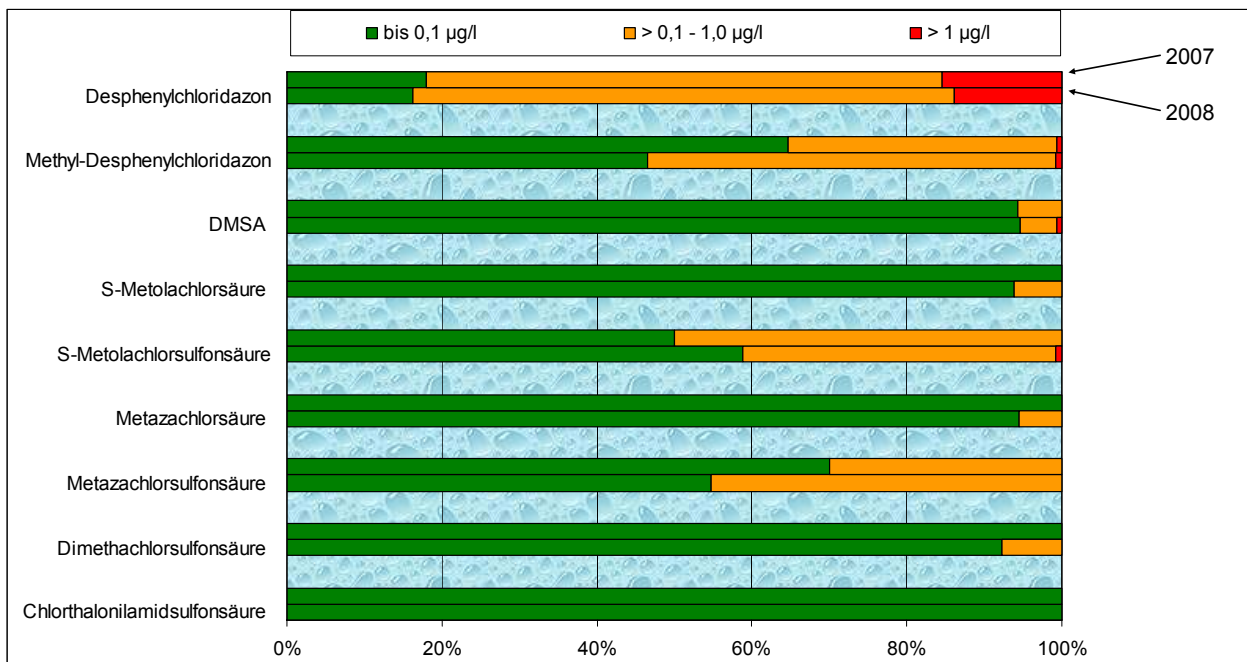


Abbildung 3: Konzentrationsverteilung einiger PSM Metaboliten in Oberflächengewässerproben (der jeweils obere Balken zeigt die Daten aus 2007, der untere aus 2008)

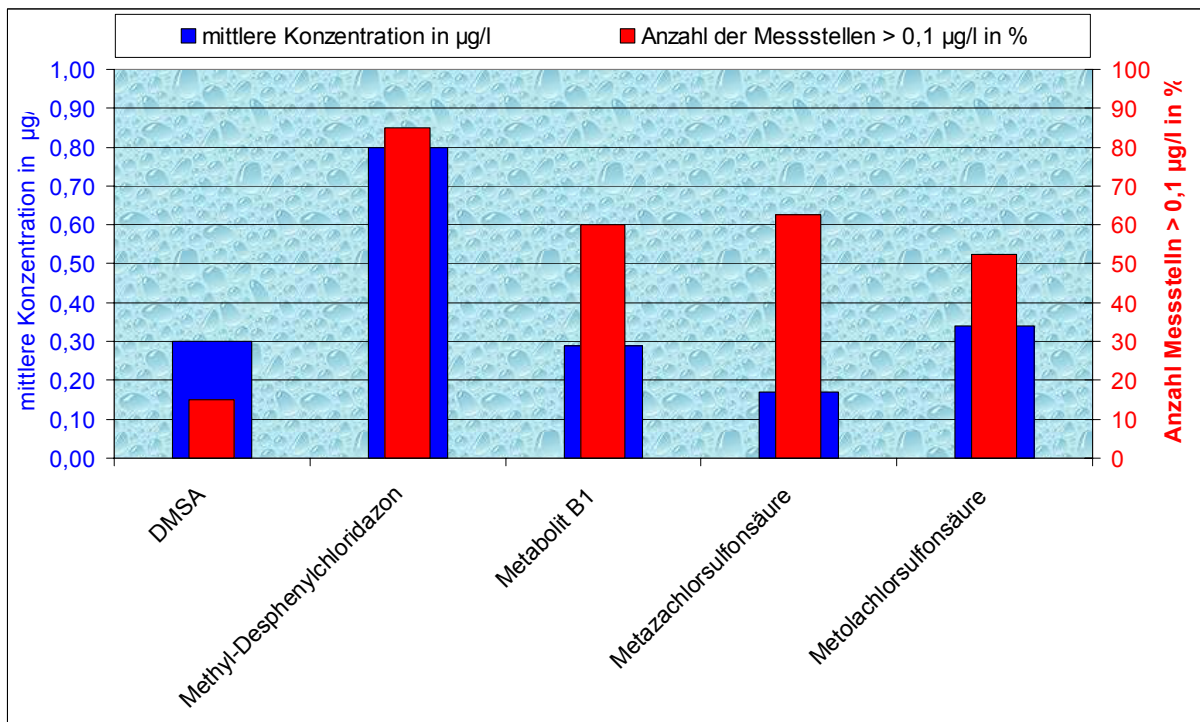


Abbildung 4: Darstellung der Nachweishäufigkeit und der dabei nachgewiesenen mittleren Konzentration bei den 2008 untersuchten Fließgewässermessstellen

Bewertung

Bei der Beurteilung von Metaboliten wurde im Zulassungsverfahren bislang davon ausgegangen, dass der Lysimeterversuch ein worst-case-Szenario darstellt und die in der Umwelt erreichten Konzentrationen bis zum Faktor 10 darunter liegen. Vergleicht man nun die in Bayern maximal gemessenen Konzentrationen im Grundwasser mit den im Lysimeterversuch im Rahmen der Zulassung gemessenen Werten so ergibt sich das in Abbildung 5 dargestellte Bild.

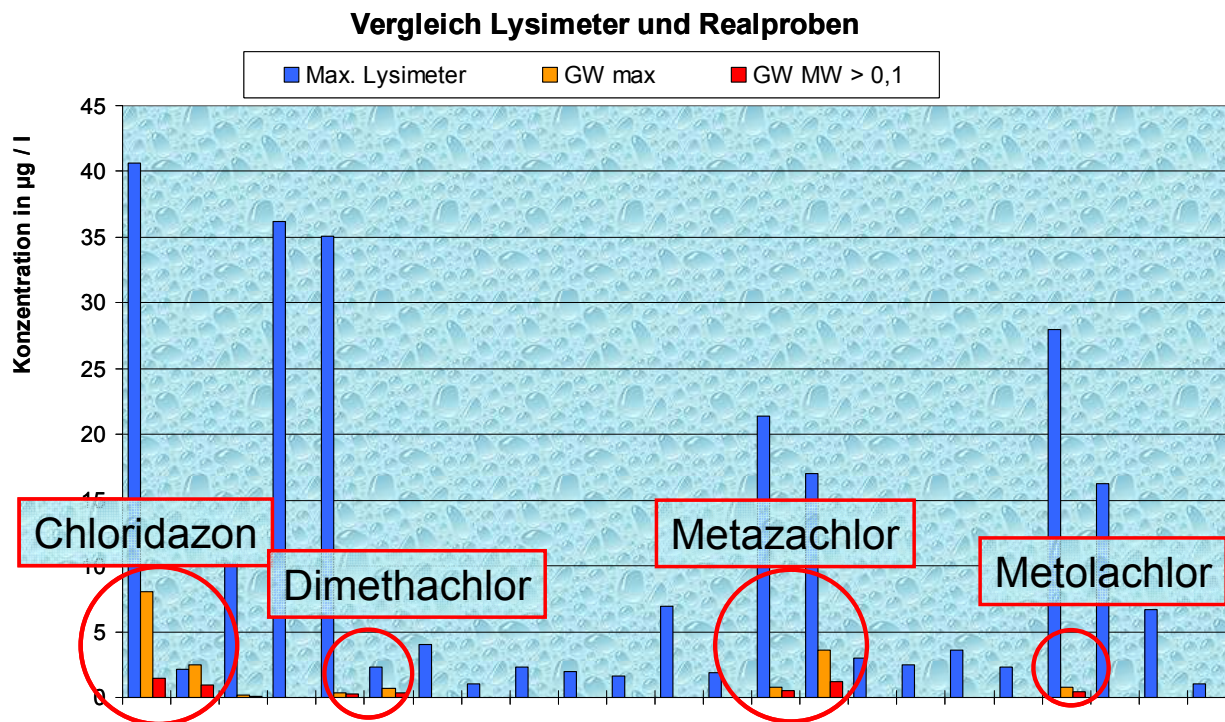


Abbildung 5: Vergleich zwischen Lysimeterversuch und real gemessenen Metabolitenkonzentrationen

Es zeigt sich, dass diese Annahme nicht für alle Metaboliten zutrifft. Insbesondere das Methyldephenylchloridazon (rechte Balkengruppe im eingekreisten Bereich „Chloridazon“ der Abbildung 5) und in geringerem Umfang der Dimethachlormetabolit erreichen in der Realität die Größenordnungen der Lysimeterversuche. Insofern scheint die Forderung nach einem generellen Nachzulassungsmonitoring auch in Bezug auf die Metaboliten durchaus eine gewisse Berechtigung zu haben. Die weitgehend flächendeckende Belastung mit Abbauprodukten des Rübenaubauerbizids Chloridazon lässt vermuten, dass es sich dabei um „Altlasten“ handelt, die aus der Zeit des dezentralen Futterrübenaubaus in Bayern stammen. Dementsprechend wären das Belastungen, die seit rund zwanzig Jahren andauern.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass zum gegenwärtigen Stand i.W. nur die Metaboliten, die in den Lysimeterversuchen des Zulassungsverfahrens mit mehr als 10 µg/l nachgewiesen wurden, in bayerischen Grund- und Fließgewässerproben in höheren Konzentrationen und Häufigkeiten gefunden werden. Auffällig sind vor allem die beiden Chloridazonmetaboliten, DMSA (nur im Grundwasser), die bereits 2007 bekannten Sulfonsäuremetaboliten von Dimethachlor, Metazachlor und S-Metolachlor sowie ein Metabolit (3.5 der BVL-Liste) von Dimethachlor. Nur der letztgenannte wird von den Metaboliten, die zwischen 1 und 10 µg/l im Lysimeterversuch auftraten, in nennenswertem Umfang nachgewiesen

Die aufgeführten Metaboliten werden in 10 – 45 % aller untersuchter Grundwassermessstellen in Konzentrationen über 0,1 µg/l nachgewiesen (Mittelwerte dabei 0,2 – 0,8 µg/l). Im überwiegenden Teil der Fließgewässerproben liegen die Konzentrationen der Chloridazonmetaboliten sowie Metaza- und Metolachlosulfonsäure über 0,1 µg/l.

Aus Sicht des Gewässerschutzes ist die Situation nach wie vor unbefriedigend, praktikable Vollzugs-
hinweise stehen aus bayerischer Sicht noch aus. Die UBA-Handlungsempfehlung zur Bewertung des
Vorkommens nicht relevanter Metaboliten im Trinkwasser vom April 2008 ist für einen praktikablen
Vollzug zu vage und lässt zuviel Interpretationsspielraum, so dass ein einheitlicher Vollzug nicht ge-
währleistet werden kann. Zudem wird für den Bereich Grundwasser keinerlei Empfehlung ausgespro-
chen, der Aspekt des flächendeckenden Grundwasserschutz findet dementsprechend keine ausrei-
chende Berücksichtigung.

Autor

Dr. Michael Gierig
Bayerisches Landesamt für Umwelt
Demollstraße 31
82407 Wielenbach

7 Ergebnisse von Metaboliten im Grundwasser in Baden-Württemberg

Burkhard Schneider, LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg

Der Beitrag beschränkt sich auf die Ergebnisse der Metaboliten von Pflanzenschutzmitteln, die der Wasserwirtschaftsverwaltung seit Ende 2006 bekannt wurden

Untersuchungen 2006 und 2007

Ende 2006 wurden von Wasserversorgern Funde von Metaboliten der Wirkstoffe Chloridazon und wenig später von Tolyfluanid gemeldet. Die LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg hat darauf hin im Dezember 2006 und Januar 2007 41 Messstellen in den Rübenanbaugebieten und 101 Messstellen in Obst- und Weinbaugebieten untersucht [1]. 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 Tolyfluanid 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 [2] 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 µg/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 [3 und 4] 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 0,1 µg/l und 1 µg/l gemessen. Bei den Sulfonsäuremetaboliten der beiden Wirkstoffe wurde an wenigen Messstellen der Wert von 1 µg/l überschritten.

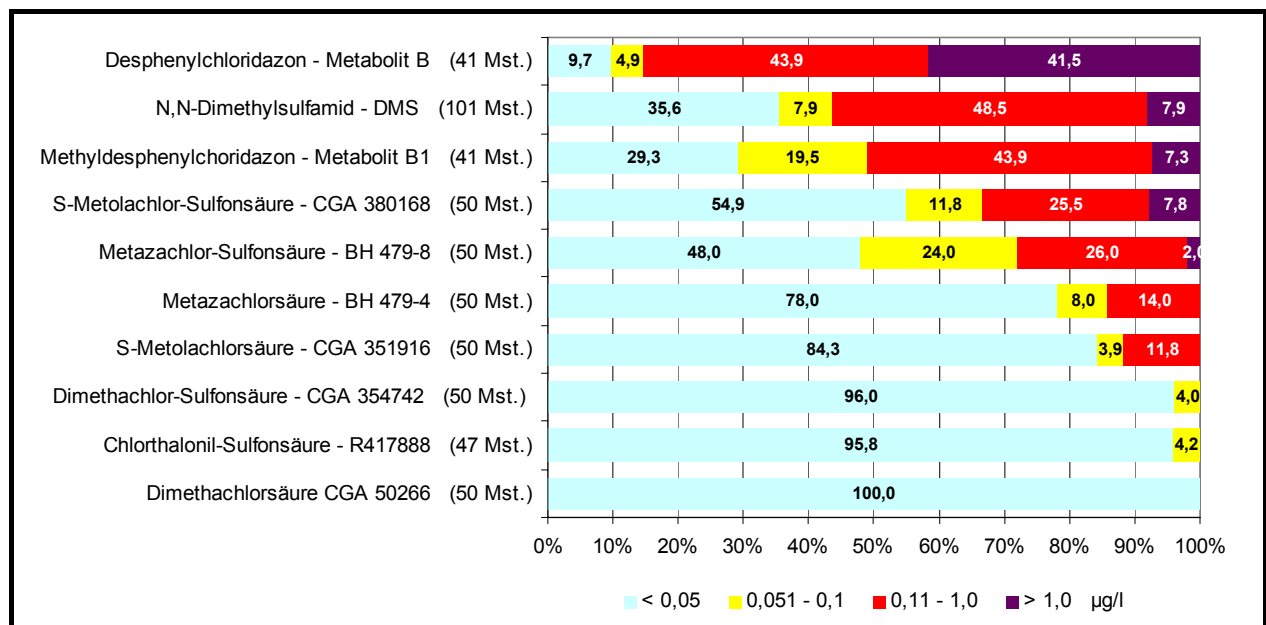


Abb.1: Ergebnisse der Untersuchung 2007 - Konzentrationsverteilung

Insgesamt gesehen liegt das Belastungsniveau, wie auch aus Abb.1 zu sehen ist, deutlich niedriger als bei den Metaboliten von Chloridazon und Tolyfluanid.

Sonderuntersuchung Oktober 2008

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

Messstellenauswahl

Aus Kostengründen sollten nicht alle 2.200 Messstellen des qualitativen Messnetzes in Baden-Württemberg untersucht werden. Es sollten nur die „Verdachtsmessstellen“, d.h. die Messstellen in deren Einzugsgebiet Kulturen liegen, die üblicherweise mit den betreffenden Wirkstoffen behandelt werden, überprüft werden. Die Ergebnisse bieten dann zwar kein repräsentatives Bild für das Grundwasser in Baden-Württemberg. Eine Bewertung ist jedoch möglich.

Die Auswahl dieser Verdachtsmessstellen erfolgte, indem zunächst alle Messstellen selektiert wurden, bei denen in der Vergangenheit die Wirkstoffe nachgewiesen wurden. Diese Auswahl wurde erweitert, in dem die Bodennutzungshaupterhebung des Statistischen Landesamtes, die gemeindescharf vorliegt mit den Einzugsgebieten der Messstellen verschnitten wurde. Messstellen mit einem hohen Anteil an Rüben, Raps, Weizen, Mais, Kartoffeln, Obst und Weinbau wurden ausgewählt. Ergänzt wurde diese Auswahl durch Messstellen von denen durch Ortskenntnis bekannt war, dass im Einzugsgebiet die Kulturen zu finden sind. Auch Fotos der Messstellen sowie Orthofotos wurden herangezogen.

Auf diese Weise ergab sich folgende Messstellenauswahl von insgesamt 238 Messstellen, in denen teilweise auch mehrere Kulturen vorkamen.

Qualitätssicherung

In Baden-Württemberg wird die Probennahme und Analytik in großem Umfang an Laboratorien und Büros vergeben. Damit die Ergebnisse dennoch vergleichbar sind, wird ein hoher Aufwand für die Qualitätssicherung getrieben. Die Auswahl der Büros und Laboratorien erfolgt aufgrund einer jährlich durchgeführten EU-weiten Ausschreibung.

Für die Probennahme können sich nur Büros und Laboratorien bewerben, deren Mitarbeiter an mindestens an einem zweitägigen Probennehmerkurs teilgenommen haben. Außerdem dürfen in den Vorjahren keine gravierenden Mängel bei der Probennahme aufgetreten sein. Die Probennahme-Touren müssen im Voraus per Fax oder E-mail der LUBW mitgeteilt werden. Für jeden Probennehmer findet jährlich mindestens eine unangemeldete Vorortkontrolle der Probennahme durch die LUBW statt.

Bei den gesuchten Metaboliten handelt es sich um Stoffe, für die im Regelfall noch kein Analyseverfahren verfügbar ist. Eine sinnvolle Analyse bedingt jedoch den Einsatz eines LC-MS-MS, über das derzeit noch nicht viele mittelständische Laboratorien verfügen. Für die Analytik wurden daher neben dem LUBW-Labor das Labor des Technologiezentrums Wasser (TZW) in Karlsruhe sowie das Labor der Landeswasserversorgung (LW) in Langenau ausgewählt. Alle 238 Proben wurden parallel in diesen Laboratorien untersucht.

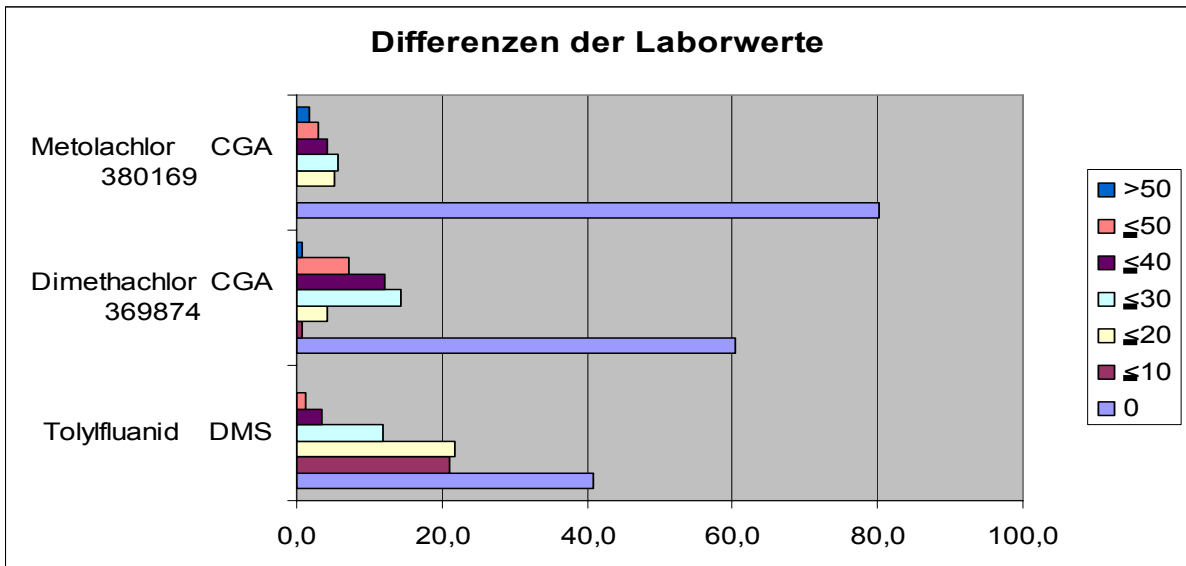


Abb.2: Differenzen der Analysenwerte zwischen den Laboratorien

Abbildung 2 zeigt für eine Auswahl von 3 untersuchten Metaboliten, dass die Werte der einzelnen Laboratorien hervorragend übereinstimmen und man davon ausgehen kann, dass bei diesen Laboratorien die Analytik für diese Metaboliten etabliert ist.

Ergebnisse

Für die bereits 2007 bekannten Metaboliten wurden im Wesentlichen die Ergebnisse der Untersuchungen aus dem Jahr 2007 bestätigt.

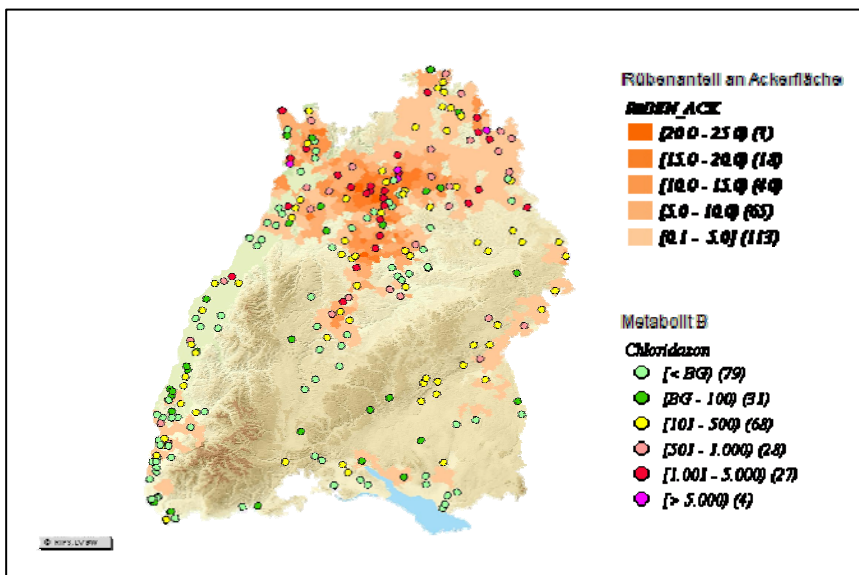


Abb.3: Verteilung der Ergebnisse für den Metaboliten B des Wirkstoffs Chloridazon, Konzentration B in ng/l, Rübenanteil an Ackerfläche in %

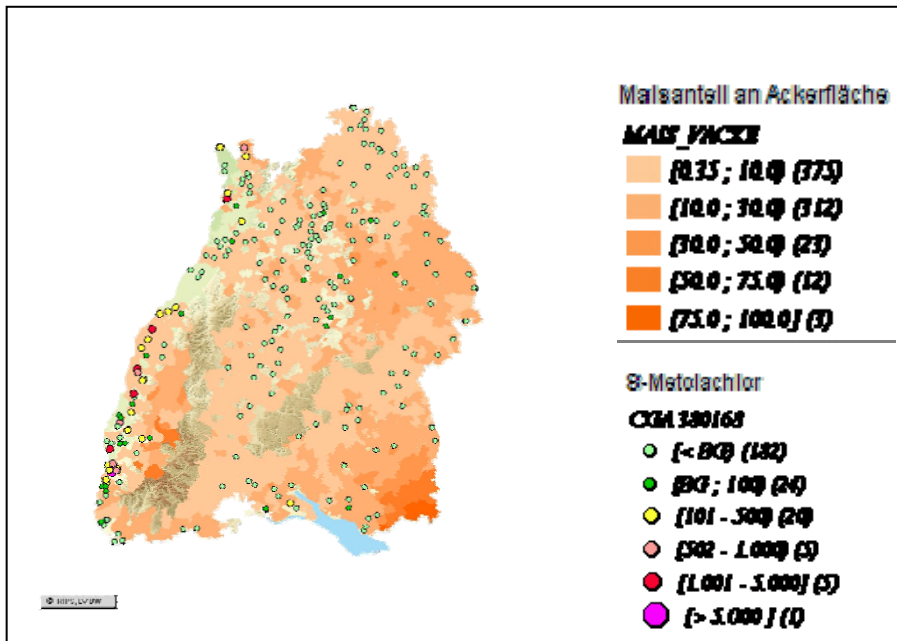


Abb.4: Metabolit CGA 380168 von S-Metolachlor, Konzentration in ng/l, Maisanteil an Ackerfläche in %

Bei den Untersuchungen konnten keine Abhängigkeiten der Konzentrationen der Metaboliten von der Hydrogeologie festgestellt werden. Offensichtlich ist die Höhe der Konzentration, wie auch die Abbildungen 3 und 4 zeigen, nur abhängig von der ausgebrachten Wirkstoffmenge im Einzugsgebiet der Messstellen.

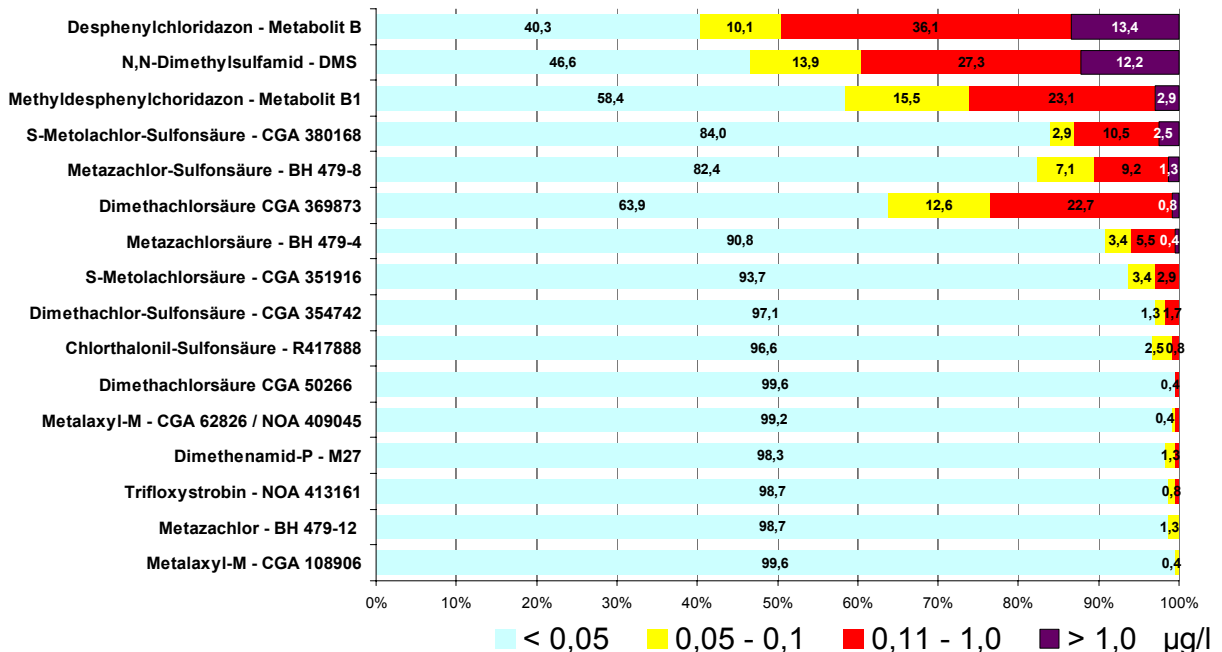


Abb. 5: Ergebnisse der Untersuchung im Oktober 2008 – Konzentrationsverteilung der Messwerte in %, jeweils 238 Messstellen

Die hohen Befunde für den Metaboliten DMS des Wirkstoffs Tolyfluanid und Metabolit B von Chloridazon wurden bestätigt. Die Maximalkonzentrationen lagen bei 21 µg/l bzw. 8,1 µg/l. Bei der Sulfonsäure CGA 380168 des Wirkstoffs S-Metolachlor lag die Maximalkonzentration bei 5,2 µg/l. Die höchsten Konzentrationen waren dabei im Breisgau zu finden, wo in größerem Umfang Saatmais angebaut wird. Bei der Sulfonsäure BH 479-8 des Wirkstoffs Metazachlor lag die Maximalkonzentration bei 3,7 µg/l.

Von den im Jahr 2008 bekannt gewordenen Metaboliten, die analysiert wurden war lediglich der Metabolit CGA 369873 des im Raps eingesetzten Wirkstoffs Dimethachlor auffällig mit einer Maximalkonzentration von 1,1 µg/l und insgesamt 8 Werten über 0,5 µg/l. Insgesamt zehn der 2008 bekannt gewordenen Metaboliten konnten an keiner Messstelle gefunden werden und bei weiteren drei Metaboliten gab es nur Nachweise im Bereich der Bestimmungsgrenze.

Bewertung

Aufgrund der Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen können die Wirkstoffe in 4 Gruppen eingeteilt werden. Dabei ist die Konzentration des Metaboliten mit den höchsten Werten ausschlaggebend für die Einordnung des Wirkstoffs.

- In Gruppe 1 sind die Wirkstoffe Tolyfluanid und Chloridazon. Die Metaboliten dieser Wirkstoffe weisen Maximalkonzentrationen über 5 µg/l mit einem häufigen Nachweis über 1 µg/l auf. Für die beiden Stoffe wurden bereits 2007 Maßnahmen ergriffen. Aufgrund der langen Verweilzeiten im Grundwasser können diese Maßnahmen aber im Grundwasser noch nicht nachgewiesen werden.
- Für die Metaboliten der Wirkstoffe S-Metolachlor und Metazachlor gibt es einige Nachweise zwischen 1 µg/l und 5 µg/l, die näher zu untersuchen sind. Eventuell können regionale Maßnahmen diese Konzentrationen vermindern.
- In Gruppe 3 sind die 5 Wirkstoffe, deren Metaboliten zwischen 0,1 µg/l und 1 µg/l liegen. Bei diesen Konzentrationen sind keine akuten Maßnahmen erforderlich. Die Metaboliten sollten jedoch auch weiter untersucht werden, um zu beobachten, ob einzelne Metaboliten eventuell steigende Trends aufweisen.
- In der letzten Gruppe sind die Wirkstoffe deren Metaboliten entweder nicht nachgewiesen wurden oder allenfalls im Bereich der Nachweisgrenze. Bei diesen Metaboliten sind keine weiteren Maßnahmen erforderlich.

Tabelle 1: Einteilung der Wirkstoffe in Gruppen nach erforderlichen Maßnahmen

Gruppe	Wirkstoffe	Maßnahmen
1	Tolyfluanid, Chloridazon	bereits 2007 vereinbart
2	S-Metolachlor, Metazachlor	Fundaufklärung, Gespräche mit Herstellern, regionale Maßnahmen
3	Chlorthalonil, Dimethachlor, Dimethenamid, Metalaxyl, Trifloxistrobin	weiteres Monitoring zur Kontrolle eventueller Trends
4	Flufenacet, Dimoxistrobin, Quinmerac, Tritosulfuron	derzeit nicht erforderlich

Ausblick

Für 14 Metaboliten, die 2008 bekannt wurden fehlen noch die Referenzsubstanzen, so dass die Analytik noch nicht etabliert werden konnte. Diese Referenzsubstanzen sollen in den nächsten Wochen beschafft werden. Da diese Substanzen bei den Herstellern der Wirkstoffe nicht verfügbar sind, ist hier eine Beauftragung zur Synthese erforderlich.

Wenn alle Referenzsubstanzen verfügbar sind, soll im Frühjahr 2009 eine weitere Untersuchung der „Verdachtsmessstellen“ auf alle Metaboliten durchgeführt werden.

Parallel werden die Gespräche mit den Herstellern weiter geführt. Eine Fundaufklärung bei den Wirkstoffen, deren Metaboliten in höheren Konzentrationen vorkommen, wird durchgeführt, um Ansatzpunkte für eine Reduzierung dieser Konzentrationen zu ermitteln.

Aufgrund der bisherigen Ergebnisse sowie der Sonderuntersuchung im Frühjahr 2009 werden die Messprogramme angepasst.

Literaturverzeichnis

- [1] Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg: Grundwasserüberwachungsprogramm-Ergebnisse der Beprobung 2006, Reihe Grundwasserschutz Nr. 34, Karlsruhe, 2007
- [2] Verordnung des Umweltministeriums Baden-Württemberg über Schutzbestimmungen und die Gewährung von Ausgleichsleistungen in Wasser- und Quellenschutzgebieten (Schutzgebiets- und Ausgleichs-Verordnung SchALVO) vom 20.02.2001, GBl. 2001, S.145
- [3] Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg: Grundwasserüberwachungsprogramm-Ergebnisse der Beprobung 2007, Reihe Grundwasserschutz Nr. 36, Karlsruhe, 2008
- [4] LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg: Metaboliten von Chlorthalonil, Dimethachlor, Metazachlor, Metolachlor – Ergebnisse der Beprobung August 2007- interner Bericht

Autor

Burkhard Schneider
LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und
Naturschutz Baden-Württemberg
Griesbachstr. 1
76185 Karlsruhe

8 Pflanzenschutzmittel-Metabolite in Trinkwasser aus Bayern

Dr. Sandra Eiß und Dr. Ursula Preiß,
Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit

Einführung

Das Bayerische Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit untersucht im Rahmen der amtlichen Überwachung Trinkwasserproben aus Bayern gemäß der Trinkwasserverordnung 2001. 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. 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. Da die Untersuchungen der letzten Jahre zeigten, dass weniger die Wirkstoffe selbst, als deren Abbauprodukte im Trinkwasser nachzuweisen sind, wird im Folgenden ein Überblick gegeben, welche Metabolite im Trinkwasser eine Rolle spielen.

Triazine und ihre Metabolite

Seit April 1991 besteht in Deutschland ein bußgeldbewehrtes Anwendungsverbot für das Triazin-Herbizid Atrazin, dennoch wird Atrazin und sein Abbauprodukt Desethylatrazin am häufigsten im Trinkwasser nachgewiesen. 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.

Das LGL hat 2007 im Auftrag der Gesundheitsämter ca. 300 Trinkwasserproben auf Pflanzenschutzmittel und bekannte Metabolite, insbesondere Abbauprodukte der Triazin-Herbizide, untersucht. 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 Terbutylazin in 25 % bzw. 19 % der Proben detektiert, deren Abbauprodukte Desethylsimazin und Desethylterbutylazin 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 Jahr 2008 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. Abbildung 1 zeigt den prozentualen Anteil der positiven Befunde mit Rückständen an Atrazin und Desethylatrazin der Jahre 2004 bis 2008. In den Jahren 2004 und 2005 stammte ein Großteil der vorgelegten Trinkwasserproben von den Gesundheitsämtern Ostallgäu und Unterallgäu, die keine Probleme mit Rückständen an Atrazin bzw. Desethylatrazin haben. In diesem Zusammenhang muss aber betont werden, dass die dargestellten Ergebnisse nicht repräsentativ für die bayerische Trinkwasserversorgung sind. Vielmehr resultieren die Daten sehr häufig aus bekannterweise belasteten Regionen und beinhalten auch regelmäßige Kontrolluntersuchungen.

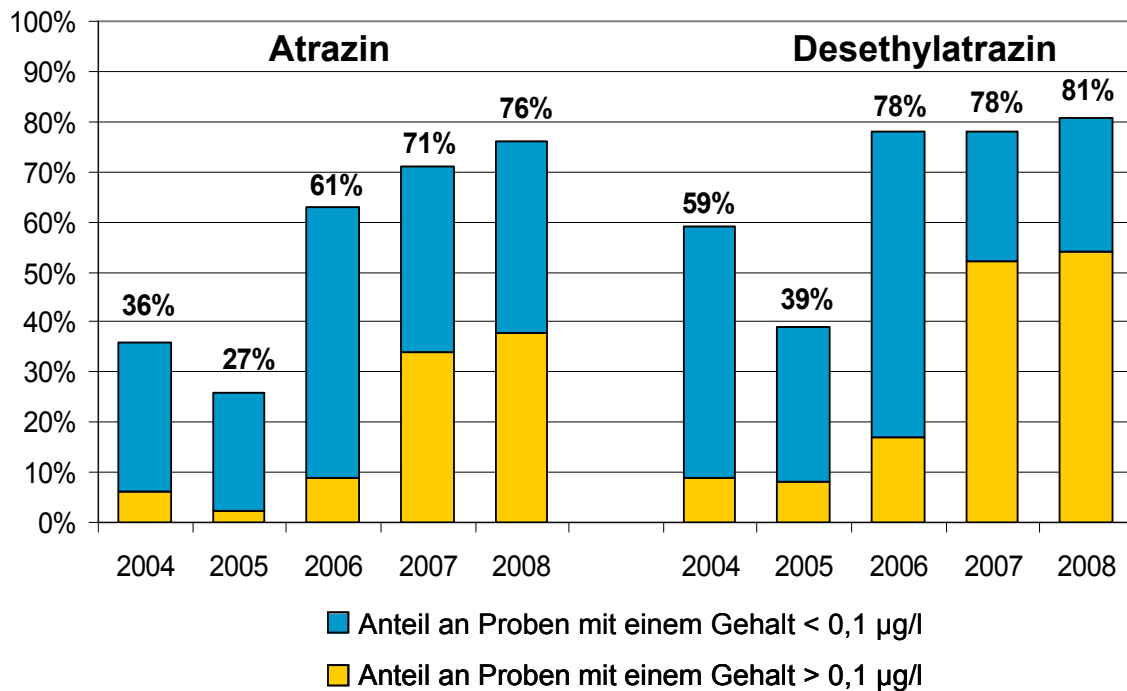


Abbildung 1: Prozentualer Anteil an Rückständen von Atrazin und Desethylatrazin in Trinkwasserproben im Untersuchungszeitraum 2004 -2008.

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 (DCBA) entdeckt. DCBA ist das Hauptabbauprodukt des zur Ampferbekämpfung eingesetzten Pflanzenschutzmittelwirkstoffs Dichlobenil, dessen Zulassung im August 2004 widerrufen wurde. DCBA ist mittlerweile als „nicht relevanter Metabolit“ eingestuft und unterliegt somit nicht der Höchstmengenregelung der TrinkwasserV 2001.

Bereits seit Juli 2002 wird im LGL Trinkwasser auf Rückstände an DCBA untersucht. Hierbei wurde in einer großen Anzahl der Proben DCBA nachgewiesen, im Jahr 2004 in ca. 40% der Proben. Die meisten positiven Proben stammten aus öffentlichen Wasserversorgungen aus dem Allgäu. Um einen Überblick über die Rückstandssituation von DCBA in Bayern zu bekommen, wurde in den Jahren 2005/2006 ein landesweites Sonderuntersuchungsprogramm durchgeführt. Wie in Abbildung 2 zu sehen, handelt es sich um ein regionales Problem, denn die positiven Befunde konzentrieren sich auf das Allgäu (hauptsächlich Ostallgäu und Unterallgäu). DCBA 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 DCBA nachgewiesen. Es handelt sich hier jedoch um Kontrollproben von einzelnen Gesundheitsämtern und sind somit nicht repräsentativ für die Rückstandssituation bei DCBA in Bayern.

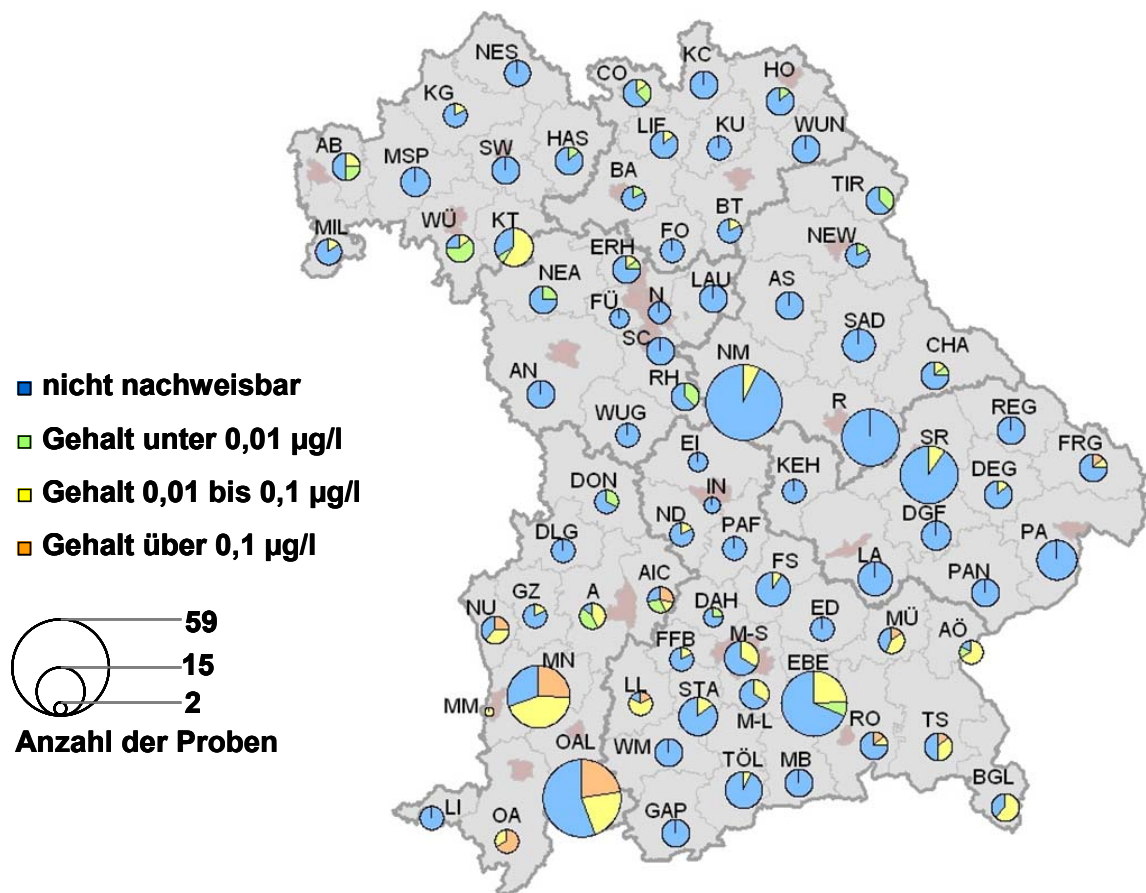


Abbildung 2: 2,6-Dichlorbenzamid-Vorkommen in Trinkwasser ausgewählter Landkreise 2005-2007. Die Größe der in der Graphik abgebildeten Kreise entspricht der Anzahl der untersuchten Proben. Der Anteil der Proben mit einem Gehalt über 0,1 µg/l ist rot abgebildet.

Metabolite von Chloridazon und Tolyfluanid

Im Winter 2006/2007 wurden auch in bayerischem Grundwasser mitunter höhere Konzentrationen von Desphenylchloridazon (Metabolit B) sowie geringere Gehalte von Desphenylchloridazon-methyl (Metabolit B-1), zweier Metabolite des Rübenerbizids Chloridazon, entdeckt. Fast zeitgleich wurden erste Befunde von N,N-Dimethylsulfamid (DMS) in Wasser vorgestellt. Aus diesem Metabolit des Fungizids Tolyfluanid kann bei der Trinkwasseraufbereitung durch Ozonung das krebserzeugende N-Nitrosodimethylamin (NDMA) entstehen.

Diese Informationen veranlassten das LGL, ein bayernweites Sonderuntersuchungsprogramm aufzulegen, um Erkenntnisse über eine mögliche Belastung des Trinkwassers durch die genannten Metaboliten zu gewinnen. In knapp 50 % der Proben wurden die beiden Chloridazon-Metaboliten nachgewiesen. In 6 % aller Proben lagen die Gehalte über dem Wert von 1 µg/l (max. 5,9 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.

In den nachfolgenden Grafiken sind die Funde von Desphenylchloridazon (Abbildung 3) und DMS

(Abbildung 4) im Trinkwasser in Bayern dargestellt. Auch hier entspricht die Größe der Kreise der Anzahl der untersuchten Proben. Der Anteil der Proben mit einem Gehalt über 1 µg/l ist rot abgebildet.

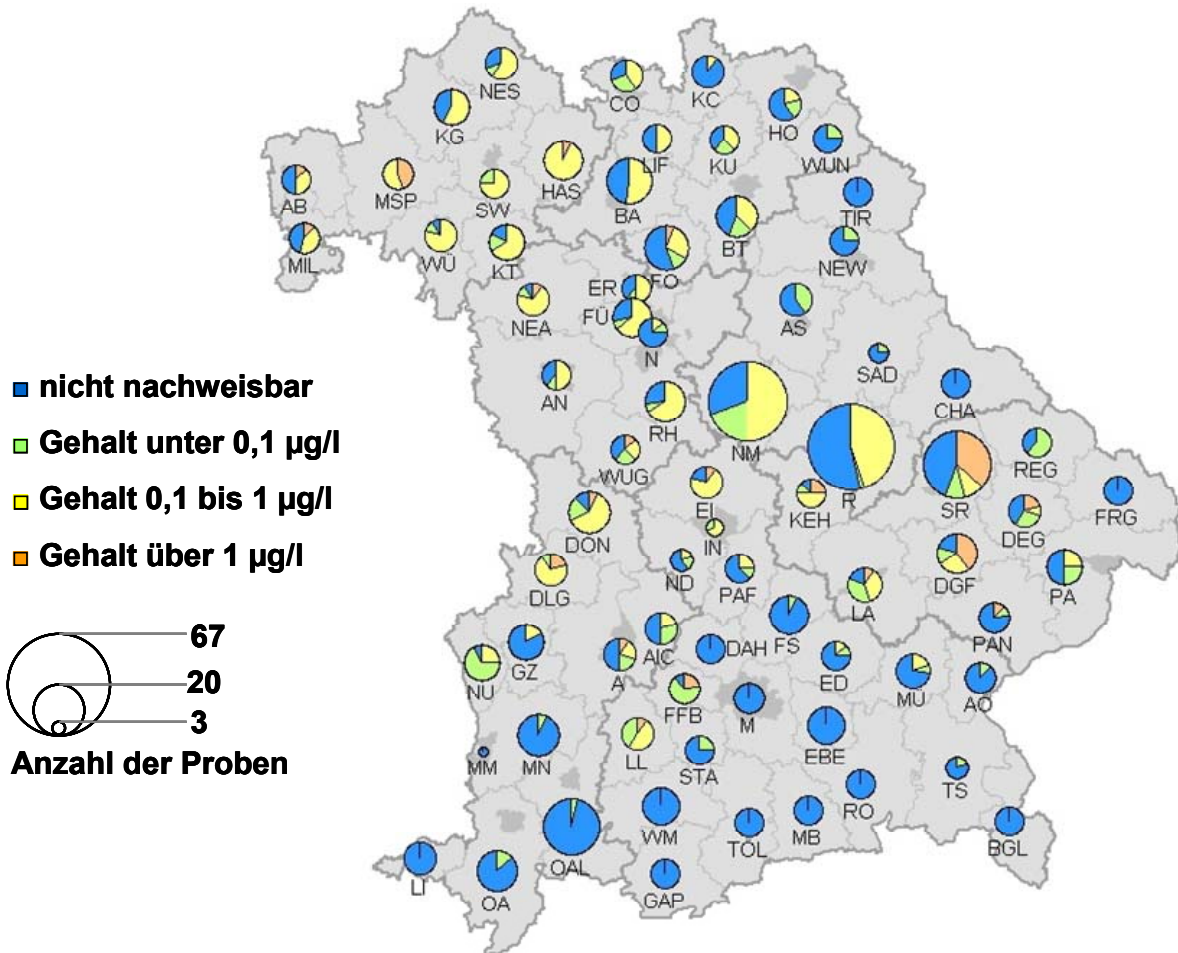


Abbildung 3: Desphenylchloridazon-Vorkommen in Trinkwasser ausgewählter Landkreise 2006-2008. Die Größe der in der Graphik abgebildeten Kreise entspricht der Anzahl der untersuchten Proben. Der Anteil der Proben mit einem Gehalt über 1 µg/l ist rot abgebildet.

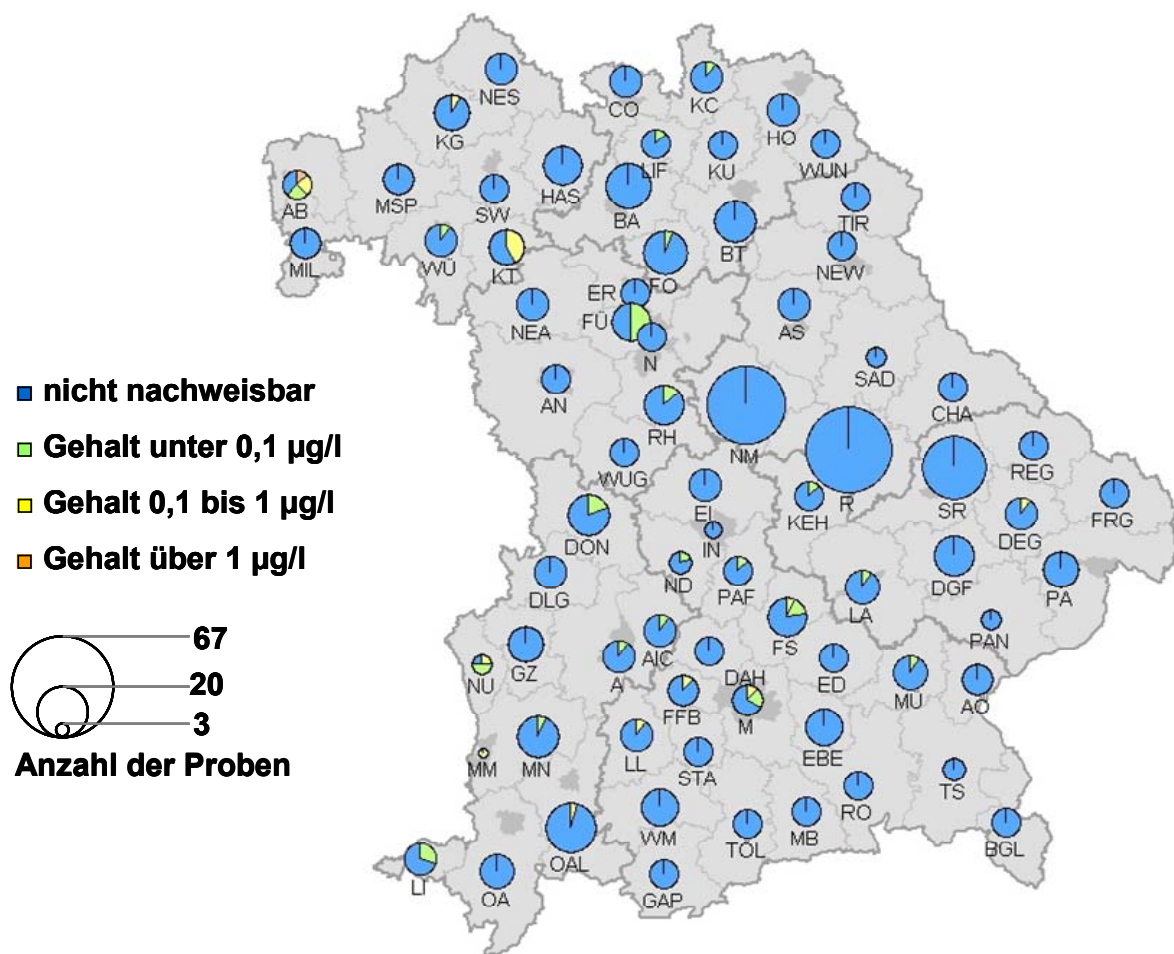


Abbildung 4: N,N-Dimethylsulfamid-Vorkommen in Trinkwasser ausgewählter Landkreise 2006-2008. Die Größe der in der Graphik abgebildeten Kreise entspricht der Anzahl der untersuchten Proben. Der Anteil der Proben mit einem Gehalt über 1 µg/l ist rot abgebildet.

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. Es handelt sich hier um Metabolite von Wirkstoffen, die im Rahmen des Zulassungsverfahrens in Lysimterstudien in Konzentrationen über 10 µg/l bzw. zwischen 1 und 10 µg/l aufgetreten sind. Neben den bekannten Metaboliten von Chloridazon oder Tolyfluanid wurden Metabolite der Wirkstoffe Chlorthalonil, Dimethachlor, Dimethenamid-P, Dimoxystrobin, Flufenacet, Metalaxyl-M, Metazachlor, S-Metolachlor, Quinmerac, Topramezone, Trifloxystrobin und Tritosulfuron genannt. Alle diese Stoffe sind wie die Abbauprodukte von Dichlobenil, Chloridazon und Tolyfluanid als „nicht relevante Metabolite“ eingestuft und entziehen sich einer rechtlichen Bewertung nach der TrinkwasserV.

Das LGL integrierte die in Frage kommenden Stoffe in die bestehenden Analysenmethoden, wobei die nötigen Referenzsubstanzen dankenswerterweise von den Pflanzenschutzmittel-Herstellern zur Verfügung gestellt wurden. In der Tabelle 1 sind alle Substanzen aufgelistet, die im Untersuchungsspektrum der ersten orientierenden Untersuchungen enthalten sind. Die Metabolite, die im Trinkwasser nachgewiesen werden konnten, sind fettgedruckt. Neben den bereits erwähnten Metaboliten von Chloridazon und Tolyfluanid fand das LGL in den 2008 vorgelegten Trinkwasserproben in einigen Fäl-

len nur Metabolite von Metazachlor (Metazachlorsäure BH 479-4 und Metazachlorsulfonsäure BH 479-8) in Konzentrationen über 0,1 µg/l. Die Konzentrationen der weiteren nachgewiesenen Metabolite waren kleiner als 0,1 µg/l, bei einer Bestimmungsgrenze von 0,05 µg/l.

Tabelle 1: Untersuchungsspektrum des LGL an „neuen“ Metaboliten, Stand: Oktober 2008.
Alle bisher mindestens einmal in bayerischem Trinkwasser nachgewiesenen Stoffe sind fettgedruckt.

Wirkstoff	Metabolite
Chloridazon	Metabolit B, Metabolit B-1
Chlorthalonil	R 417888 (M12) , R 611965 (M5)
Dimethachlor	CGA 50266, CGA 354742, CGA 369873
Dimethenamid-P	M23 , M27
Dimoxystrobin	505M08, 505M09
Flufenacet	M2
Metalaxyl-M	CGA 62826, CGA 108906
Metazachlor	BH 479-4, BH 479-8, BH 479-9 , BH 479-11, BH 479-12
S-Metolachlor	CGA 380168 , CGA 351916
Quinmerac	BH 518-2
Thiaclopid	M 30 (YRC 2894)
Tolyfluanid	DMS
Topramezon	M670H05
Trifloxystrobin	NOA 413161
Tritosulfuron	BH 635-4

In einer zentralen Wasserversorgung, dessen Landkreis für Rapsanbau bekannt ist, wurde Metazachlorsulfonsäure in einer Konzentration über 1 µg/l nachgewiesen. Auf Grund der positiven Befunde an Metazachlorsäure und Metazachlorsulfonsäure wurden alle Proben aus diesem Jahr der betreffenden Entnahmestelle genauer untersucht. Die Ergebnisse dieser Entnahmestelle im Jahresverlauf 2008 sind in Abbildung 5 dargestellt. Beide Metabolite lieferten vergleichbare Ganglinien. Auf eine Zunahme der Gehalte bis März folgte eine kontinuierliche Abnahme. Ab August ist keine signifikante Veränderung der Gehalte beider Stoffe zu beobachten.

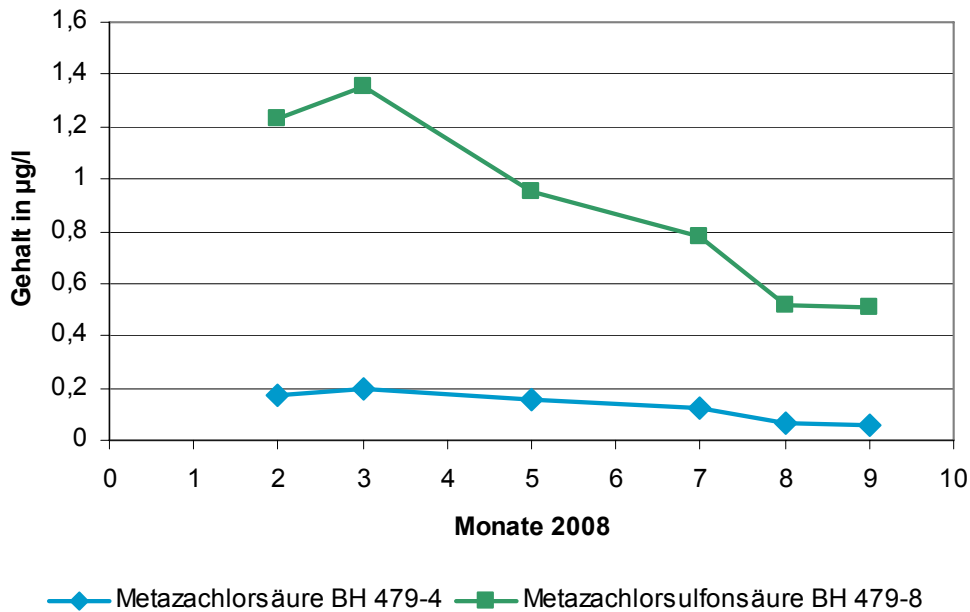


Abbildung 5: Gehalte an Metazachlorsäure BH 479-4 und Metazachlorsulfonsäure BH 479-8 in Trinkwasser einer Entnahmestelle im zeitlichen Verlauf von Februar bis September 2008

Ausblick

In bayerischem Trinkwasser werden vor allem Rückstände an Atrazin und Desethylatrazin in Gehalten oberhalb des Grenzwertes nach der TrinkwasserV beobachtet. Von den als „nicht relevant“ eingestuft Metaboliten werden Dichlorbenzamid, die Chloridazon- und Metazachlor-Metabolite in größeren Gehalten in Landkreisen mit einer entsprechenden Nutzung gefunden. Andere Metabolite werden selten nachgewiesen und dann meist nur im Spurenbereich.

Die Untersuchungen zeigten eine regional unterschiedliche Intensität der Rückstände. Durch die Beprobung weiterer zentraler Wasserversorgungen im Rahmen eines geplanten Sonderuntersuchungsprogramms soll ein Gesamtüberblick über die Rückstandssituation im bayerischen Trinkwasser erhalten werden. Die Bekanntgabe weiterer Wirkstoffe, deren Abbauprodukte im Grund- oder Trinkwasser vorkommen können, ermöglicht, auch diese Stoffe zu analysieren.

Autorinnen

Dr. Sandra Eiß
 Bayerisches Landesamt für Gesundheit
 und Lebensmittelsicherheit
 Eggenreuther Weg 43
 91058 Erlangen

Dr. Ursula Preiß
 Bayerisches Landesamt für Gesundheit
 und Lebensmittelsicherheit
 Veterinärstraße 2
 85764 Oberschleißheim

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

Priv. Doz. Dr. Hermann Dieter, Umweltbundesamt

Vorgeschichte

Metaboliten von Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmitteln (PSM) im Trinkwasser bewerteten bis Ende Mai 1994 das Bundesgesundheitsamt (BGA) und seither das Umweltbundesamt (UBA) gemäß jeweils gültiger Fassung der Trinkwasserverordnung (TrinkwV). Dies geschah in Abstimmung mit dem Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) bzw. dessen Vorgängerinstitut BgVV (Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin).

Erstes gemeinsames Beratungsergebnis war die „PBSM-Empfehlung“¹ von 1989 des damaligen BGA [1]. Sie enthielt Maßnahmewerte (MW) für 97 Wirkstoffe und annähernd 50 Metaboliten, deren Auftreten im Trinkwasser z. T. aber nur theoretisch postuliert worden war. Ihre Maßnahmewerte in Höhe von 1,0 – 3,0 – 5,0 – und 10,0 µg/l entsprachen einem dringenden Vollzugsbedarf aus den das Trinkwasser überwachenden Landesbehörden nach gesundheitlich duldbaren und trinkwasserhygienisch vorübergehend hinnehmbaren Höchstwerten während Überschreitungen des „PBSM-Grenzwertes“ der TrinkwV 1990. Ihre Freigabe eröffnete den Vollzugsbehörden die Möglichkeit, in betroffenen Einzugsgebieten auf Grundlage des damaligen § 4 TrinkwV 1990 problemadäquate Sanierungen und Maßnahmen zur Senkung der Belastung unter den gültigen PBSM-Grenzwert einzuleiten, ohne auf den Begriff „Notfall“ des § 4 der TrinkwV 1990 rekurrieren zu müssen [2].

Die MW von 1989 schöpften pro Stoff in 2 Litern Trinkwasser maximal 10% der lebenslang täglich gesundheitlich duldbaren Zufuhr aus und sind, wenn auch für mittlerweile z. T. andere Wirkstoffe, in Höhe von 1,0 – 3,0 und 10,0 µg/l pro Stoff auf Basis von § 9 TrinkwV 2001 auch als deren Maßnahmewerte nach wie vor akzeptiert [3].

Offen war bis 2003, ob seit Erlass der TrinkwV 2001 tatsächlich *alle* Metaboliten ihren PSMBP²-Grenzwert und damit (bei Grenzwertüberschreitungen) auch den Vorschriften ihres § 9(6-8) unterliegen, oder ob beides nur auf eine Gruppe von Metaboliten von PSM zutraf, die gemäß *Drinking Water Directive* 83/98/EG anhand ihrer wirkungsbasierten Stoffeigenschaften bereits 1998 als „relevant“³ hätten definiert werden müssen.

¹ PBSM = Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel einschließlich ihrer toxischen Hauptabbauprodukte, vgl. TrinkwV 1990 (Anlage 2/Parameter 13). Zu PBSM gehörten einschließlich ihrer toxischen Hauptabbauprodukte auch nicht (mehr) zugelassene Wirkstoffe und Wirkstoffe aus anderen als agrochemischen Anwendungsbereichen.

² PSMBP = Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte einschließlich ihrer relevanten Metaboliten, Abbau- und Reaktionsprodukte, vgl. TrinkwV 2001 (Anlage 2/Teil I, Parameter 10). Zu PSMBP gehören einschließlich ihrer relevanten Metaboliten, Abbau- und Reaktionsprodukte auch nicht (mehr) zugelassene Wirkstoffe und Wirkstoffe aus anderen als agrochemischen Anwendungsbereichen.

³ „entsprechend“ in der deutschen (insofern missverständlichen) Übersetzung dieser Richtlinie

Definition und Regulation relevanter Metaboliten von PSM-Wirkstoffen seit 2003

Zur Klärung der „Relevanz“-Frage wurden die seit 2003 für das Bundesgebiet gültigen „Relevanzkriterien“ bei Michalski et al. [4] auf Grundlage einer nicht rechtsfesten Empfehlung der EU-Kommission [5] für die nationale Anwendung konkretisiert.

„Relevante“ Metaboliten sind demnach solche, denen

- *entweder* ein pestizides Restwirkungspotenzial,
- *oder* ein ökotoxikologisches Restwirkungspotenzial
- *oder* ein humantoxikologisches Restwirkungspotenzial

definierter Höhe zuzusprechen ist. Umfang und Art der zwecks Nachweis („Relevanz“) oder Ausschluss („Nichtrelevanz“) dieser Eigenschaften vom Hersteller verbindlich vorzulegenden Daten variieren je nach Muttersubstanz und deren Toxizitätsprofil mitunter stark.

Seither unterliegen eindeutig nur noch *relevante* Metaboliten von PSM-Wirkstoffen - ebenso wie die Wirkstoffe selbst - dem PSMBP-Grenzwert der TrinkwV 2001 und ihren sich daraus ergebenden Folgeregelungen.

Diese Verfahrensweise berücksichtigt allerdings aus Trinkwassersicht nicht angemessen die *Trinkwasserrelevanz* (fachlich etwa definierbar als Resultante ihrer Mobilität, Persistenz und Wasserlöslichkeit/Polarität) der pflanzenschutzrechtlich nicht relevanten Metaboliten (nrM, →Abschnitte 3+4).

Definition und Regulation nicht relevanter Metaboliten (nrM) von PSM-Wirkstoffen seit 2006

Trinkwasserkommission

In einer Stellungnahme vom Dezember 2006 regte die Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit (TWK) an, nicht relevante Metaboliten (nrM) von PSM-Wirkstoffen aus trinkwasserhygienischen Erwägungen *ebenso wie die relevanten* grundsätzlich dem PSMBP-Grenzwert von 0,10 µg/l pro Stoff zu unterwerfen [6].

Streloke et al. stellten die trinkwasserhygienische und die rechtliche Sichtweise hinsichtlich gemeinsamer und trennender Punkte ausführlich dar [7]. Strittig wird insbesondere die Teilfrage beantwortet, ob nrM, aus denen während der Trinkwasseraufbereitung toxikologisch relevante „Reaktionsprodukte“ entstehen, dadurch doch noch relevant werden und im Trinkwasser per PSMBP-Grenzwert zu regulieren wären (→Abschnitte 2+5).

Die „nrM-Empfehlung“ des UBA

Der Forderung der TWK nach Beachtung des PSMBP-Grenzwertes hinsichtlich *aller* Metaboliten von PSM-Wirkstoffen war auf der Grundlage der geltenden wasser- und stoffrechtlichen (pflanzenschutzrechtlichen) und insofern auch am Vorsorgeprinzip orientierten Normen der EU *nicht* nachzukommen.

Allerdings ergibt sich aus § 6(3) TrinkwV 2001 („Minimierungsgebot“) die Möglichkeit, Unsicherheiten, Belastungen und Risiken, mit denen plausibel zu rechnen ist, die aber vorerst nicht quantifizierbar sind, im Trinkwasser vorsorglich zu vermeiden.

Das UBA publizierte deshalb nach Anhörung der TWK am 04.04.08 zunächst *online* und später schriftlich eine eigene Empfehlung zur Bewertung nicht relevanter Metaboliten von PSM-Wirkstoffen

im Trinkwasser [8]. Die Motivation für diese Empfehlung, die auch der Stellungnahme der TWK vom Dezember 2006 zugrunde gelegen hatte, war der dauerhafte Schutz von Reinheit und gesundheitlicher Qualität des Trinkwassers vor nrM durch folgende Handlungsansätze:

1. Vorsorgliche Minimierung der Konzentration trinkwasserrelevanter Umweltkontaminanten auch aus dem agrochemischen Bereich („nrM“) auf das (landwirtschafts)technisch unvermeidbare Maß;
2. Vorsorglich-gesundheitliche Bewertung von Stoffen im Trinkwasser mit unvollständiger experimentell-toxikologischer Datenbasis, zu denen auch viele nrM gehören, auf Grundlage des international anerkannten, regulatorisch-toxikologischen Konzepts der „toxikologischen Warnschwelle“(TTC-Konzept)⁴;
3. Vorsorgliche Vermeidung solcher nrM-Konzentrationen im Rohwasser, die während der Trinkwasseraufbereitung Anlass zur Bildung nennenswerter Mengen toxikologisch relevanter Reaktionsprodukte bieten könnten.

Je nach toxikologischer Datenbasis und trinkwasserhygienisch hinnehmbarer Belastungsdauer unterscheidet (und unterstützt) das UBA in dieser Empfehlung, abweichend von der TWK, unterschiedlich wählbare und *dauerhaft* hinnehmbare GOW von 1,0 µg/l oder 3,0 µg/l pro nrM von einem nur *vorübergehend* hinnehmbaren Vorsorgemaßnahmewert in Höhe von VMW = 10 µg/l pro nrM.

Primär richtet sich die „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 (landwirtschafts)technisch unvermeidliche Maß zu begrenzen. Die Ausweisung neuer Trinkwasserschutzgebiete sei hierfür das wirksamste Rechtsinstrument.

Diese „nrM-Empfehlung“ des UBA besitzt spätestens seit Anfang 2009 die Unterstützung aller entscheidenden Akteure [9]. Die verbindlich als „nicht relevant“ und im Trinkwasser anhand dieser Empfehlung des UBA entsprechend bewertbaren Metaboliten werden seitdem von dem pflanzenschutzrechtlich federführenden Bundesinstitut für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL)⁵ gelistet und auf Anfrage herausgegeben. Die stoffspezifisch aktuellen GOW hierzu veröffentlicht das UBA nach fachlicher Abstimmung mit dem BfR laufend an seinem Netzstandort. Mit Stand vom 13.03.09 waren insgesamt knapp 30 nrM der Wirkstoffe Carfentrazon-ethyl, Chloridazon, Chlorthalonyl, Dichlobenil, Metazachlor, Quinmerac, S-Metolachlor und Tolyfluanid per GOW bewertet [10].

Die Trinkwasserrelevanz von nrM und deren Bewertung

Nicht relevante Metaboliten (nrM) von PSM-Wirkstoffen haben oft noch eine hohe Affinität zur aquatischen Umwelt. Sie sind oft sehr polar und entsprechend wasserlöslich, sorbieren kaum an Bodenschichten und werden nicht biologisch abgebaut. Hohe Hydrophilie, mangelhafte Sorbierbarkeit und hohe Persistenz machen sie aus trinkwasserhygienischer Sicht zu *trinkwasserrelevanten Stoffen*. Ebenso wie zahlreiche hydrophile/polare Gewässerkontaminanten anderer Herkunft überwinden sie als „trinkwasserrelevante (Umwelt)kontaminanten“ zumindest die naturnahe Trinkwasseraufbereitung, mitunter auch Ozonung und/oder Aktivkohlefiltration. Für größere Wasserversorger, die ihr Rohwasser so oder anders auch technisch aufbereiten, sind sie zumindest „wasserwerksrelevant“. Das Auftreten solcher Stoffe im Trinkwasser ist ungeachtet ihrer Konzentration, tagesaktuellen toxikologischen Relevanz und Wirkung oder möglicher sensorischer Beeinträchtigungen der Trinkwasserqualität allenfalls vorübergehend hinnehmbar [11].

⁴ TTC = Threshold of toxicological concern

⁵ zuletzt am 11.06.08

Mit der erwarteten Klimaänderung und Verknappung des verfügbaren Süßwasservolumens wird – zumal weltweit - immer mehr Wasser auch als Trinkwasser kreisläufig genutzt werden (müssen). Trinkwasserrelevante Stoffe kumulieren dort nur solange (noch) nicht im klassischen Sinne, wie der zirkulierende Anteil des Wasserkompartimentes dafür (noch) zu groß erscheint oder entsprechend groß gehalten werden kann. Die dauerhafte Anwesenheit von nrM (aus der Landwirtschaft) bzw. von trinkwasserrelevanten Umweltkontaminanten anderer Herkunft (z. B. von Arzneimitteln aus dem menschlichen Körper) im Wasserkreislauf würde langfristig nicht nur Ästhetik und Appetitlichkeit, sondern auch die gesundheitliche Qualität des Trinkwassers aufs Spiel setzen [12].

Um die unterschiedlichen gesellschaftlichen Interessen an der agrochemischen Kontamination oder Nichtkontamination des Trinkwassers durch trinkwasserrelevante Umweltkontaminanten auf einen Nenner zu bringen, bedurfte es also der Benennung konsensual erarbeiteter Höchstwerte auch für nrM im Trinkwasser durch das UBA (nrM-Empfehlung). Nur als (wesentlich höhere) und kurzfristig anzuwendende *Maximalwerte* hätten sie einer gesundheitlich scharfen und tagesaktuellen Begründung bedurft. *De facto* handelt es sich aus gesundheitlicher Sicht um

- sehr konservative,
- regulatorisch entsprechend „weichere“ und
- trinkwasserhygienisch „bis auf Weiteres (vorerst dauerhaft)“ hinnehmbare

Werte. Namentlich letzterem Anspruch genügen sie nicht nur aus funktionalem (agrochemischem) Blickwinkel, sondern auch (noch) aus trinkwasserhygienischer (wasserwirtschaftlicher) und Verbrauchersicht. Immerhin tragen sie der oft lückenhaften *experimentell*-toxikologischen Datenbasis von nrM aus gesundheitlicher [13] und trinkwasserhygienischer [14] Sicht tatsächlich bereits *ohne* stoffspezifischen Wirkungsverdacht vorsorglich Rechnung. Damit genügt die nrM-Empfehlung des UBA vom 04.04.08 dem dreifachen Anspruch der umwelthygienischen Handlungsregel oder –maxime [15]

- schädliche Belastungen vorsorglich *verhindern*,
- nützliche Belastungen (auf noch funktionaler Mindesthöhe) *optimieren*,
- nutzlose Belastungen (nach dem Prinzip ALARA) *minimieren*.

Reaktions- und Transformationsprodukte von nrM aus der oxidativen Trinkwasseraufbereitung

Problem

Bei der oxidativen Trinkwasseraufbereitung können nrM – genau so wie trinkwasserrelevante Umweltkontaminanten anderer als agrochemischer Herkunft oder auch wie geogene Inhaltsstoffe - zum Ausgangspunkt toxikologisch relevanter Reaktionsprodukte werden. Dieser Sachverhalt ist für die Gruppe der Desinfektionsnebenprodukte längst bekannt und seit Jahrzehnten Gegenstand intensiver Forschung und Bewertung.

Ende 2006 überraschte das Karlsruher Technologiezentrum Wasser hinsichtlich des bis dahin nicht beachteten und wegen seiner stoffinhärenten Eigenschaften als nrM des Wirkstoffs Tolyfluanid 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 [16].

Das ehemalige Bundesgesundheitsamt hatte bereits 1989 darauf aufmerksam gemacht, dass sich aus agrochemischen Kontaminanten des Trinkwassers während der oxidativen Trinkwasseraufbereitung toxikologisch relevante „Teilabbau- oder Umsetzungsprodukte“ bilden könnten [1]. Auch im *Guidance Document* der EU zur Unterscheidung relevanter von nicht relevanten Metaboliten [5] findet sich (auf Seite 10) ein entsprechender Hinweis.

Widerstreitende Rechtsauffassungen

Artikel 4 der EU-Zulassungsrichtlinie 91/414/EWG verlangt mit Blick auf die Verantwortlichkeit der Mitgliedsstaaten, dass „das aus einem als Rohwasser genutzten Grundwasser gewonnene Trinkwasser unter Berücksichtigung des angewandten Aufbereitungsverfahrens die Vorgaben der EG-Trinkwasserrichtlinie 98/83/EG erfüllt“.

Über das ressourcengerechte Aufbereitungsverfahren entscheiden die Wasserversorgungsunternehmen (WVU). Gemäß § 6(3) TrinkwV 2001 und technischem Regelwerk sind sie gehalten, ihre Rohwasser-Ressource(n) und naturnahen bis großtechnischen Aufbereitungsverfahren von Anfang an so auszuwählen und zu betreiben, dass das aufbereitete Trinkwasser am Wasserwerksausgang („Reinwasser“) allenfalls ein technisch unvermeidbares Minimum an Verunreinigungen [§ 6(3)] oder potenziell schädlichen Stoffen [§ 3(1, 2)] enthält. Es ist einem WVU nicht zuzumuten, auf ein optimiertes und prozessual unerlässliches Aufbereitungsverfahren, das – wenn auch zulassungsrechtlich konform - völlig unerwartet einen plötzlich aufgetretenen nrM in ein toxikologisch relevantes Transformationsprodukt umwandelt, zu verzichten, falls es für das plötzliche Auftreten dieses Metaboliten in einer bis dahin unbeeinträchtigten Rohwasser-Ressource keinerlei ursächliche Verantwortung trägt, geschweige denn eine solche tragen könnte.

Die Schnittstelle zur Trennung des pflanzenschutzrechtlichen vom trinkwasserhygienischen Verantwortungsbereich ist aus dieser Sicht die Grenze des Einzugsbereichs des betroffenen, bis dahin in seiner Qualität unbeeinträchtigt gewesenen Rohwasserkörpers.

Demgemäß trüge die Pflanzenschutzseite, ebenso wie auch andere Beeinflusser der Rohwasserqualität, die Verantwortung einschließlich der Kosten dafür, dass sie die Nutzbarkeit eines als Rohwasser beanspruchten Grundwassers sowie die Qualität des aus ihm (etwa durch oxidative Aufbereitung) hergestellten Trinkwassers nicht ursächlich in einem mehr als technisch unvermeidbaren Ausmaß durch Eintrag anthropogener Stoffe (hier also von nrM oberhalb von 0,1 µg/l) mindert.

Ausweg

Ein Trinkwasser, in dem die GOW der nrM-Empfehlung des UBA vom 04.04.08 eingehalten oder unterschritten sind, ist sehr wahrscheinlich auch vor toxikologisch relevanten Konzentrationen möglicher Transformationsprodukte von nrM aus der oxidativen Trinkwasseraufbereitung geschützt. Je nach Struktur möglicherweise anwesender nrM und abhängig vom Aufbereitungsverfahren empfiehlt das UBA jedoch, von Fall zu Fall die Abwesenheit gentoxischer oder anderer hochtoxischer Reaktions-/Transformationsprodukte in standardisierten Kurzzeit-Wirkungstests experimentell abzusichern – insbesondere dann, wenn die nrM-Werte 10 µg/l oder sogar mehr erreichen und das Trinkwasser mit *Ozon ohne* nachfolgende Aktivkohlefiltration aufbereitet wird.

Mittel- bis langfristig sind standardisierte Tests zu entwickeln, die bereits während des Zulassungsprozesses eine Prognose darüber erlauben, welcher Wirkstoff möglicherweise einen oder mehrere nrM bildet, die sich mit oxidativen Aufbereitungschemikalien im Trinkwasser zu toxikologisch relevanten Transformationsprodukten umsetzen.

Ein Forschungsvorhaben („Ozonungsprojekt“), das dieser Frage nachgeht, begann mit Unterstützung des IVA, des DVGW, der ARW und des UBA am 01.10.08 im TZW Karlsruhe.

Fazit

Laut UBA geben die WVU Deutschlands durchweg reine bis sehr reine und gesundheitlich einwandfreie Trinkwässer in ihre Verteilungsnetze. Um diesen Zustand für die Zukunft zu sichern, möchte das UBA mit seiner „nrM-Empfehlung“ alle beteiligten Akteure dazu anregen und sie fachlich dabei unterstützen,

- Verbleib und langfristige Anreicherung trinkwasserrelevanter Stoffe im (Trink)wasserkreislauf zu unterbinden, *und*
- der Möglichkeit des Entstehens toxikologisch relevanter Transformationsprodukte aus nrM während der oxidativen Trinkwasseraufbereitung zuvorzukommen, solange zulassungsrechtliche Regelungen noch nicht (sicher) greifen.

Die UBA-Empfehlung geht damit weit über das aktuelle Stoffrecht der EU hinaus.

Selbst wenn ein Trinkwasser mitunter wenige µg eines oder mehrerer nrM enthalten sollte, bleibt es auch dann bis auf Weiteres uneingeschränkt genusstauglich und gesundheitlich einwandfrei. In fallweise gesondert zu beurteilenden Fällen kann es aber angezeigt sein, ein solches Wasser *vorsorglich* auf die Anwesenheit toxikologisch relevanter Konzentrationen oxidativer Transformationsprodukte aus nrM zu prüfen, wenn es mit Ozon aufbereitet wurde.

Literatur

- [1] http://www.umweltdaten.de/wasser/themen/trinkwasserkommission/32_s_290-295_massnahmen_gemaess.pdf
- [2] Klein G, Dieter HH (1989): Pflanzenschutzmittel im Trinkwasser: Vorgehen und Bewertungsansätze bei Grenzwertüberschreitungen. Bundesgesundheitsbl. 32: 271-275
- [3] http://www.bfr.bund.de/cm/218/pflanzenschutzmittel_wirkstoffe_adi_werte_und_gesundheitliche_trinkwasser_leitwerte.pdf
- [4] 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
- [5] http://ec.europa.eu/food/fs/ph_ps/pro/wrkd/doc/wrkd/doc21_en.pdf
- [6] 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 Umw
- [7] Streloke M, Erdtmann-Vourliotis M, Nolting HG, Dieter HH, Klein AW und Stein B (2007): Bewertung von Grund- und Trinkwassermetaboliten von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen in verschiedenen regulatorischen Verfahren. Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (J. Verbr. Lebensm.) 2: 379-382
- [8] 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 <http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/downloads/metaboliten.pdf> Bundesgesundheitsbl-Gesundheitsforsch-Gesundheitsschutz 51:797-801
- [9] „Gemeinsam die Zukunft sichern“ – Zusammenarbeit von Wasserversorgung und Agrarchemie in Deutschland. Kooperationsvereinbarung zwischen BDEW, IVA, VKU und DVGW vom 22.01.09 <http://www.dvgw.de/wasser/aktuelles-wasser/browse/1/link/d1c71c4212/>
- [10] http://www.umweltdaten.de/wasser/themen/trinkwasserkommission/tabelle_gow_nrm.pdf
- [11] Brauch HJ und Baus C (2007) Substitution von MTBE durch ETBE als Zusatz in Ottokraftstoffen: Fakten, aktuelle Entwicklungen und Bewertung aus Sicht der Trinkwasserversorgung. gwf – Wasser Abwasser 148, 517-529
- [12] Kapitel 8 und 9 im DWA-Themenband „Anthropogene Stoffe im Wasserkreislauf (Arzneistoffe)“, Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V., Hennef, Mai 2008, ISBN 978-3-940173-74-4 [http://www.dwa.de/dwa/shop/produkte.nsf/EF1A9F5A43796C57C1257539004DABCF/\\$file/vorschau_KA-08-01_2008-05.pdf](http://www.dwa.de/dwa/shop/produkte.nsf/EF1A9F5A43796C57C1257539004DABCF/$file/vorschau_KA-08-01_2008-05.pdf)
- [13] 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>

- [14] Klöpffer W and Wagner O (2007): Persistence Revisited. *Env. Sci Poll Res* 14(3) 141-142
- [15] Dieter HH: Festsetzung von Grenzwerten, in: *Regulatorische Toxikologie -Gesundheitsschutz-Umweltschutz-Verbraucherschutz* (Reichl FX, Schwenk M, Hrsgg.). Springer, Berlin/Heidelberg/New York, 2004, Seiten 437-448
- [16] Schmidt CK and Brauch HJ (2008) N,N-Dimethylsulfamide as Precursor for N-Nitrosodimethylamine (NDMA) Formation upon Ozonation and its Fate During Drinking Water Treatment. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6340-6346
<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es7030467>

Fachliche Ansprechpartner im UBA und im BfR:

 <p>Empfehlungen des UBA [1] [2]:</p> <p>Priv.Doz. Dr. Hermann H. Dieter Dir. u. Prof., Leiter des Fachgebietes II 3.6 Toxikologie des Trink- und Badebeckenwassers Umweltbundesamt (UBA) Wörlitzer Platz 1 06844 Dessau-Roßlau Tel.: 030-89031400 (Dienstort Berlin) www.umweltbundesamt.de</p>	 <p>Toxikologische Bewertungsbasis [3]:</p> <p>Dr. Burkhard Schellschmidt FGr 62 - Toxikologie der Pestizide</p> <p>Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) Thielallee 88-92 14195 Berlin Tel.: 030-8412-3339 www.bfr.bund.de</p>
--	--

Autor

Prof. Dr. Hermann Dieter
Umweltbundesamt
Fachgebiet II 3.6 – Toxikologie des Trink- und Badebeckenwassers,
Corrensplatz 1
14195 Berlin

Gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) für nicht relevante Metaboliten (nrM) von Wirkstoffen aus Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmitteln

- Alphabetisch geordnet nach Wirkstoff; eine Tabelle pro Wirkstoff -

http://www.umweltdaten.de/wasser/themen/trinkwasserkommission/tabelle_gow_nrm.pdf

Wirkstoffe, deren nrM im folgenden ein GOW zugesprochen wird:

Bewertungsstand: 25.06.2009 14:58:00

Carfentrazon-ethyl	Seite 2
Chloridazon	Seite 2
Chlorthalonil	Seite 3
Dichlobenil	Seite 3
Metazachlor	Seite 4
Quinmerac	Seite 5
S-Metolachlor	Seite 5
Tolyfluanid	Seite 6

Bewertungsgrundlagen:

- [1] 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 (2008)
English: http://www.umweltdaten.de/wasser-e/hygiene-related_assessment_of_non-relevant_metabolites_recommondation_april_2008.pdf
- [2] Bewertung der Anwesenheit teil- oder nicht bewertbarer Stoffe im Trinkwasser aus gesundheitlicher Sicht. *Empfehlung des Umweltbundesamtes nach Anhörung der Trinkwasserkommission, Bundesgesundheitsbl-Gesundheitsforsch-Gesundheitsschutz* 46:249-251 (2003); <http://www.springerlink.com/content/hxtkv8w405t2gqp8/fulltext.pdf>
English: <http://www.umweltdaten.de/wasser-e/empfnichtbewertbstoffe-english.pdf>
Commentary: <http://www.umweltdaten.de/wasser-e/komm-empfnichtbewertbst-english.pdf>
- [3] Michalski B, Stein B, Niemann L, Pfeil R und Fischer R: Beurteilung der Relevanz von Metaboliten im Grundwasser im Rahmen des nationalen Zulassungsverfahrens für Pflanzenschutzmittel. *Nachrichtenblatt Deut. Pflanzenschutz* 56 (3): 53-59 (2004)

Zwei wichtige Hinweise 1) zur rechtlichen und 2) zur gesundheitlichen Einordnung der GOW:

Hinweis 1: Die Bewertung der hier genannten Metaboliten als „nicht relevant“ gemäß [1] und [2] und den dort zitierten Quellen gilt vorbehaltlich der Überprüfung ihrer Relevanz bezüglich ihrer pestiziden Aktivität und ihres okotoxikologischen Gefährdungspotentials gemäß [3] bzw. EU Guidance Document (SANCO/221/2000 -rev.10-final, 25 February 2003).

Hinweis 2: GOW sind gesundheitlich nicht scharf begründet, sondern trinkwasserhygienisch unterlegte gesundheitliche Vorsorgewerte. Ihre kurz- bis mittelfristige (≤ 10 Jahre) Überschreitung um Faktoren von 3 bis 10 bietet Anlass zu trinkwasserhygienischer, *nicht* zu gesundheitlicher Besorgnis. Messwerte von $> 3 \mu\text{g/l}$ bis $10 \mu\text{g/l}$ sind jedoch langfristig [2] und von mehr als $10 \mu\text{g/l}$ grundsätzlich [3] nicht hinnehmbar.

Wirkstoff	nicht relevanter Metabolit (nrM)¹⁾	GOW des UBA [$\mu\text{g/l}$] Ermittlung gemäß (s.o.) [1] „nrM“-Empfehlung vom 04.04.08 [2] „GOW“-Empfehlung vom März 2003	Toxikologische Bewertungsbasis Fettdruck: Bewertungsverschärfende Datenmängel
Carfentrazone-ethyl	M 2	1,0 [1]	Nicht gentoxisch Nur subakute Studie vorhanden Keine besonderen toxischen Potenziale zu vermuten
	M 3	3,0 [1]	Nicht gentoxisch Subchronische Studie vorhanden Keine besonderen toxischen Potenziale zu vermuten SAB ²⁾ wie Wirkstoff

1) Die Bewertung der hier genannten Metaboliten als „nicht relevant“ gilt unter Vorbehalt der Überprüfung ihrer Relevanz bezüglich ihrer pestiziden Aktivität und ihres okotoxikologischen Gefährdungspotentials gemäß [3] bzw. EU Guidance Document (SANCO/221/2000 -rev.10-final, 25 February 2003).

2) SAB = Struktur-/Aktivitätsbeziehung

Wirkstoff	nicht relevanter Metabolit (nrM)¹⁾	GOW des UBA [$\mu\text{g/l}$] Ermittlung gemäß (s.o.) [1] „nrM“-Empfehlung vom 04.04.08 [2] „GOW“-Empfehlung vom März 2003	Toxikologische Bewertungsbasis
Chloridazon	B	3,0 [1]	Nicht gentoxisch Subchronische Studie vorhanden Keine besonderen toxischen Potenziale zu vermuten SAB ²⁾ wie Wirkstoff
	B 1	3,0 [1]	Nicht gentoxisch Subchronische Studie vorhanden Keine besonderen toxischen Potenziale zu vermuten SAB ²⁾ wie Wirkstoff

1) Die Bewertung der hier genannten Metaboliten als „nicht relevant“ gilt unter Vorbehalt der Überprüfung ihrer Relevanz bezüglich ihrer pestiziden Aktivität und ihres okotoxikologischen Gefährdungspotentials gemäß [3] bzw. EU Guidance Document (SANCO/221/2000 -rev.10-final, 25 February 2003).

2) SAB = Struktur-/Aktivitätsbeziehung

Wirkstoff	nicht relevante Metaboliten (nrM)¹⁾	GOW des UBA [µg/l] Ermittlung gemäß (s.o.) [1] „nrM“-Empfehlung vom 04.04.08 [2] „GOW“-Empfehlung vom März 2003	Toxikologische Bewertungsbasis <i>Kursiv: : Zusätzliche Bewertungshilfe stützt GOW des UBA</i>
Chlorthalonil	M 5 (611965)	3,0 [1]	Nicht gentoxisch Chronische und weitere Studien vorhanden Keine besonderen toxischen Potenziale zu vermuten SAB ²⁾ wie Wirkstoff
	M 12 (417888)	3,0 [1]	Nicht gentoxisch Subchronische Studie vorhanden Keine besonderen toxischen Potenziale zu vermuten SAB ²⁾ wie Wirkstoff
	M 4, M 7, M 8 und M 13	3,0 [1]	<i>Bewertung wie M 5 und M 12</i>

1) Die Bewertung der hier genannten Metaboliten als „nicht relevant“ gilt unter Vorbehalt der Überprüfung ihrer Relevanz bezüglich ihrer pestiziden Aktivität und ihres okotoxikologischen Gefährdungspotentials gemäß [3] bzw. EU Guidance Document (SANCO/221/2000 -rev.10-final, 25 February 2003).

2) SAB = Struktur-/Aktivitätsbeziehung

Wirkstoff	nicht relevanter Metabolit (nrM)¹⁾	GOW des UBA [µg/l] Ermittlung gemäß (s.o.) [1] „nrM“-Empfehlung vom 04.04.08 [2] „GOW“-Empfehlung vom März 2003	Toxikologische Bewertungsbasis
Dichlobenil	BAM (2.6-Dichlobenzamid)	3,0 [1]	Nicht gentoxisch Chronische und weitere Studien vorhanden

1) Die Bewertung der hier genannten Metaboliten als „nicht relevant“ gilt unter Vorbehalt der Überprüfung ihrer Relevanz bezüglich ihrer pestiziden Aktivität und ihres okotoxikologischen Gefährdungspotentials gemäß [3] bzw. EU Guidance Document (SANCO/221/2000 -rev.10-final, 25 February 2003).

Wirkstoff	nicht relevante Metaboliten (nrM)¹⁾	GOW des UBA [µg/l] Ermittlung gemäß (s.o.) [1] „nrM“-Empfehlung vom 04.04.08 [2] „GOW“-Empfehlung vom März 2003	Toxikologische Bewertungsbasis <i>Kursiv: : Zusätzliche Bewertungshilfe stützt GOW des UBA</i>
Metazachlor	BH 479-4 (M-Oxalsäure)	1,0 [1]	Nicht gentoxisch Keine besonderen toxischen Potenziale zu vermuten <i>Weniger toxisch als Wirkstoff in der Teratogenitätsstudie</i>
	BH 479-8 (M.-Sulfonsäure)	3,0 [1]	Nicht gentoxisch Keine besonderen toxischen Potenziale zu vermuten <i>Weniger toxisch als Wirkstoff in der 90 Tage- und in der Teratogenitätsstudie</i>
	BH 479-9	3,0 [1]	Nicht gentoxisch Keine besonderen toxischen Potenziale zu vermuten <i>Weniger toxisch als Wirkstoff in der 90 Tage-Studie</i>
	BH 479-11	1,0 [1]	Nicht gentoxisch Keine besonderen toxischen Potenziale zu vermuten SAB ²⁾ wie BH 479-8 und 479-9
	BH 479-12	1,0 [1]	Nicht gentoxisch Keine besonderen toxischen Potenziale zu vermuten SAB ²⁾ wie 479-4

1) Die Bewertung der hier genannten Metaboliten als „nicht relevant“ gilt unter Vorbehalt der Überprüfung ihrer Relevanz bezüglich ihrer pestiziden Aktivität und ihres ökotoxikologischen Gefährdungspotentials gemäß [3] bzw. EU Guidance Document (SANCO/221/2000 -rev.10-final, 25 February 2003).

2) SAB = Struktur-/Aktivitätsbeziehung

Wirkstoff	nicht relevanter Metabolit (nrM)¹⁾	GOW des UBA [µg/l] Ermittlung gemäß (s.o.) [1] „nrM“-Empfehlung vom 04.04.08 [2] „GOW“-Empfehlung vom März 2003	Toxikologische Bewertungsbasis <i>Kursiv: Zusätzliche Bewertungshilfe stützt GOW des UBA</i>
Quinmerac	BH 518-2	1,0 [1]	Nicht gentoxisch Keine besonderen toxischen Potenziale zu vermuten SAB ²⁾ wie Wirkstoff <i>Zusätzliche Entlastung durch neue Carboxylgruppe</i>
	BH 518-5	3,0 [1]	Nicht gentoxisch Subchronische Studie vorhanden Keine besonderen toxischen Potenziale zu vermuten SAB ²⁾ wie Wirkstoff und BH 518-2 <i>Zusätzliche Entlastung durch neue Hydroxylgruppe</i>

1) Die Bewertung der hier genannten Metaboliten als „nicht relevant“ gilt unter Vorbehalt der Überprüfung ihrer Relevanz bezüglich ihrer pestiziden Aktivität und ihres ökotoxikologischen Gefährdungspotentials gemäß [3] bzw. EU Guidance Document (SANCO/221/2000 -rev.10-final, 25 February 2003).

2) SAB = Struktur-/Aktivitätsbeziehung

Wirkstoff	nicht relevante Metaboliten (nrM)¹⁾	GOW des UBA [$\mu\text{g/l}$] Ermittlung gemäß (s.o.) [1] „nrM“-Empfehlung vom 04.04.08 [2] „GOW“-Empfehlung vom März 2003	Toxikologische Bewertungsbasis Fettdruck: Bewertungsverschärfende Datenmängel
S-Metolachlor	CGA 380168 CGA 368208 CGA 357704 CGA 50720 CGA 50267	1,0 [1]	Nicht gentoxisch Nur akute Studie vorhanden Keine besonderen toxischen Potenziale zu vermuten SAB ²⁾ wie Wirkstoff und CGA 351916
	CGA 37735 NOA 413173	0,3 [2]	Keine besonderen toxischen Potenziale zu vermuten SAB ²⁾ wie Wirkstoff und CGA 351916 Keine Studien vorhanden
	CGA 351916 / CGA 51202 (Racemat)	3,0 [1]	Nicht gentoxisch Chronische und weitere Studien vorhanden

1) Die Bewertung der hier genannten Metaboliten als „nicht relevant“ gilt unter Vorbehalt der Überprüfung ihrer Relevanz bezüglich ihrer pestiziden Aktivität und ihres okotoxikologischen Gefährdungspotentials gemäß [3] bzw. EU Guidance Document (SANCO/221/2000 -rev.10-final, 25 February 2003).

2) SAB = Struktur-/Aktivitätsbeziehung

Wirkstoff	nicht relevante Metaboliten (nrM)¹⁾	GOW des UBA [$\mu\text{g/l}$] Ermittlung gemäß (s.o.) [1] „nrM“-Empfehlung vom 04.04.08 [2] „GOW“-Empfehlung vom März 2003	Toxikologische Bewertungsbasis Fettdruck: Bewertungsverschärfende Datenmängel
Tolyfluanid	DMS (N.N-Dimethylsulfamid)	1,0 [1]	Nicht gentoxisch Nur akute und subakute Studie vorhanden Keine besonderen toxischen Potenziale zu vermuten

1) Die Bewertung der hier genannten Metaboliten als „nicht relevant“ gilt unter Vorbehalt der Überprüfung ihrer Relevanz bezüglich ihrer pestiziden Aktivität und ihres okotoxikologischen Gefährdungspotentials gemäß [3] bzw. EU Guidance Document (SANCO/221/2000 -rev.10-final, 25 February 2003).

2) SAB = Struktur-/Aktivitätsbeziehung

10 Möglichkeiten und Grenzen der Entfernung von PSM-Metaboliten durch Aufbereitungsverfahren

Prof. Dr. Heinz-Jürgen Brauch, DVGW Technologiezentrum Wasser

Einleitung

Ausgelöst durch Befunde von Desphenyl-Chloridazon (Metabolit von Chloridazon) und N,N-Dimethylsulfamid (DMS (Metabolit von Tolyfluanid)) 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.

Im Pflanzenschutzrecht gibt es ebenfalls einen rechtsverbindlichen Grenzwert von 0,1 µg/L für Wirkstoffe und relevante Metaboliten. Danach darf die Zulassung eines Pflanzenschutzmittels nicht erteilt werden, wenn als Folge der Anwendung die zu erwartende Konzentration des Wirkstoffes oder eines relevanten Metaboliten im Grundwasser den Grenzwert von 0,1 µg/L übersteigt. Nicht relevante Metaboliten dürfen nach derzeitigem Rechtsverständnis im Grundwasser dauerhaft mit einer Konzentration von bis zu 10 µg/L auftreten [1].

Da für Trinkwasser keine Vorgaben zu den nicht relevanten PSM-Metaboliten existieren, empfiehlt das Umweltbundesamt in seiner Publikation vom April 2008 „Trinkwasserhygienische Bewertung stoffrechtlich nicht relevanter Metaboliten von Wirkstoffen aus Pflanzenschutzmitteln im Trinkwasser“ einen dauerhaft hinnehmbaren gesundheitlichen Orientierungswert (GOW) von 1 bzw. 3 µg/L [1]. Allerdings gilt für Trinkwasser generell das Minimierungsgebot, demzufolge nach § 6, Abs. 3 TrinkwV 2001 „Konzentrationen von chemischen Stoffen so niedrig gehalten werden sollen, wie dies nach den allgemein anerkannten Regeln der Technik mit vertretbarem Aufwand unter Berücksichtigung der Umstände des Einzelfalles möglich ist“.

Aus vielerlei Gründen wird der PSM-Grenzwert auch auf Grundwasser übertragen, zumal in der Bundesrepublik Deutschland ca. 2/3 des verteilten Trinkwassers aus Grundwasserressourcen stammen.

Vorkommen von bekannten PSM-Metaboliten

Bislang sind in Oberflächen-, Grund- und Trinkwässern nur wenige Metaboliten von Pflanzenschutzmitteln - vorwiegend aus analytischen Gründen - gemessen worden. Aussagekräftige Ergebnisse und längere Datenreihen liegen häufig nur von Desethylatrazin (Metabolit von Atrazin) sowie in Einzelfällen von Desethylsimazin und Desethylterbutylazin vor. In einigen Regionen Bayerns und Baden-Württembergs wurden in den vergangenen Jahren vergleichsweise hohe Konzentrationen > 0,1 µg/L von 2,6-Dichlorbenzamid (Metabolit von Dichlobenil) gefunden. Erst kürzlich wurde dieser Metabolit als nicht relevant im Sinne der Trinkwasserverordnung eingestuft, so dass der Grenzwert der TrinkwV 2001 von 0,1 µg/L hier nicht anzuwenden ist.

Ein weiterer bekannter Metabolit eines Pflanzenschutzmittels ist AMPA (Aminomethylphosphonsäure), welches aus dem häufig eingesetzten Totalherbizid Glyphosat gebildet wird. Umfangreiche Untersu-

chungsreihen haben gezeigt, dass Glyphosat und der Metabolit AMPA im Grundwasser praktisch nicht auftreten [2]. In Oberflächengewässern wurden für beide Verbindungen saisontypische Ganglinien mit erhöhten Konzentrationen in den Anwendungszeiträumen erhalten [3]. Glyphosat und AMPA werden jedoch stark an der Bodenmatrix fixiert, so dass weder bei der künstlichen Grundwasseranreicherung noch bei der Uferfiltration ein Durchtritt dieser Stoffe zu erwarten ist.

Die bisherigen Erfahrungen in Wasserwerken lassen erkennen, dass die bekannten PSM-Metaboliten Desethylatrazin, 2,6-Dichlorbenzamid und auch AMPA bei den vorhandenen Aufbereitungsverfahren in ähnlicher Weise wie die Wirkstoffe selbst eliminiert werden können, auch wenn die Entfernraten im Allgemeinen geringer sind. Separate Anlagen zur Entfernung von PSM-Metaboliten wurden bislang nicht in Betrieb genommen.

TZW-Bewertungskonzept für organische Spurenstoffe

Bereits vor einigen Jahren wurde am Technologiezentrum Wasser (TZW) ein Bewertungskonzept für anthropogene organische Spurenstoffe entwickelt, welches erlaubt, anhand von spezifischen Laboruntersuchungen die Entfernbarekeit organischer Spurenstoffe bei der Trinkwasseraufbereitung zu simulieren und abzuschätzen [4,5]. Dabei werden vor allem die Stoffeigenschaften, die mit technischen Verfahren korrelieren, untersucht:

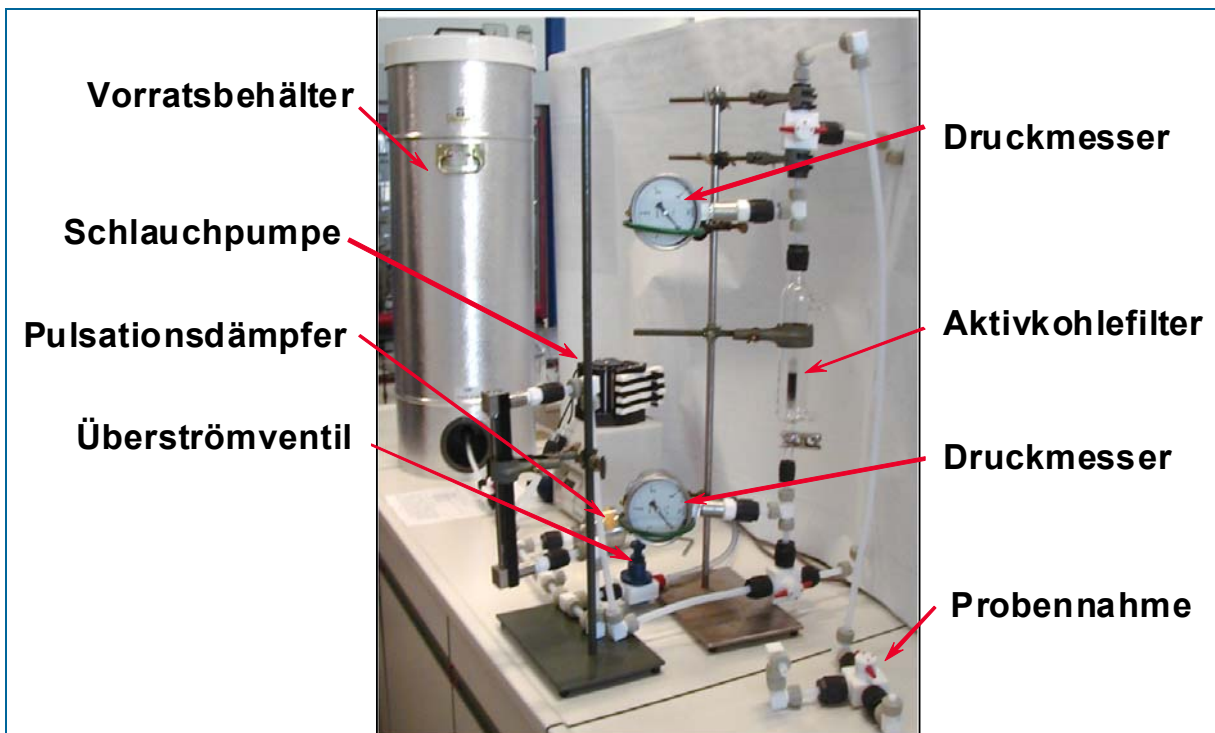
- mikrobielle Abbaubarkeit (Untergrundpassage wie z. B. Uferfiltration bzw. Langsandsandfiltration)
- chemische Oxidierbarkeit (Ozonung, weitere Oxidationsverfahren)
- Adsorbierbarkeit an Aktivkohle (Aktivkohlefiltration)
- Entfernbarekeit durch Membranverfahren (Nanofiltration)

In einem zweiten Schritt werden in Zusammenarbeit mit Wasserversorgungsunternehmen (WVU) systematische Untersuchungen vor Ort durchgeführt, um die Laborbefunde zu verifizieren und praxisnahe Messdaten zu erhalten. Derzeit stehen im Labor folgende Testapparaturen zur Verfügung: Testfilter (aerober Abbau, Bild 1), Laborozonanlage, Aktivkohle-Kleinfiltertest (Bild 2) und Labormembrananlage.



- belüftete Kreislaufapparatur
- 15 L Glasflasche gefüllt mit 10 L Flusswasser
- Trägermaterial: poröse Glaskugeln (ohne Adsorptionsvermögen)
- Dotierung von Einzelstoffen: 10 µg/L
- keine Vorlaufphase
- regelmäßige Entnahme von 100 mL Probevolumen
- Versuchsdauer: i.d.R. 25 -30 Tage

Bild 1: Aufbau des Testfilters



Vorratsbehälter

Schlauchpumpe

Pulsationsdämpfer

Überströmventil

Druckmesser

Aktivkohlefilter

Druckmesser

Probennahme

Bild 2: Aktivkohle-Kleinfiltertest: Aufbau

Fallbeispiel N,N-Dimethylsulfamid (DMS)

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. Zum Teil werden durch landseitige Grundwasserzuflüsse noch höhere DMS-Konzentrationen im Rohwasser als im Rhein selbst gemessen (Bild 3).

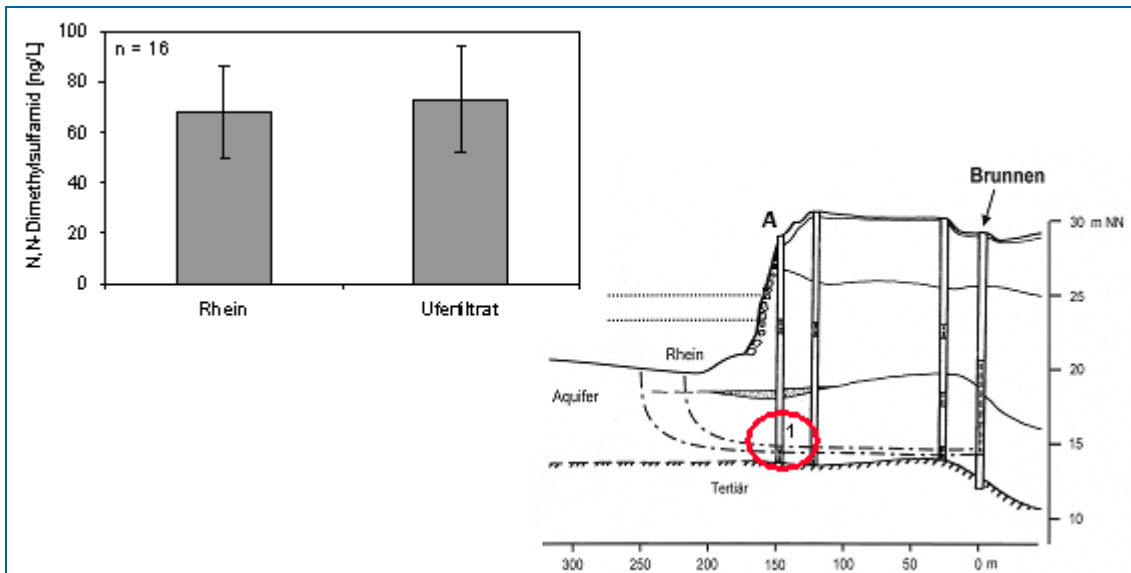


Bild 3: Verhalten von DMS bei der Uferfiltration

Bei den häufig in der Trinkwasseraufbereitung angewandten Verfahren 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 unbekanntenen Desinfektionsnebenprodukten umgesetzt (Bild 4) [6].

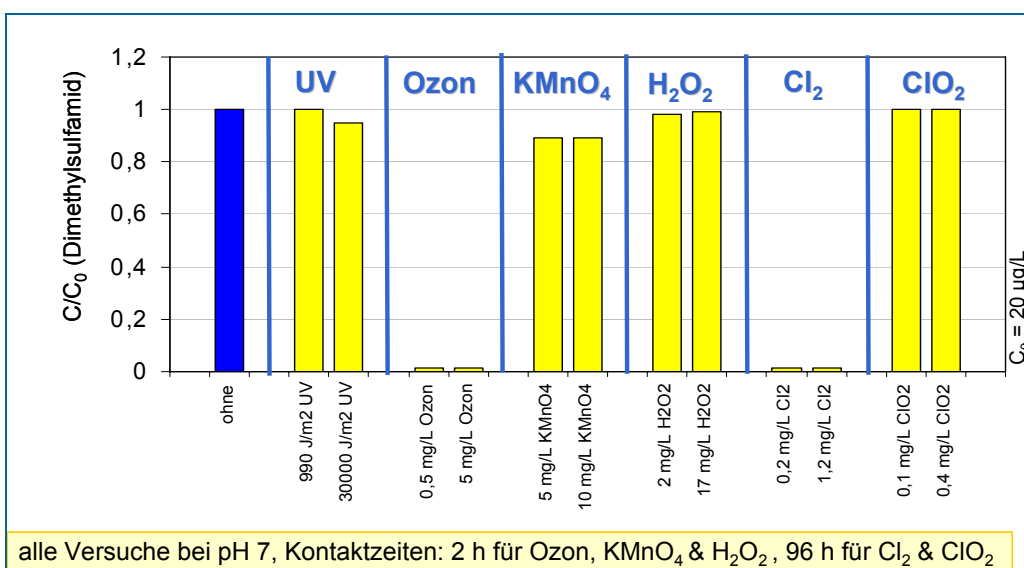


Bild 4: Verhalten von DMS bei Oxidations- und Desinfektionsverfahren

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 Durchbruchkurven der zu untersuchenden organischen Spurenstoffe erhalten, die eine Abschätzung der Entfernbareit in Großfilteranlagen erlauben. DMS ist praktisch nicht an Aktivkohle adsorbierbar, während zum Beispiel PSM-Wirkstoffe wie Tolyfluamid, Isoproturon, Bentazon, Metazachlor etc. gut bis sehr gut an Aktivkohle adsorbiert werden können (Bild 5).

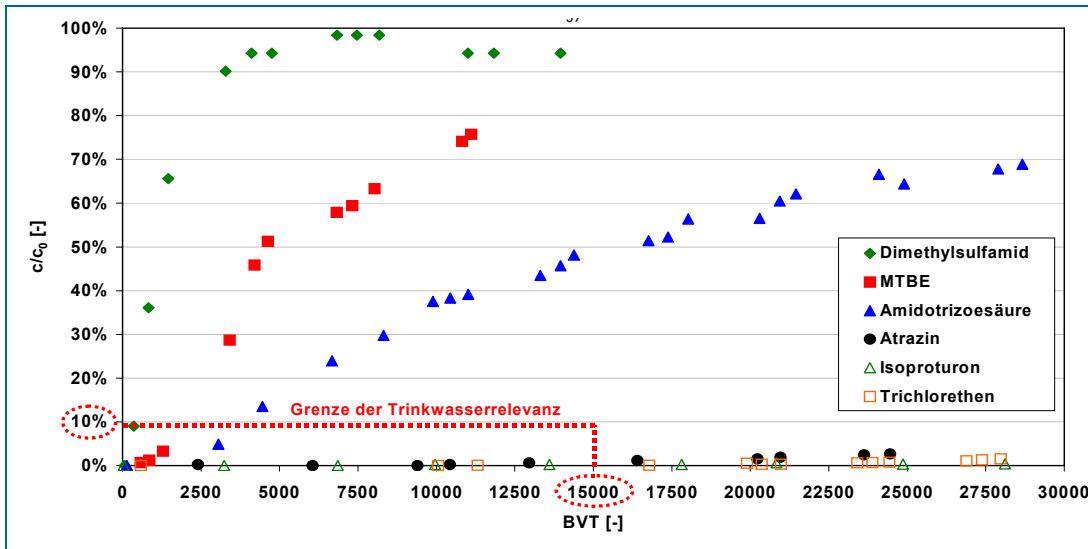


Bild 5: Durchbruchkurven von DMS und weiteren organischen Spurenstoffen im Aktivkohle-Kleinfiltertest

Auch die Entfernung von DMS bei der Nanofiltration wurde im Labormaßstab untersucht. Die in Tabelle 1 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass DMS im Vergleich zu anderen organischen Spurenstoffen auch bei der Nanofiltration deutlich schlechter entfernt wird, auch wenn hier die eingesetzten Membrantypen zu berücksichtigen sind.

Tabelle 1: Entfernung von organischen Spurenstoffen durch Nanofiltration (NF)

Substanz	Zulauf [µg/L]	Ablauf [µg/L]	Rückhalt [%]	NF-Typ
MTBE	3,00 - 10,00	< 0,10	> 90	NF 90
Bromacil	2,00	0,05	> 90	NF 90
Desphenyl-Chloridazon	0,20	< 0,05	> 75	NF 90
DMS	12,00	8,40	30	NF 270
DMS	10,00	2,00	80	NF 90
PFBS	3,80	< 0,01	> 99	NF 90
PFOS	3,00	< 0,01	> 99	NF 90
PFOA	2,90	< 0,01	> 99	NF 90

In den Jahren 2007 und 2008 wurden in enger Zusammenarbeit mit verschiedenen Wasserversorgungsunternehmen zahlreiche Aufbereitungsanlagen untersucht, um Roh- und Trinkwasserkonzentrationen von DMS festzustellen und durch geeignete Maßnahmen (z. B. Brunnenmanagement) die

DMS-Gehalte im Trinkwasser soweit wie möglich zu reduzieren. Generell liegen in vielen Trinkwässern die DMS-Konzentrationen $> 0,1 \mu\text{g/L}$. In Baden-Württemberg mussten die betroffenen Wasserwerke eine Ausnahmegenehmigung gemäß TrinkwV 2001 beantragen, da DMS durch das Ministerium für ländlichen Raum (MLR) als relevant im Sinne der Trinkwasserverordnung eingestuft wurde. Obwohl inzwischen zwei Vegetationsperioden ohne Anwendung von Tolyfluamid vorüber sind, konnte nach den vorliegenden Daten noch kein signifikanter Rückgang der DMS-Konzentrationen in Oberflächen-, Grund- und Trinkwässern festgestellt werden.

Fallbeispiel Desphenyl-Chloridazon (DPC)

Die Metaboliten des Herbizids Chloridazon Desphenyl-Chloridazon (Metabolit B) und Methyl-desphenylchloridazon (Metabolit B1) wurden erstmalig im Herbst 2006, vor allem in Bayern und Baden-Württemberg, in zum Teil hohen Konzentrationen in Grund-, Roh- und Trinkwasserproben gefunden. Der PSM-Wirkstoff Chloridazon wird seit vielen Jahren im Zucker- und Futterrübenanbau eingesetzt. Insbesondere in Regionen mit hohem Zucker- und Futterrübenanteil in Nord-Württemberg, Franken und Niederbayern sind inzwischen viele Wasserversorgungsunternehmen betroffen. Beide Metaboliten sind persistent, in Boden- und Grundwasser vergleichsweise mobil und werden wegen des Fehlens von toxikologischen und ökotoxikologischen Wirkungen als nicht relevant eingeschätzt. Chloridazon wurde vom Hersteller trotz der zahlreichen Befunde der beiden Metaboliten bislang noch nicht zurückgezogen; lediglich ein freiwilliger Verzicht auf den Chloridazon-Einsatz in Trinkwasserschutzgebieten wurde vereinbart (Bild 6).

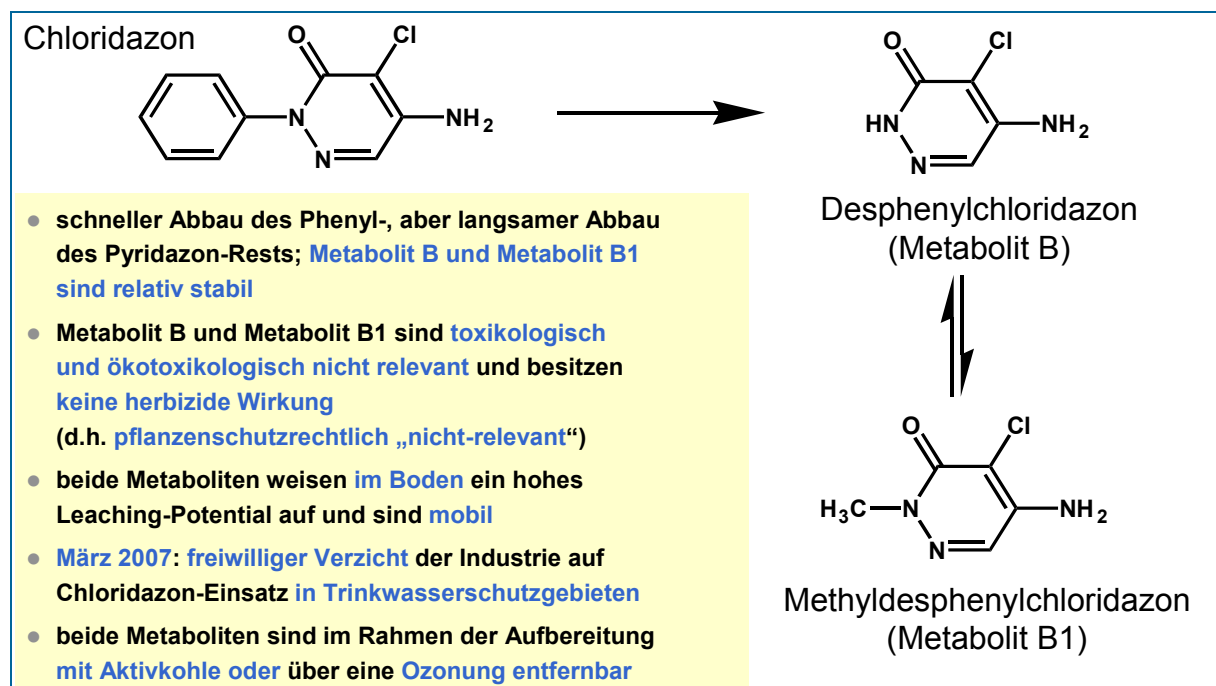


Bild 6: Abbauverhalten von Chloridazon

Wie die am TZW durchgeführten Laboruntersuchungen zeigen, wird Chloridazon im Testfilter unter aeroben Bedingungen erst nach einer längeren Adaptationsphase abgebaut, wobei Desphenyl-Chloridazon entsteht. Desphenyl-Chloridazon ist unter diesen Bedingungen persistent (Bild 7).

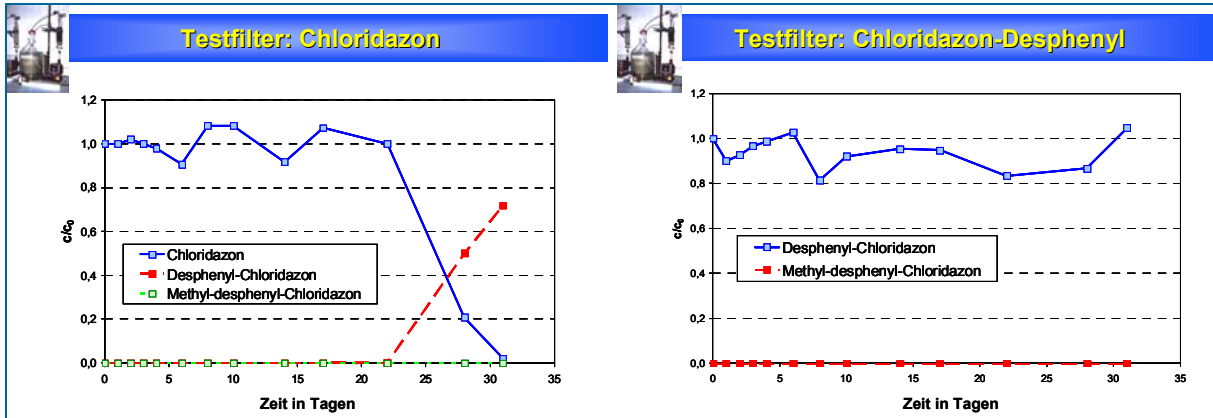


Bild 7: Mikrobieller Abbau (aerob) von Chloridazon und Desphenyl-Chloridazon im Testfilter

Chloridazon und Desphenyl-Chloridazon werden mit Ozon sehr rasch und weitgehend zu bislang nicht bekannten Oxidationsprodukten umgesetzt, wie Versuche ergaben (Bild 8).

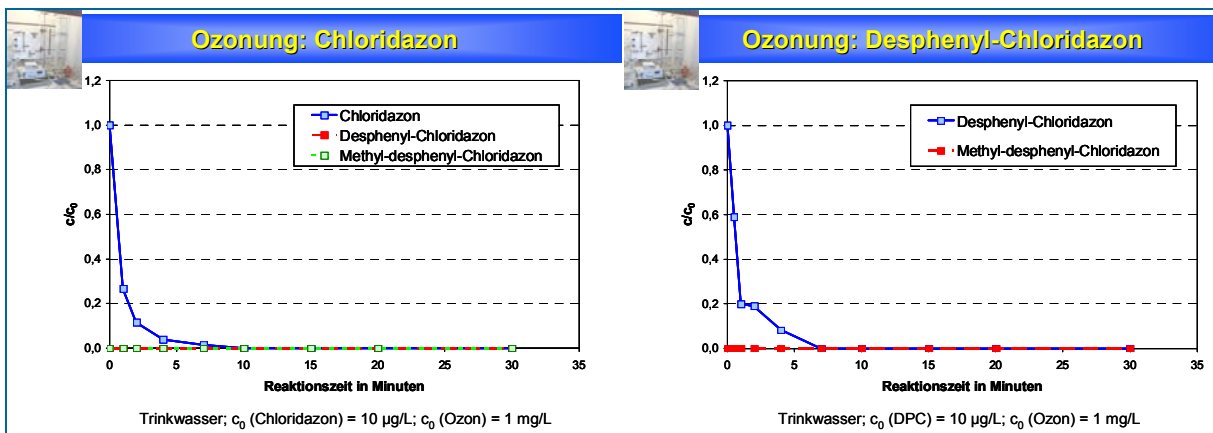


Bild 8: Umsetzung von Chloridazon und Desphenyl-Chloridazon durch Ozon

Systematische Untersuchungen in verschiedenen Wasserwerken haben gezeigt, dass Desphenyl-Chloridazon durch Aktivkohlefiltration im Mittel zu etwa 80 % entfernt werden kann (Bild 9).

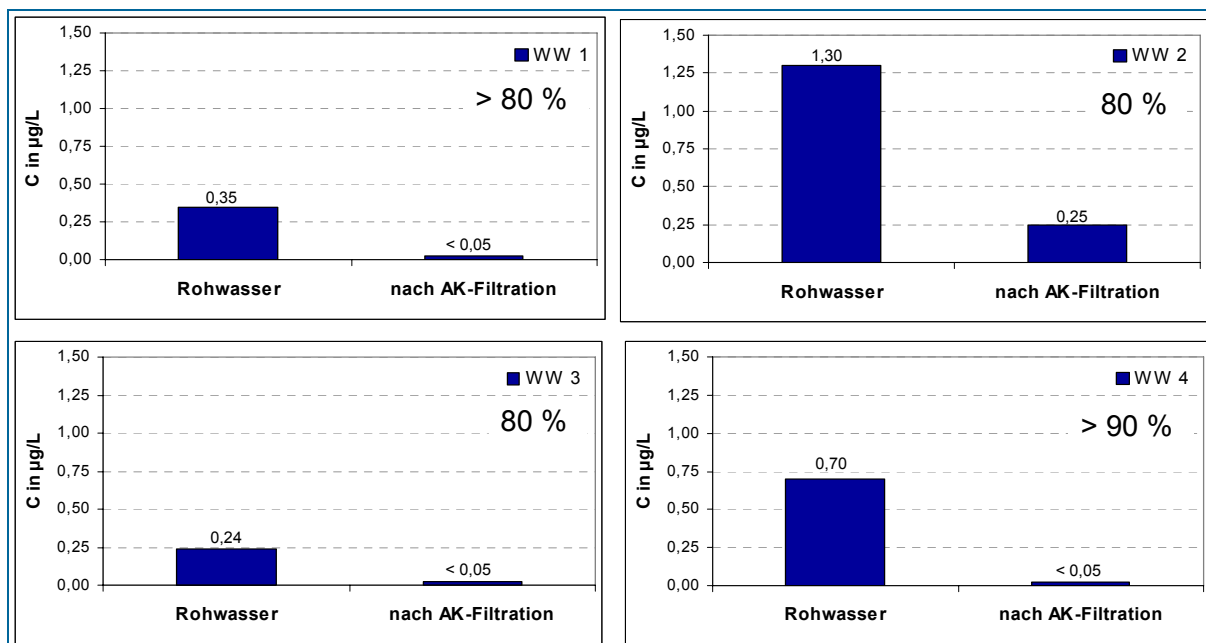


Bild 9: Entfernung von Desphenyl-Chloridazon (Metabolit B) durch AK-Filtration

Durch die Aufbereitungskombination Ozon/Aktivkohle werden in der Regel noch bessere Wirkungsgrade erreicht. Allerdings ist festzuhalten, dass in vielen Grundwasserwerken in Bayern und Baden-Württemberg zum Teil hohe Roh- und Trinkwasserkonzentrationen von Desphenyl-Chloridazon gefunden wurden, da, wie bei Grundwasser üblich, keine Aufbereitung mittels Aktivkohle erfolgt.

Weitere PSM-Metaboliten (BVL-Listen 2007 und 2008)

Vom Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) sind in den Jahren 2007 und 2008 jeweils weitere PSM-Metaboliten bekannt gegeben worden. In der BVL-Liste 2007 wurden vier Wirkstoffe (Chlorthalonil, Dimethachlor, Metazachlor und S-Metolachlor) mit insgesamt sieben Metaboliten genannt, die bei Lysimeteruntersuchungen Maximalkonzentrationen der PSM-Metaboliten > 10 µg/L ergeben hatten. Erste Untersuchungen in Baden-Württemberg und Bayern auf diese sieben PSM-Metaboliten zeigten trotz worst case-Betrachtung im Mittel deutlich weniger Befunde und geringere Konzentrationen im Vergleich zu den bislang bekannten Ergebnissen für DMS und Desphenyl-Chloridazon. Erste Untersuchungen in Wassereinzugsgebieten bestätigten diese Befunde, wie in Tabelle 2 zu erkennen ist.

Tabelle 2: Konzentrationen von PSM-Metaboliten in Grundwasserbrunnen in µg/L

Wirkstoff	Br. S 1	Br. S 2	Br. A	Br. M
Tolyfluanid	-	-	-	-
- DMS	0,97	1,9	0,08	0,58
Chloridazon	-	-	-	-
- DPC	2,2	< 0,05	1,2	5,1
- DPC-B1	0,13	< 0,05	0,08	0,23
Chlorthalonil	-	-	-	-
- Chlorthalonil-S-M	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Dimethachlor	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
- Dimethachlor-C-M	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
- Dimethachlor-S-M	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01

Wirkstoff	Br. S 1	Br. S 2	Br. A	Br. M
Metazachlor	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
- Metazachlor-C-M	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
- Metazachlor-S-M	0,01	0,02	< 0,01	< 0,01
S-Metolachlor	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
- S-Metolachlor-C-M	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
- S-Metolachlor-S-M	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01

Die im Jahr 2008 veröffentlichte BVL-Liste enthält 14 Wirkstoffe und 33 Metaboliten, die bei den geforderten Lysimeteruntersuchungen Maximalkonzentrationen zwischen 1 und 10 µg/L erreicht hatten. Untersuchungen in Baden-Württemberg und Bayern auf diese Wirkstoffe und insgesamt 19 Metaboliten (für die übrigen 14 Metaboliten waren noch keine Referenzsubstanzen verfügbar) ergaben erwartungsgemäß nur wenige positive Befunde in relativ niedrigen Konzentrationen. Es ist daher zu vermuten, dass die „neueren“ Metaboliten hinsichtlich der Häufigkeit ihres Auftretens und der gemessenen Konzentrationsniveaus von erheblich geringerer Bedeutung im Vergleich zu DMS oder Desphenyl-Chloridazon sind.

Zusammenfassung/Bewertung

Wie bereits erwähnt, gilt für PSM-Wirkstoffe und relevante Metaboliten, Oxidations- und Reaktionsprodukte gemäß TrinkwV 2001 ein Grenzwert von 0,1 µg/L. Für nicht relevante PSM-Metaboliten, die nachweislich weder pestizide noch toxikologisch oder ökotoxikologisch kritische Eigenschaften aufweisen, gilt dieser Grenzwert per se nicht, auch wenn im Trinkwasser grundsätzlich das Minimierungsgebot zu beachten ist. Die Metaboliten Desethylatrazin, Desethylsimazin und Desethylterbutzin sind nach Einschätzung des Umweltbundesamtes relevante Metaboliten, da sie noch pestizide Eigenschaften aufweisen. Der Metabolit 2,6-Dichlorbenzamid wurde dagegen als nicht relevant eingestuft.

Alle anderen, bislang bekannten PSM-Metaboliten sind nach Einschätzung des BVL und des Umweltbundesamtes als nicht relevant einzustufen, da keine pestiziden Eigenschaften mehr vorhanden sind. Der Grenzwert der Trinkwasserverordnung für Wirkstoffe und relevante Metaboliten ist daher nicht anzuwenden. Lediglich das Land Baden-Württemberg hat aus Vorsorgegründen DMS als relevant eingestuft, so dass die Wasserversorgungsunternehmen bei DMS-Konzentrationen > 0,1 µg/L im Trinkwasser Ausnahmegenehmigungen beantragen mussten.

Nach den ersten Untersuchungen zur Entfernbarkeit von PSM-Metaboliten ist festzuhalten, dass grundsätzlich aus technischer Sicht der Einsatz von Aktivkohle zielführend ist, wenn PSM-Metaboliten 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 Trinkwassergewinnung auf möglichst naturbelassene Rohwasserressourcen zurückgreifen zu können.

Literatur

- [1] Empfehlung des Umweltbundesamtes: Trinkwasserhygienische Bewertung stoffrechtlich nicht relevanter Metaboliten von Wirkstoffen aus Pflanzenschutzmitteln im Trinkwasser, Bundesgesundheitsblatt-Gesundheitsforschung-Gesundheitsschutz 7, 2007, 797-801 (2008)
- [2] Post, B; Allendorf, A.; Lange, F. Th.; Landrieux, T.: Untersuchungen zum Vorkommen von Glyphosat und AMPA in Main und Nidda und ihr Verhalten in der Wasseraufbereitung. 56. Jahresbericht der ARW, 135-155 (2000)
- [3] 63. Jahresbericht der ARW, 24-25 (2007)
- [4] F. Karrenbrock, Th. P. Knepper, F. Sacher, K. Lindner: Entwicklung eines standardisierten Testfilters zur Bestimmung der mikrobiellen Abbaubarkeit von Einzelsubstanzen. Vom Wasser 92, 361-371 (1999)
- [5] F. Sacher, H.-J. Brauch: Bewertung organischer Einzelstoffe im Hinblick auf ihr Verhalten bei der Wasseraufbereitung. Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser 8, 111-127(1999)
- [6] Schmidt, C.K.; Brauch, H.-J.: Untersuchungen zu Vorkommen, Verhalten und Bildung von Nitrosaminen in aquatischen Systemen und ihre Bedeutung für die Trinkwasserversorgung. Abschlussbericht des ARW/VCI-Forschungsvorhabens 2008

Autor

Prof. Dr. Heinz-Jürgen Brauch
DVGW Technologiezentrum Wasser (TZW)
Karlsruher Str. 85
76139 Karlsruhe

11 Konsequenzen für die Trinkwasserversorgung in Bayern

Prof. Dr. Christiane Höller, Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit

Die Trinkwasserverordnung (TrinkwV 2001) schreibt vor, dass die menschliche Gesundheit vor den nachteiligen Einflüssen, die sich aus der Verunreinigung von Trinkwasser ergeben, geschützt werden soll. Deshalb dürfen chemische Substanzen nicht in solchen Konzentrationen enthalten sein, die eine Gefährdung der Gesundheit besorgen lassen. Der Besorgnisgrundsatz greift früher als eine tatsächliche, toxikologisch verursachte Schädigung. Hiervon unterschieden werden muss das sog. Minimierungsgebot (§ 6 Abs. 3 TrinkwV 2001), welches vorschreibt, dass die Konzentration chemischer Stoffe, die das Trinkwasser nachteilig beeinflussen können, so niedrig gehalten werden sollte, wie dies nach den allgemein anerkannten Regeln der Technik mit vertretbarem Aufwand unter Berücksichtigung der Umstände des Einzelfalles möglich ist.

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 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.

Sollten unerwünschte chemische Substanzen in einem Trinkwasser nachzuweisen sein, so muss das zuständige Gesundheitsamt unverzüglich entscheiden, ob eine akute Gesundheitsgefährdung anzunehmen ist. Ist dies nicht der Fall, wovon bei Pflanzenschutzmitteln in der normalerweise anzutreffenden Konzentration in der Regel ausgegangen werden kann, kann das Gesundheitsamt eine Abweichung vom Grenzwert zulassen. Während diese in der alten Trinkwasserverordnung von 1990 immer wieder verlängert werden konnte, ist dies nach TrinkwV 2001, welche die europäische Trinkwasserrichtlinie umsetzt, nicht mehr der Fall. Eine erste Ausnahmegenehmigung, welche den Zeitraum von drei Jahren nicht überschreiten darf, wird vom Gesundheitsamt ausgesprochen und die oberste Landesbehörde, in diesem Fall das LGL, wird darüber informiert. Bei der zweiten Ausnahmegenehmigung für maximal drei Jahre bedarf es der Zustimmung durch das LGL. Sollte die Verunreinigung dann immer noch vorhanden sein, so kann in Ausnahmefällen eine dritte Ausnahmegenehmigung über das Bundesministerium für Gesundheit bei der EU beantragt werden. Auch diese ist wieder auf drei Jahre begrenzt. In jedem Fall sind umfangreiche Unterlagen vorzulegen, die u.a. beweisen, welches Ausmaß die Verunreinigung hat, wer betroffen ist, welche Sanierungsmaßnahmen in welchem zeitlichen Rahmen geplant sind bzw. mit welchen Kosten gerechnet werden muss.

Für das Pflanzenschutzmittel Atrazin und seinen Metaboliten Desethylatrazin wurden im Zeitraum von 2003 bis 2008 insgesamt für 43 Wasserversorgungsanlagen (WVA) Ausnahmegenehmigungen ausgesprochen. Bei 26 WVA wurden Sanierungen durchgeführt. Unter Sanierung ist ein Anschluss an eine andere Wasserversorgung, das Mischen mit unbelastetem Wasser, der Einbau einer Aufbereitungsanlage oder die Stilllegung eines Brunnens zu verstehen. Obwohl in allen diesen WVA die Belastung bereits seit vielen Jahren bekannt ist, wurden die Sanierungsarbeiten bei 14 WVA erst im Zeitraum der zweiten Zulassung einer Grenzwertabweichung beendet. Aktuell bestehen für diese chemischen Substanzen noch 17 Ausnahmegenehmigungen, wobei 10 WVA sich bereits im zweiten Zulassungszeitraum befinden.

Zwei Beispiele sollen verdeutlichen, wie die Gesetzesvorgaben in der Praxis umgesetzt werden.

Beispiel 1: Es handelt sich um eine WVA, die täglich 3.682 m³ Trinkwasser abgibt bzw. rund 22.000 Personen versorgt. Seit 1989 hat sie eine Ausnahmegenehmigung, weil sie mit Atrazin und Desethylatrazin belastet ist. Das zuständige Gesundheitsamt ist seit Jahren im Gespräch mit dem Vorstand des Wasserversorgungsunternehmens und dringt ebenfalls seit Jahren ohne Erfolg auf eine Sanierung. Durch die Vorgaben der TrinkwV 2001 ist genau geregelt, welche Unterlagen für eine neuerliche Ausnahmegenehmigung, diesmal die erste nach der neuen Trinkwasserverordnung, vorzulegen sind. Das Gesundheitsamt verlangt folgerichtig einen Maßnahmenplan. Der Wasserversorgungsunternehmer weigert sich, diesen vorzulegen und klagt gegen den Bescheid. Nach seiner Argumentation ist dies nicht notwendig, weil Atrazin nicht gesundheitsschädlich sei, die Konzentrationen ohnehin im Laufe der nächsten Jahre unter den Grenzwert absinken werden, bei Einbau eines Aktivkohlefilters Nitrosamine entstehen würden und außerdem durch den Einbau einer Aufbereitungsanlage Kosten entstünden, die unzumutbar, unwirtschaftlich und nicht verhältnismäßig seien. Hierzu ist aus Sicht des LGL anzumerken, dass der Grenzwert für Pflanzenschutzmittel, wie auch einige andere Grenzwerte der TrinkwV 2001 und der dem deutschen Gesetz zugrunde liegenden EU-Trinkwasserrichtlinie, zwar nicht toxikologisch begründet ist, aber trotzdem langfristig zwingend eingehalten werden muss. Ein langsames Absinken der Schadstoffkonzentration wurde zwar über die Jahre beobachtet, aber ein Unterschreiten des Grenzwertes kann auch auf Grundlage eines vorliegenden hydrogeologischen Gutachtens nicht sicher angenommen werden. Eine Nitrosaminbildung ist bei einer Desinfektion zu erwarten, nicht bei einer Absorption/Filtration mittels Aktivkohle. Außerdem hat der Verbraucher ein Recht auf unbelastetes Trinkwasser, auch wenn dies mit Aufbereitungskosten verbunden ist. Diese Auffassung wurde vom Verwaltungsgericht ohne Einschränkung geteilt.

Beispiel 2: Auch im zweiten Beispiel ist das Trinkwasser einer WVA, diesmal eine relativ kleine Anlage mit einer Abgabemenge von 33 m³ pro Tag bzw. 230 versorgte Personen, mit Atrazin und Desethylatrazin belastet. Auch hier wurden seit vielen Jahren Ausnahmegenehmigungen ausgesprochen. Der Betreiber des Wasserversorgungsunternehmens und das zuständige Gesundheitsamt beantragten beim LGL die Weiterleitung des Antrags auf eine dritte Ausnahmegenehmigung durch die europäische Kommission. Das LGL wies daraufhin, dass für eine solche Genehmigung nach TrinkwV 2001 außergewöhnliche Umstände vorliegen müssten und bat um Darlegung des Sachverhalts. Um unbelastetes Wasser zur Verfügung stellen zu können, wäre der Bau einer Stichleitung zu einer anderen WVA notwendig. Diese Kosten wurden als außergewöhnlicher Umstand gewertet. Außerdem würden die Konzentrationen innerhalb der nächsten drei Jahre unter den Grenzwert sinken. Das LGL bat um ein hydrogeologisches Gutachten, welches letzteren Punkt absichern sollte. Die Laufzeit der zweiten Ausnahmegenehmigung endete am 31.12.2008, danach hätte es sich bei der Abgabe des Wassers an Dritte ohne Ausnahmegenehmigung um eine Straftat gehandelt. Kurz vor Ende des Jahres wurde das LGL davon in Kenntnis gesetzt, dass die betroffene WVA still gelegt und die alternative Wasserversorgung herangezogen wurde.

Die Einstufung einzelner Metabolite hinsichtlich ihrer Relevanz hat sich im Laufe der Jahre verändert. So wurde z.B. 2,6-Dichlorbenzamid, der Metabolit von Dichlobenil, nicht mehr als relevant im Sinne der TrinkwV 2001 gewertet. Dies bedeutet, dass der Grenzwert von 0,1 µg/l nicht mehr zwingend einzuhalten ist und lediglich der § 6 Abs. 3 der TrinkwV 2001 (das Minimierungsgebot) herangezogen werden kann. Dies hatte erhebliche Auswirkungen auf die Zulassung von Ausnahmegenehmigungen. Besonders im Allgäu waren zahlreiche 1. Ausnahmegenehmigungen erteilt worden, die zum Zeitpunkt der anderen Einstufung hätten verlängert werden müssen. Es waren insgesamt 49 Ausnahmegenehmigungen für diese Substanz von den Gesundheitsämtern ausgesprochen worden. Bei fünf WVA waren im Laufe der Jahre Sanierungsmaßnahmen durchgeführt worden. Nach Änderung der Einstufung wurden bei den übrigen 44 WVA entweder keine weiteren Ausnahmegenehmigungen beantragt oder das Verfahren wurde ausgesetzt. Durch die geänderte Einstufung als nicht-relevanter Metabolit wurde

einigen WVA somit der zwangsweise Einbau von Aufbereitungsverfahren erspart, auch wenn im Rahmen der Minimierung natürlich darauf hingewirkt werden sollte, diesen Metaboliten aus dem Trinkwasser zu entfernen.

Während 2,6-Dichlorbenzamid überwiegend nur im Allgäu nachgewiesen werden konnte, wie ein bayernweites Messprogramm des LGL zeigte und somit eher ein lokales Problem darstellte, sah dies bei einem weiteren Metaboliten völlig anders aus. Das Pflanzenschutzmittel Chloridazon wird beim Anbau von Zucker- und Futterrüben, Zwiebeln, roten Rüben und Mangold verwendet. 2006 wurde erstmals in Baden-Württemberg sein Metabolit Chloridazon-desphenyl im Trinkwasser nachgewiesen. Es wurde daraufhin vom LGL zunächst ein risikoassoziiertes Untersuchungsprogramm durchgeführt, welches dann aber nach und nach auf alle Landkreise ausgedehnt wurde. Im Gegensatz zum 2,6-Dichlorbenzamid zeigte es sich, dass es sich hierbei keineswegs um ein lokales Problem einzelner Wassereinzugsgebiete handelt. Bei 222 WVA lag die Konzentration von Chloridazon-desphenyl bei über 0,1 µg/l, 34 wiesen sogar einen Gehalt über 1 µg/l auf. Der zweite Metabolit von Chloridazon, das Chloridazon-desphenyl-methyl, war in 94 WVA mit einem Wert über 0,1 µg/l nachweisbar, allerdings nur in einer WVA mit einer Konzentration über 1 µg/l. Zum damaligen Zeitpunkt des Messprogramms war noch nicht geklärt, ob diese Metaboliten relevant im Sinne der TrinkwV 2001 seien oder nicht. Erschwerend kam damals bei Überlegungen zum Umgang mit diesen Metaboliten hinzu, dass sie wahrscheinlich nicht sehr gut mit einer Aktivkohle-Aufbereitungsstufe zu entfernen sein würden. Eine Ozonung sollte hier bessere Ergebnisse bringen. Abgesehen davon, dass diese Aufbereitungstechnik aufwändiger und kostenintensiver ist als eine Aktivkohlestufe, besteht die Gefahr, dass durch die Oxidation anderer im Wasser enthaltener Substanzen möglicherweise gesundheitsschädliche Schadstoffe entstehen. Im Laufe des Jahres wurden Chloridazon-desphenyl und Chloridazon-desphenyl-methyl ebenfalls als nicht-relevant eingestuft, so dass die großflächige Aufbereitung von bayrischem Trinkwasser oder Vermischung mit unbelastetem Wasser innerhalb der nächsten sechs Jahre nicht zwingend notwendig wurde. Auch in diesem Fall ist jedoch das Minimierungsgebot des § 6 Abs. 3 der TrinkwV 2001 zu berücksichtigen und insgesamt darauf hinzuwirken, die Konzentration der Metaboliten im Trinkwasser zu senken.

Neben den Metaboliten des Dichlobenil und Chloridazon können natürlich auch andere Metabolite im Trinkwasser vorkommen. Die Analytik einiger weiterer Substanzen wurde am LGL etabliert und es wurden erste Untersuchungen durchgeführt. Folgende Schadstoffe sind bisher in den Blickpunkt der Analytiker gerückt: Dimethylsulfamid, Chlorthalonilamidsulfonsäure, Dimetachlorsulfonsäure, Metazachlorsäure, Metazachlorsulfonsäure, Metazachlorsulfoessigsäure und Metolachlorsulfonsäure. Es ist davon auszugehen, dass im Laufe der nächsten Jahre noch zahlreiche weitere Metabolite im Trinkwasser nachweisbar sein werden.

Bei der Beurteilung von Metaboliten ist es wichtig, zwischen relevanten und nicht-relevanten Metaboliten zu unterscheiden. Als die EU-Richtlinie und in der Folge die TrinkwV 2001 in Kraft traten, fehlte eine genaue Definition des Begriffs „relevant“. Dies hat zu großer Verunsicherung geführt, zumal es auch in der Vergangenheit einige Veröffentlichungen sowie offizielle Briefe auf Bundesebene zu diesem Thema gab. Im April 2008 erschien die Empfehlung des Umweltbundesamtes „Trinkwasserhygienische Bewertung stoffrechtlich „nicht relevanter“ Metaboliten von Wirkstoffen aus Pflanzenschutzmitteln im Trinkwasser“, welche in Abstimmung mit der Trinkwasserkommission sowie den Bundesoberbehörden erstellt wurde. Sie definiert auf der Grundlage des „EU-Guidance Document on the Assessment of the Relevance of Metabolites in Ground Water“ diejenigen Metaboliten als relevant, die hinsichtlich ihrer pestiziden Aktivität vergleichbare Eigenschaften besitzen wie der Wirkstoff oder wegen ihrer biologischen Wirksamkeiten (toxische oder ökotoxische Eigenschaften) Grundwasser oder andere, hiervon abhängige Ökosysteme oder die Gesundheit von Mensch und Tier gefährden. In der Empfehlung des Umweltbundesamtes wird dann auf den weiteren Umgang mit nicht-relevanten Metaboliten detaillierter eingegangen, wobei in Abhängigkeit von der Studienlage zu den einzelnen

Substanzen zwei gesundheitliche Orientierungswerte sowie ein vorübergehend hinnehmbarer Vorsorgemaßnahmenwert eingeführt wird. In einer nicht-repräsentativen Umfrage innerhalb einiger Bundesländer ergab sich vor der Tagung ein uneinheitliches Bild, wie mit dieser Empfehlung umgegangen wird. Niedersachsen wird bei jeder Substanz eine Einzelfallprüfung vornehmen, eine Landesregelung gibt es nicht. Baden-Württemberg wendet die UBA-Empfehlung an. Sachsen würde die UBA-Empfehlung anwenden, hat aber kein Problem mit Metaboliten. Auch in Nordrhein-Westfalen liegt kein Metaboliten-Problem im Trinkwasser vor. Hessen vergibt z.Z. noch Ausnahmegenehmigungen, wird diese Praxis aber ändern. Schleswig-Holstein vergibt Ausnahmegenehmigungen für Chloridazon-Desphenyl und betrachtet somit diesen Metaboliten als relevant im Sinne der TrinkwV 2001. In Bayern unterliegen nicht-relevante Metaboliten lediglich dem Minimierungsgebot und konkrete Werte können daraus nicht abgeleitet werden. Das auch auf Bundesebene die Problematik noch nicht ganz klar zu sein scheint, beweist ein Zitat aus einem Schreiben des Bundesministeriums für Gesundheit an ein Bundesland: „In Übereinstimmung mit BVL und BfR bewertet das UBA den Metaboliten DMS des Fungizids als „nicht relevant“ und begründet dies mit dem Fehlen einer fungiziden, ökotoxischen oder humantoxischen Restwirksamkeit. Diese Bewertung erfolgte nach den Kriterien des Guidance Document von 2003. Hieraus auch eine „Nichtrelevanz“ für das Trinkwasser abzuleiten, bleibt allerdings umstritten, zumal die amtliche Formulierung der entsprechenden Passage in der EG-Trinkwasserrichtlinie „entsprechende Metabolite“ lautet.“ Der Metabolit Dimethylsulfamid (DMS) kann während der Aufbereitung des Trinkwassers mit Ozon zu einem kanzerogen Nitrosamin umgewandelt werden. In demselben Schreiben des BMG wird ausgeführt „Die Bundesbehörden sehen angesichts der EU-rechtlichen und auch der nationalen Vorschriften derzeit keine Möglichkeit, DMS als „relevanten Metaboliten zu klassifizieren.“ Eine weitere Klärung des Sachverhaltes scheint also notwendig zu sein, denn die Folgen der Einstufung können für die betroffenen WVA beträchtlich sein.

Autorin

Prof. Dr. Christiane. Höller
Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit, Oberschleißheim
Veterinärstraße 2
85764 Oberschleißheim

12 Bewertung des Vorkommens von PSM-Metaboliten aus Sicht des DVGW

Dr. Claudia Castell-Exner, DVGW Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V

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 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 Desethylterbutylazin in durchschnittlichen Maximalkonzentrationen (Median) um 0,1 µg/l und höher aus. Zu den Metaboliten die im Grundwasser gefunden werden, zählen Desethylatrazin, 2,6-Dichlorbenzamid, Desisopropylatrazin und Desethylterbutylazin – 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 insbesondere die Bewertung der Metabolite hinsichtlich ihrer Relevanz im Fokus der Diskussionen. Anhand der Bewertung der Metabolite von Chloridazon und Tolyfluanid wird deutlich, wie unterschiedlich allein die Gesundheitsbehörden der Länder mit dieser Einstufung umgehen. So stuft Baden-Württemberg den Tolyfluanid-Metaboliten DMS als relevant und den Chloridazon-Metaboliten Desphenylchloridazon als nicht relevanten Metaboliten ein. Die hessische Gesundheitsbehörde sieht diesen Sachverhalt genau umgekehrt!

Grundsätzliches

Aus Sicht des DVGW ist der Gewässerschutz eine zwingende Voraussetzung für eine hohe Versorgungssicherheit in der Trinkwasserversorgung. Je geringer die genutzten Gewässer belastet sind, desto sicherer ist der Betrieb der Anlagen zur Gewinnung und Aufbereitung und umso geringer ist der technische Aufwand hierfür. Ziel muss es sein die Gewässer so zu schützen, dass aus ihnen allein mit naturnahen oder einfachen Verfahren Trinkwasser gewonnen werden kann. Solche Verfahren zeichnen sich durch einen möglichst geringen stofflichen und technologischen Aufwand aus.

Rückstände von Pflanzenschutzmitteln sind Xenobiotika und daher im Oberflächenwasser, im Grundwasser und insbes. im Trinkwasser unerwünscht. 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. Als wesentliche Handlungsleitlinien kommen der Vorsorgegrundsatz, das Verschlechterungsverbot, das Minimierungsgebot hinsichtlich der Belastung und das Verursacherprinzip zum Einsatz.

Der DVGW hält eine zukunftsweisende Koexistenz von effizientem Gewässerschutz und chemischem Pflanzenschutz unter folgenden Bedingungen für realistisch:

- Überarbeitung der Grundsätze der guten fachlichen Praxis, des Pflanzenschutzgesetzes und der Richtlinie 91/414 EWG mit dem Ziel eines gleichrangigen vorbeugenden Schutzes der Grund- und Oberflächenwässer
- Prüfung der Relevanz eines Wirkstoffes wie auch seiner Metabolite sowie Reaktions- und Abbauprodukte im Rahmen des Zulassungsverfahrens
- Umfassende Abklärung des Verhaltens des Wirkstoffs, seiner relevanten Metabolite und der sonstigen Abbau- und Reaktionsprodukte im Hinblick auf die Trinkwasserrelevanz durch
- Offenlegen der Metabolisierungs- und Abbaureaktionen (Hersteller)
- Berücksichtigung des Verhaltens des Wirkstoffes und seiner Abbau- und Reaktionsprodukte für gängige Trinkwasseraufbereitungsverfahren bei verschiedenen Trinkwasseraufbereitungsverfahren im Rahmen des Zulassungsverfahrens
- Offenlegen der Analysemethoden für die Wirkstoffe, deren Metabolite und sonstige Abbau- und Reaktionsprodukte, Bereitstellung von entsprechenden Referenzsubstanzen durch die Hersteller
- Toxikologische und ökotoxikologische Bewertung
- Bewertung der Persistenz
- Offenlegung der Zulassungs- und Analysedaten
- Ergänzung des Zulassungsverfahrens um ein Postmonitoring in ausgesuchten Grundwasserkörpern und Oberflächengewässern agrarisch geprägter Regionen mit dem Ziel nach einer fünfjährigen Zulassungsdauer die Zulassungsverlängerung in Abhängigkeit von der Befundlage ($0,1 \mu\text{g/l}$ Wirkstoff oder Metabolit) prüfen zu können.

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. Dies betrifft zum einen die Revision der EG-Pestizidzulassungsrichtlinie, die künftig als Pestizidzulassungsverordnung eine direkte Wirkung auf der Ebene der Mitgliedstaaten entfalten wird. Zum anderen ist die Wasserrahmenrichtlinie mit ihren Tochterrichtlinien (Grundwasser, Umweltqualitätsnormen) und ihrer nationalen Umsetzung wie auch die Revision der EG-Trinkwasserrichtlinie zu betrachten und die notwendige Verquickung zwischen diesen Rechtsakten herzustellen.

Handlungsbedarf - europäisch

Die aktuelle Revision der EG-Pestizidzulassungsrichtlinie (91/414) muss 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 2008 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.

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 Stoffeigenschaften und Marktmechanismen ins Zulassungsverfahren implementiert.

Aktuell stellt sich die Revision der Pestizidzulassungsrichtlinie wie folgt dar:

- 20. August 2008: Gemeinsamer Standpunkt
- 6. November 2008: Beratung und Abstimmung im Umweltausschuss
- 13. Januar 2009: 2. Lesung im Europäischen Parlament

Positiv sind derzeit folgende Entwicklungen festzuhalten:

Artikel 3 Definitionen:

- „Rückstände“ (1) NEU:

„Metabolite“ sind nunmehr über die Definition von „Rückstände“ ebenso wie Abbau- und Reaktionsprodukte aufgenommen worden

- „Metabolite“ (28) - NEU:

Jeglicher Metabolit oder ein Degradationsprodukt einer aktiven Substanz, Safener oder Synergisten,

gebildet in Organismen oder der Umwelt.

- „Ein Metabolit wird als relevant angesehen wenn anzunehmen ist, dass er vergleichbare intrinsische Eigenschaften wie die Muttersubstanz hinsichtlich seiner biologischen Zielaktivität hat oder das er ein höheres oder vergleichbares Risiko gegenüber Organismen als seine Muttersubstanz aufweist oder wenn er bestimmte toxikologische Eigenschaften hat die als unakzeptabel betrachtet werden.“
Ein derartiger Metabolit gilt als relevant für die Entscheidung über die Zulassung oder für die Festlegung von Risikominderungsmaßnahmen.

Artikel 4 Zulassungskriterien für aktive Substanzen:

- NEU: Pestizid-Rückstände – appliziert nach der guten fachlichen Praxis sollen keine gesundheitsschädlichen Effekte bzw. nachteilige Auswirkungen auf das Grundwasser bzw. unakzeptablen Effekte auf die Umwelt haben
- NEU: Für Rückstände von toxikologischer, ökotoxikologischer, umwelt- oder trinkwasserbezogener Relevanz sollen Messmethoden und analytische Standards verfügbar sein
- NEU: ein Pestizid soll keine unmittelbare oder verzögerte nachteilige Effekte für die Gesundheit, direkt oder durch Trinkwasser (unter Berücksichtigung der Substanzen die in der Wasseraufbereitung entstehen) etc. oder auf das Grundwasser haben.

Artikel 4 Zulassungskriterien für aktive Substanzen und Annex II

- cut off-Kriterien: mutagene, karzinogene, reproduktionstoxische Wirkung der aktiven Substanz
- aktive Substanz wird erst dann zugelassen, wenn die erwarteten Konzentrationen jener Substanz oder ihrer Metaboliten, Abbau- oder Reaktionsprodukte im Grundwasser mit den Kriterien der „uniform principles“ für die Bewertung und Zulassung von Pestiziden entsprechen.
- „uniform principles“ werden in einer weiteren Verordnung nach dem sog. „Komitologie-Verfahren“, d.h. ohne Einbeziehung des Europäischen Parlamentes geregelt.

Artikel 67 Berichterstattung

- NEU: Hersteller von Pflanzenschutzmitteln sollen ein Post-Registrierungsmonitoring durchführen. Sie sollen die zuständigen Behörden über jede wichtige Information unterrichten und diese Information für einschlägige stakeholder auf Nachfrage zur Verfügung stellen. Die Verantwortung des Pflanzenschutzmittelherstellers sollte nicht mit der Genehmigung der Substanzen enden.

Im Dezember 2008 haben intensive Verhandlungen zwischen Europäischem Parlament, Rat und der Kommission stattgefunden, die in einem „Kompromiß“-Paket gemündet sind. Es bleibt abzuwarten, ob sich dieses Paket tragfähig für die 2. Lesung im Januar 2009 erweisen wird. Aus Sicht des Gewässerschutzes finden sich eine Vielzahl von Änderungsanträgen wieder (keine Zulassung für aktive Substanzen mit neuro-/immunotoxischer, genotoxischer, cancerogener bzw. reproduktionstoxischer Wirkung, Verknüpfung zur Wasserrahmenrichtlinie – insbes. Artikel 7 als Kriterium für die Zulassungsüberprüfung, Förderung des nicht-chemischen Pflanzenschutzes, Vorsorgeprinzip, Definition „Metabolit“, Post-registration monitoring).

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 organi-

siertes 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 Tolyfluanid-Metaboliten DMS und die beiden Chloridazon-Metaboliten Desphenylchloridazon und Methyl-desphenylchloridazon 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 nicht relevante Metaboliten im Trinkwasser dauerhaft duldbare Orientierungswerte von 1 µg/l bzw. 3 µg/l (abhängig von der toxikologischen Datenlage) gelten.

Literatur

DVGW (2008): *Grundsatzpapier zum Gewässerschutz*.

<http://www.dvgw.de/wasser/ressourcenmanagement/gewaesserschutz/gewaesserschutzpolitik/>

DVGW (2007): *Gewässerschutz und chemischer Pflanzenschutz*.

<http://www.dvgw.de/wasser/ressourcenmanagement/gewaesserschutz/pestizide/>

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

Autorin

Dr. Claudia Castell-Exner

DVGW Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V

Josef-Wirmer-Str. 1 - 3

53123 Bonn

13 Konsequenzen für die Landeswasserversorgung

Dr.-Ing. Frieder Haakh, Zweckverband Landeswasserversorgung, Stuttgart

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 Methyl-desphenylchloridazon) 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 Ly-simeterkonzentration, 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 Unternehmensent-

scheidung 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 Officialberatung 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!

Autor

Dr.-Ing. Frieder Haakh
Zweckverband Landeswasserversorgung
Postfach 10 55 52
70048 Stuttgart

14 Bewertung des Vorkommens von PSM-Metaboliten aus Sicht der Landwirtschaft

Ulrich Steck, Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft

Seit Herbst 2006 gibt es Funde neuer Metaboliten von bereits länger zugelassenen Pflanzenschutzmitteln (PSM) im Grund-, Oberflächen- und Trinkwasser. Der Umgang mit diesen Kontaminationen zeigt unterschiedliche Bewertungen im Vollzug von Pflanzenschutz- und Wasserrecht durch die zuständigen Bundesbehörden. Diese Unterschiede werden über alle Ebenen nach unten weitergegeben und führen vor Ort dazu, dass der Landwirt ein zugelassenes PSM anwenden darf, während das Wasser aus einem benachbarten Brunnen nicht als Trinkwasser abgegeben werden darf, weil es einen Metaboliten aus dem zugelassenen PSM enthält. Bis jetzt werden solche Differenzen meist noch hinter verschlossenen Türen diskutiert. Nur hin und wieder werden die Probleme von Wasserversorgern an die Öffentlichkeit getragen. Dabei zeigt sich, dass Lösungen nur schwierig zu finden sind.

Welche Stoffe wurden gefunden:

Auslöser der aktuellen Untersuchungen sind Funde von zwei Metaboliten von Pyramin, Wirkstoff Chloridazon, ein Herbizid, das seit Mitte der 60er in Zucker- und Futterrüben und einzelnen Gemüsearten zur Unkrautbekämpfung eingesetzt wurde und auch jetzt noch verwendet wird.

Zeitgleich wurden Metaboliten von folgenden Herbiziden gefunden, die ebenfalls aktuell zugelassen sind:

- Butisan, Wirkstoff Metazachlor, seit Ende der 60er im Raps und in Kohlarten eingesetzt;
- Brasan, früher Teridox, Wirkstoff Dimethachlor, seit 1976 im Raps eingesetzt;
- Dual, Wirkstoff Metolachlor, seit 1980 im Einsatz. Anfangs in Zuckerrüben und Mais, heute nur noch im Mais.

Während die Raps- und Maisflächen in den letzten 30 Jahren quer über Bayern stetig gewachsen sind, war der vertraglich geregelte Zuckerrübenanbau besonders auf die Gebiete mit guten und tiefgründigen Böden in Niederbayern, Unterfranken und an der Donau in Schwaben und Oberbayern konzentriert. Dieser langjährige und konzentrierte Rübenanbau spiegelt sich wider in der Höhe der Funde der „Pyramin-Metaboliten“ im Grund- und Trinkwasser. Zwar wurden die „Chloridazon-Metaboliten“ auch außerhalb der Zuckerrüben-Zentrallagen gefunden, dann aber in erheblich geringeren Mengen. Die gefundenen Metaboliten der Raps- und Maisherbizide verteilen sich über die Entnahmestellen des Grundwassermessnetzes der „Wasserverwaltung“ und lassen bis jetzt keine räumliche Konzentration erkennen. Diese neuen Metaboliten sind „nicht relevante“ Metaboliten und müssen anders betrachtet werden als der bekannte Metabolit Desethylatrazin, der als „relevanter“ Metabolit eingestuft ist und deshalb wie ein Wirkstoff beurteilt wird.

Eine gewisse Sonderstellung nimmt der Metabolit Dichlorbenzamid aus dem Wirkstoff Dichlobenil ein, der in den letzten Jahren ebenfalls wiederholt gefunden wurde. Die Anwendung dieses Mittels ist bereits seit mehreren Jahren verboten, sein Metabolit galt anfangs als relevant, ist heute als nicht relevant eingestuft, macht aber wegen seiner Bewertung dennoch Schwierigkeiten, wenn er im Trinkwasser gefunden wird.

Wie werden Pflanzenschutzmittel zugelassen?

Pflanzenschutzmittel können vom zuständigen Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittel-

sicherheit (BVL) nur zugelassen werden, wenn sich „als Folge einer bestimmungsgemäßen und sachgerechten Anwendung keine schädlichen Auswirkungen auf die Gesundheit von Mensch und Tier und auf das Grundwasser und keine sonstigen nicht vertretbaren Auswirkungen, insbesondere auf den Naturhaushalt, ergeben.“ (§15 Abs. 1 Nr. 3 PflSchG) Um das bewerten zu können, müssen von den antragstellenden Firmen umfangreiche Dossiers gemäß den Datenanforderungen der Anhänge II und III der Richtlinie 91/414/EWG vorgelegt werden. Ein Teilbereich betrifft den Verbleib und das Verhalten in der Umwelt; hier speziell im Boden und im Wasser. Ein PSM kann schließlich zugelassen werden, wenn die voraussichtliche Konzentration des Wirkstoffs oder relevanter Metaboliten den zulässigen Grenzwert im Trinkwasser von 0,1 µg nicht überschreitet.

Maßgeblich für die Bewertung im Zulassungsverfahren ist die Prognose der maximalen Jahresdurchschnittskonzentration des Wirkstoffs im Grundwasser auf der Basis von Modellrechnungen bzw. Lysimeterstudien unter bestimmten „worst case“-Bedingungen. Dabei werden ein Sandboden mit wenig organischem Kohlenstoffgehalt, Niederschläge über 800 mm/Jahr und die maximale Aufwandmenge für die vorgesehene Anwendung zugrundegelegt. Als Bewertungsgrundlage wird die Konzentration im Sickerwasser in 1m Tiefe herangezogen. Hier bleiben Verdünnungseffekte mit dem übrigen Grundwasser Sickerwasser aus anderen Flächen unberücksichtigt.

Kriterien für die Beurteilung der Relevanz von Metaboliten wurden 2003 EU-weit zwischen dem „Pflanzenschutz“ und dem „Wasser“ in einem Guidance-Dokument abgestimmt und 2004 unter Einbeziehung nationaler wasserrechtlicher Vorgaben für Deutschland festgelegt. Danach ist ein Metabolit „relevant“ und wird wie ein Wirkstoff bewertet, wenn er biologische Aktivitäten besitzt oder ökologisch bzw. toxikologisch als bedenklich eingestuft wird. Für „nicht relevante Metaboliten“, die keine der genannten Eigenschaften aufweisen, können dagegen voraussichtliche Konzentrationen über 0,1 µg/l im Grundwasser akzeptiert werden. Der Wert von 10 µg/l soll aber nicht überschritten werden.

Wie werden Pflanzenschutzmittel aus Wassersicht bewertet?

Trinkwasser darf keine Pflanzenschutzmittel und Biozide in Konzentrationen über 0,1 µg/l enthalten. Dieser Wert gilt nach §6 Abs. 2 Trinkwasserverordnung für Wirkstoffe und relevante Metaboliten. Den Begriff „nicht relevante Metaboliten“ gibt es bis jetzt nicht in der Trinkwasserverordnung. Nachdem die anfangs genannten Stoffe auch im Trinkwasser gefunden worden sind, aber als nicht relevante Metaboliten eingestuft sind, müssen sie dennoch aus wasserrechtlicher Sicht bewertet werden. Dazu greift man auf „gesundheitliche Orientierungswerte“ des Umweltbundesamtes zurück, deren Höhe sich nach dem Einzelfall und den Kenntnissen über die toxikologischen Eigenschaften des Stoffes richtet. Werte bis 1 bzw. 3 µg/l können geduldet werden. Die Empfehlung entstand als Vollzugshilfe zur Trinkwasserverordnung; sie gilt unabhängig von pflanzenschutzrechtlichen Betrachtungen und richtet sich an die mit der Überwachung und Bewertung der Trinkwasserqualität zuständigen obersten Landesbehörden.

Dieser Kompromiss ist auf Länderebene umzusetzen und damit nur sehr begrenzt belastbar. Er bildet auch keine Lösung, wenn nicht relevante Metaboliten in Mengen bis 10 µg/l oder in Einzelfällen sogar über 10 µg/l gefunden werden. Zahlreiche Besprechungen bis auf höchster Ebene haben zwar zu einer Annäherung, aber noch nicht zu einer gemeinsamen Bewertungsbasis geführt. Ob die Novelle der Trinkwasserverordnung die dringend erwünschte Klarheit und justitiable Basis bringen wird, muss abgewartet werden.

Für die Praxis heißt das: Ist ein Brunnen mit einem solchen Metaboliten belastet, benötigt der Wasserversorger einerseits ein Sanierungskonzept und andererseits eine Ausnahmegenehmigung, die allerdings nur befristet gilt, damit er noch Wasser abgeben kann. Landwirte oder Gärtner können die zugelassenen PSM weiter auf ihren Flächen einsetzen, ohne legal etwas falsch zu machen.

Einbindung der Praxis:

Von solchen Unstimmigkeiten haben die Anwender bis jetzt so gut wie nichts mitbekommen und damit sehen sie für sich grundsätzlich keinen Handlungsbedarf. Nach dem Fund der „Pyramin-Metaboliten“ im Herbst 2006 in den Zuckerrübenanbaugebieten haben die Vertriebsfirma, die Beratung, der Handel und die Rübeninspektoren in Bayern für den Anbau 2007 die Aufwandmengen von Pyramin reduziert, den Behandlungsschwerpunkt in den Nachauflauf verschoben und Kombiprodukte mit anderen Wirkstoffen in den Vordergrund gestellt und diese Informationen an die Praxis weitergegeben. Die ist in Bayern wohl vielfach mitgegangen, ohne nachzufragen und ohne einen bewussten Wechsel in der Behandlungsfolge bei den Rüben vorzunehmen. Nach dem menschlichen „Beharrungsvermögen“ ist so kein Sinneswandel zu erwarten. In Baden-Württemberg konnte aufgrund einer bereits länger geltenden Landesverordnung mit erheblich mehr Nachdruck die Anwendung von Pyramin zurückgedrängt werden.

Wie soll man die Praxis einbeziehen? Sind Aussagen der Beratung und Empfehlungen von Wasserversorgern geeignet, zu einem freiwilligen, aber doch nachhaltigen Umdenkungsprozess (Menge in Abhängigkeit vom Boden) zu führen? Soll man örtliche Überschreitungen vom Grenzwert nutzen, um über lokale Medien Druck auf die Anwender auszuüben? Wer fühlt sich angesprochen? Erreicht man auf diesem Weg den/die Richtigen? Gibt es bei Altlasten überhaupt einen „Richtigen“?

Zur Erinnerung: Es handelt sich hier um die Anwendung zugelassener PSM mit festgelegten Anwendungsgebieten!

Aus aktueller Sicht räumen wir einem freiwilligen Verzicht der Praxis oder einer freiwilligen Änderung in der Anwendung zurzeit nur geringe Chancen ein, nachdem vor kurzem die Zulassung von PSM mit Wirkstoffen, deren Metaboliten bereits im Wasser gefunden worden sind, vom BVL sogar erweitert wurde. Ein zweiter Grund für fehlende Handlungsbereitschaft der Praxis liegt in der immer noch unterschiedlichen Betrachtung der Rechtsbereiche Pflanzenschutz und Trinkwasser auf Bundesebene.

Es liegt näher, dass die Zulassungsbehörde im Rahmen der Mittelbewertung klare Vorgaben macht und bußgeldbewertete Auflagen verhängt, die von der Praxis beachtet und vollzogen werden müssen und die auch kontrolliert werden können!

Grundlage für diesen Weg sollte eine vereinheitlichte Rechtsbasis mit Vorgaben sein, die die Verwaltung auch vollziehen kann. Bei genauer Betrachtung sind die unterschiedlichen Positionen gar nicht so weit auseinander:

- Die verbindlichen Normen und Definitionen des europäischen Stoff- und Wasserrechts sind in das EG-Pflanzenschutzrecht übernommen worden.
- Die Grenzwerte für Wirkstoffe und relevante Metaboliten aus PSM sind im Pflanzenschutz- und Trinkwasserrecht rechtsverbindlich und nach Höhe und Schutzziel gleich (0,1 µg/l für den Einzelwirkstoff; 0,5 µg/l für die Summe der gemessenen Einzelstoffe).
- Die Höchstwerte nicht relevanter Metaboliten von 0,75 µg/l (bei kurzfristiger Überschreitung) und 10 µg/l im Grundwasser und 1,0 µg/l (bei kurzfristiger Überschreitung) und 10 µg/l im Trinkwasser sind in Übereinstimmung mit der Trinkwasserkommission nach Höhe und Art der fachlichen Begründung als identisch anzusehen.
- Zwischen „Pflanzenschutz“ und „Wasser“ herrscht aus toxikologischer Sicht Einvernehmen, dass bei guter Datenlage aus entsprechenden Studien zum kritischen Stoff von dem Wert 0,75 µg/l bzw. 1,0 µg/l ohne gesundheitliche Besorgnis abgewichen werden.
- Unterschiedlich bewertet wird noch die dauerhafte Duldbarkeit von 10 µg an nichtrelevanten Metaboliten im Trinkwasser.

Welche Werte in der künftigen Trinkwasserverordnung stehen werden, ist noch unbekannt. Ihr Inhalt

wird aber über den Umgang zwischen Pflanzenschutzanwendern und Wasserversorgern entscheiden, die die gleichen Flächen nutzen.

„Wasser ist keine übliche Handelsware sondern ein ererbtes Gut, das geschützt, verteidigt und entsprechend behandelt werden muss“ sagt die Wasserrahmenrichtlinie (RL 2000/60/EG) und zielt auf den langfristigen Schutz der vorhandenen Ressourcen und damit auch auf eine Vermeidung und Verminderung der Verschmutzung des Grundwassers.

Auch unter diesen Vorzeichen sollte ein Weg zur Vereinheitlichung der Bewertung möglich sein. Die Probleme beim Vollzug bestehender Regelungen werden bis jetzt nicht gesehen oder erscheinen nicht als relevant.

Nachdem diese Metabolitenfunde neu sind, versucht die Beratung, auf Gefahren hinzuweisen und vor Schwierigkeiten zu warnen. Möglicherweise ist es ein langwieriger Prozess, dem Anwender die Zusammenhänge zwischen oberirdischer Anwendung und späterer Gefährdung des Grundwassers klar zu machen. Offensichtlich handelt es sich bei diesen Stoffen um „Altlasten“. Die jetzt gefundenen Metaboliten stammen aus Wirkstoffen, die schon sehr lange eingesetzt werden. Teilweise waren früher die zugelassenen Aufwandmengen auch deutlich höher. Wie lange darf es dauern, bis aus dieser Erkenntnis ein Umweltbewusstsein und der Wille zur Änderung entstehen?

Wenn aus Gründen des nachhaltigen Schutzes des Wassers ein erkennbarer Handlungsbedarf besteht, dann erscheinen bußgeldbewehrte Auflagen, die auch kontrollierbar sind, das geeignete Mittel zu sein, um in einem ersten Schritt auf die Anwendung Einfluss zu nehmen. Solche Auflagen sind nicht mehr neu. Die Zulassungsbehörde, das BVL, hat bereits für mehrere PSM stoffspezifische Texte formuliert und will bei weiteren kritischen Stoffen solche Auflagen verhängen.

Auflagen zur Begrenzung der Aufwandmenge:

- NG321** Die maximale Aufwandmenge von 150 g Wirkstoff pro Hektar und Jahr darf - auch in Kombination mit anderen diesen Wirkstoff enthaltenden Pflanzenschutzmitteln - nicht überschritten werden.
- NG322** Anwendung von Mitteln mit dem Wirkstoff Topramezone auf derselben Fläche frühestens im Abstand von 2 Jahren.
- NG325** Auf derselben Fläche innerhalb eines Kalenderjahres keine zusätzlichen Anwendungen mit anderen, den Wirkstoff Fluopicolide enthaltenden Mitteln.
- VZ456** Anwendung von Mitteln mit dem Wirkstoff Metazachlor nicht mehr als einmal pro Jahr auf derselben Fläche.
- VZ457** Anwendung von Mitteln mit dem Wirkstoff Chlortoluron nicht mehr als einmal pro Jahr auf derselben Fläche.

Durch die Bußgeldbewehrung erreichen die Auflagen eine erheblich größere Aufmerksamkeit beim Praktiker, weil bei Kontrollen aufgedeckte Verstöße unmittelbar geahndet und auch über Cross Compliance förderrechtlich sanktioniert werden.

Sollte in einem vorgegebenen Zeitraum keine Besserung eintreten, muss in einem zweiten Schritt an ein Anwendungsverbot von kritischen Stoffen gedacht werden. Dabei sollte der Praxis Zeit zur Umstellung auf Alternativen eingeräumt werden.

Zusammenfassung

Aus der Sicht des Anwenders sind die Schwierigkeiten überschaubar, weil er nach guter fachlicher Praxis mit zugelassenen PSM arbeitet und dabei die Gebrauchsanleitung mit ihren Auflagen beachtet. Der Schutz des Wassers insgesamt hat für die Praxis einen hohen Stellenwert und bestehende Verbote werden in der Regel auch beachtet. Die Empfehlung der Zulassungsbehörde, zum Schutz des Grundwassers, freiwillig auf bestimmte Mittel zu verzichten, sie in geringen Dosierung oder zu ande-

ren Zeiten einzusetzen, wird er nicht verstehen, wenn die gleiche Behörde die Zulassung für Produkte erweitert, deren Wirkstoff-Metaboliten im Boden sehr beweglich sind und auch bereits im Grund- und Trinkwasser gefunden wurden. Solange im Rechtsbereich mit unterschiedlichem Maß gemessen wird, der Anwender also wegen des Einsatzes eines zugelassenen PSM angefeindet werden kann, dürften freiwillige Verhaltensänderungen selten sein.

Literatur

Anonymus, 2001: Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch, Trinkwasserverordnung vom 21. Mai 2001, BGBl I S. 959

Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, 2008: Metaboliten von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen im Sickerwasser von Lysimetern oder Feldversickerungsstudien

Schellschmidt, B., Dieter, H.H. und Lingk, W., 2004: Pflanzenschutzmittel im Trinkwasser; in Gesunde Pflanze – Gesunde Nahrung, Band 7 der Schriftenreihe der Deutschen Phytomedizinischen Gesellschaft, Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart, 113-129

Streloke et al. 2007: Bewertung von Grund- und Trinkwassermetaboliten von Pflanzenschutzwirkstoffen in verschiedenen regulatorischen Verfahren; J. Verbr. Lebensm. 2 (2007), 379-382

Autor

Ulrich Steck
Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft
Institut für Pflanzenschutz
85354 Freising

15 Bewertung des Vorkommens von PSM-Metaboliten aus Sicht der Pflanzenschutzindustrie

Dr. Friedrich Dechet, Industrieverband Agrar

In Deutschland wird auf ca. 50 % der Gesamtfläche Landwirtschaft betrieben, das sind etwa 17 Millionen ha. Ein Großteil der landwirtschaftlich genutzten Fläche wird auch für die Gewinnung von Trinkwasser genutzt. Dabei spielt der Boden sowohl für die Landwirtschaft als auch für die Wasserwirtschaft eine herausragende Rolle bei der Erzeugung bzw. Entstehung der Produkte. Futter- und Nahrungsmittel und neuerdings auch „Energiepflanzen“ haben im Boden ihren Standort, aus dem sie Wasser und Nährstoffe ziehen. Die entzogenen Nährstoffe werden durch Düngung ersetzt. Zum Schutz gegen Schädlinge und Krankheiten werden Pflanzenschutzmittel angewandt. Seit die Produktion von „Energiepflanzen“ lohnend geworden ist, wird zunehmend mehr Fläche dafür genutzt die damit immer knapper wird. Für die Entstehung von Grundwasser, das später als Trinkwasser gefördert wird, ist der Boden ebenso wichtig. Regenwasser wird gefiltert, mit Mineralstoffen angereichert und erhält damit seine spezifische, vom Boden und dem darunterliegenden Gestein abhängige Zusammensetzung. Im weiteren Sinne entsteht zwischen Landwirtschaft und Wasserwirtschaft ein Nutzungskonflikt um den Boden.

Eines der Konfliktfelder ist das Auftreten von Pflanzenschutzmittel-Metaboliten im Grundwasser. Der Einsatz von chemischen Pflanzenschutzmitteln ist in der modernen Landwirtschaft, die hochwertige und preisgünstige Nahrungs- und Futtermittel erzeugt, unverzichtbar. Die Anwendung erfolgt, wenn es wirklich erforderlich ist. Vor dem Einsatz muss der Beleg erbracht sein, dass keine unvermeidbaren Auswirkungen auf die Gesundheit des Menschen und auf die Umwelt entstehen. Die Metabolisierung und damit auch das Auftreten von Metaboliten ist ein natürlicher und erwünschter Vorgang. Pflanzenschutzmittel, die nicht metabolisiert werden, sind als persistent einzustufen und damit für die Anwendung in der Praxis nicht zulässig.

Die Zulassung durch die Bundesbehörden ist in den EU-Richtlinien 91/414 und im deutschen Pflanzenschutzgesetz festgelegt. Bei der Bewertung der Versickerungsfähigkeit von Pflanzenschutzmitteln und ihrer Metaboliten werden darin sehr strenge Maßstäbe vorgegeben und es erfolgt eine starke Berücksichtigung von Vorsorgeaspekten. Entsprechend ausführlich und detailliert ist dieser Bereich reguliert.

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.

Kriterien für die Einstufung als relevante und nicht relevante Metabolite sind dabei die biologische Wirksamkeit, die Genotoxizität und die Toxizität.

Zur Bewertung des Verhaltens im Boden und Grundwasser müssen auf EU-Ebene folgende Untersuchungen durchgeführt werden:

- Metabolismus und Abbaurate (DT_{50}) im Boden unter aeroben und anaeroben Bedingungen im Labor
 - Bestimmung des Abbauweges im Boden

- Identifizierung aller Abbauprodukte mit Anteilen über 10 % oder 2 x >5 % an 2 aufeinanderfolgenden Probenahmen oder mit ansteigender Tendenz zum Studienende
- Bestimmung der Abbauraten von Wirkstoff und allen o. g. Abbauprodukten
- Adsorption/Desorption (mindestens 4 Böden) für Wirkstoff und alle o. g. Abbauprodukte
- Feldabbaustudien an mindestens 4 Standorten, wenn der Labor-DT₅₀-Wert größer als 60 Tage ist
- Akkumulationsstudien oder entsprechende Modellierungen, wenn der Feld-DT₉₀-Wert größer als 1 Jahr ist

Die Grundwasser-Risikobewertung wird entsprechend der Vorgaben von FOCUS (Forum for the Coordination of pesticide fate models and their use) durchgeführt. Dazu werden 9 Standardszenarien betrachtet. Es werden die jeweils ungünstigsten Rahmenbedingungen unter Einbeziehung von Boden- und Klimaparametern gewählt. Die Abschätzung der Konzentrationen im Grundwasser erfolgt in 1 m Tiefe unter der behandelten Fläche. In Deutschland werden für die Grundwasser-Risikobewertung das nationale Szenario „Hamburg“ mit dem Modell PELMO 3.0 und, wenn erforderlich, Ergebnisse aus Ly-simeter- und/oder Feldversickerungsstudien verwendet.

Das Umweltbundesamt hat nun in einer Empfehlung für Deutschland 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.

Durch ein konstruktives Kooperieren zwischen Wasserwirtschaft, Landwirtschaft und Pflanzenschutzmittelindustrie können die Nutzungskonflikte bei der Produktion von Nahrungs- und Futtermitteln und der Gewinnung von Trinkwasser zum Nutzen aller Beteiligten aufgelöst werden.

Autor

Dr. Friedrich Dechet
 Industrieverband Agrar e.V.
 Pflanzenschutz - Technik
 Mainzer Landstraße 55
 D-60329 Frankfurt

16 Rechtsfragen im Zusammenhang mit Auswirkungen von Pflanzenschutzmittel-Metaboliten auf Grundwasser

Dr. jur. Günther-Michael Knopp

Ausgangslage

Sondergutachten 1998 „Flächendeckend wirksamer Grundwasserschutz“ des Rats von Sachverständigen für Umweltfragen

Da Pflanzenschutzmittel (Pflanzenbehandlungsmittel) in den meisten Fällen im Freiland angewendet werden, gelangen die Wirkstoffe unmittelbar in den Boden und können unter ungünstigen Bedingungen ins Grundwasser eingetragen werden[1].

Im „Ausblick: Zur Umsetzung des flächendeckend wirksamen Grundwasserschutzes“ des Sondergutachtens [2] stellt der Umweltrat auf der Grundlage der Auswertung vorhandener Untersuchungen fest, „dass einige Probleme im Grundwasserschutz verkannt, zumindest aber unterschätzt werden“ und verweist in diesem Zusammenhang auf die „nach wie vor problematischen Einträge ... von Wirkstoffen aus Pflanzenbehandlungsmitteln vorwiegend als Folge landwirtschaftlicher Nutzung.“ An dieser Situation hat sich auch 10 Jahre danach nichts Grundlegendes geändert.

Im Fachgespräch des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit am 14.10.1998 in Bonn zur Einleitung des Dialogs zwischen den Sachverständigen und den interessierten Fachkreisen zum Inhalt des Sondergutachtens wurde darauf hingewiesen, dass, was wir vom Grundwasser wissen, teilweise nicht umgesetzt wird. Hier gelte es umzusteuern, zumal schnelle Erfolge durch Umweltschutzmaßnahmen beim Grundwasserschutz nicht zu erwarten sind [3].

Hauptursachen für Grundwasserbelastungen aus dem Bereich der Landwirtschaft

Hauptursachen für Grundwasserbelastungen aus dem Bereich der Landwirtschaft sind u.a.

- die intensive Pflanzenschutzmittelanwendung im Sonderkulturanbau, speziell im Bereich des Erwerbsgartenbaus,
- Umgangs- und Anwendungsfehler, zum Beispiel bei der Reinigung von Spritzgeräten,
- Fehlanwendungen, d.h. Nichtbeachtung der Anwendungsrichtlinien [4].

Den Regeln des „Integrierten Pflanzenschutzes“ nach § 2 Nr. 2 Pflanzenschutzgesetz [5] als Grundlage jeder rechtmäßigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln innerhalb und außerhalb von Wasserschutzgebieten kommt für den flächendeckenden Grundwasserschutz entscheidende Bedeutung zu. Der integrierte Pflanzenschutz beschränkt die Anwendung chemischer Pflanzenschutzmittel auf „das notwendige Maß“. Unter den Begriff „integrierten Pflanzenschutz“ fällt damit ein insbesondere unter Aspekten der Ökologie zu beobachtendes System von Maßnahmen, das der Regulierung von Schadorganismen dient. Diese sollen mit allen verfügbaren Maßnahmen gleichermaßen ökonomisch und vor allem für die Umwelt vertretbar in möglichst gut abgestimmter Weise unter der wirtschaftlichen Schadensschwelle [6] gehalten werden. Der Begriff der „wirtschaftlichen Schadensschwelle“ lässt erkennen, dass nicht jedes Auftreten von Krankheiten, Schädlingen und Unkräutern einer Schädigung der (Kultur-)Pflanze gleichkommt [7]. „Integrierter Pflanzenschutz“ ist insofern mehr als nur die Beachtung

der „guten fachlichen Praxis“ bei der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln [8]. Bundesweit ist hierbei jedoch, von regionalen Einzelfällen abgesehen, ein nicht unerhebliches Umsetzungsdefizit festzustellen. An dieser Feststellung hat sich zwischenzeitlich, worauf schon einleitend hingewiesen wurde, nicht viel geändert, wie im übrigen auch die auf der Fachtagung des Landesamtes für Umwelt zu Pflanzenschutzmittel-Metaboliten am 18./19.11.2008 angesprochenen Fälle zeigen.

Zu beachtende neue gesetzliche Regelungen

Richtlinie 2006/118/EG zum Schutz des Grundwassers vor Verschmutzung und Verschlechterung

Wie sich aus dem Erwägungsgrund 3 der Richtlinie 2006/118/EG zum Schutz des Grundwassers vor Verschmutzung und Verschlechterung vom 12.12.2006 –Grundwasserrichtlinie- [9] ergibt, für die die Mitgliedstaaten nach Artikel 12 Satz 1 dieser Richtlinie die erforderlichen Rechts- und Verwaltungsvorschriften zu erlassen haben, um dieser Richtlinie spätestens ab dem 16.1.2009 nachzukommen, „muss Grundwasser in Wasserkörpern, die für die Trinkwasserentnahme genutzt werden oder für eine solche zukünftige Nutzung bestimmt sind, so geschützt werden, dass gemäß Artikel 7 Absätze 2 und 3 der Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung des Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik [10] eine Verschlechterung der Qualität dieser Wasserkörper verhindert wird und so der für die Gewinnung von Trinkwasser erforderliche Umfang der Aufbereitung verringert wird. Dies bedeutet letztlich auch eine konsequente Umsetzung des § 19 Abs. 1 Wasserhaushaltsgesetz (WHG) mit der Festsetzung von Wasserschutzgebieten durch Rechtsverordnung, die damit zu einem Verbot des Einsatzes von Pflanzenschutzmitteln nach Maßgabe des § 3 Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung [11] sowie des Inhalts der jeweils erlassenen Wasserschutzgebietsverordnung führt.

Vollzug des Umweltschadensgesetzes

Eine Schädigung der Gewässer im Sinn des Umweltschadensgesetzes [12] ist nach § 22 a WHG auch jeder Schaden, der erhebliche nachteilige Auswirkungen auf den chemischen oder mengenmäßigen Zustand des Grundwassers hat, mit Ausnahme der nachteiligen Auswirkungen, für die § 33 a Abs.4 Satz 2 WHG gilt [13]. Dies ist eine neu geschaffene Haftungsgrundlage, die unabhängig von der noch im Folgenden näher erläuterten Haftungsgrundlage des § 22 WHG besteht. Wer „Verantwortlicher“ für einen Schaden oder eine Schädigung ist, wird in § 2 Nr. 2 Umweltschadensgesetz (USchadG) definiert. Die Definition der Schädigung der Gewässer dient der Umsetzung von Artikel 2 Nr. 1 Buchst.b Umwelthaftungsrichtlinie [14] und verlangt eine feststellbare nachteilige Veränderung einer natürlichen Ressource oder eine Beeinträchtigung der Funktion einer natürlichen Ressource. Zu den beruflichen Tätigkeiten, die zu einer Verantwortung und Haftung nach dem Umweltschadensgesetz führen [15], gehört, wie sich aus Anlage 1 (zu § 3 Abs. 1) Nr. 7 Buchst. c USchadG ergibt, auch die „Herstellung, Verwendung, Lagerung, Verarbeitung, Abfüllen, Freisetzung in die Umwelt und innerbetriebliche Beförderung von Pflanzenschutzmitteln im Sinn des § 2 Nr. 9 des Pflanzenschutzgesetzes (PflSchG)“.

Folgerungen aus der Ausgangslage

Schon diese voranstehend aufgezeigten neuen gesetzlichen Vorgaben machen deutlich, dass nachteilige Auswirkungen von Pflanzenschutzmittel-Metaboliten auf Grundwasser seit dem Sondergutachten 1998 „Flächendeckend wirksamer Grundwasserschutz – Ein Schritt zur dauerhaft umweltgerechten Entwicklung“ eine neue Dimension bei der Wertung ökologischer Grundwasserschäden bekommen haben.

Zivilrechtliche Schadensersatzansprüche

Schadensersatzanspruch nach § 22 Abs. 2 Wasserhaushaltsgesetz

Mit dem Urteil vom 31.5.2007 [16] entschied der Bundesgerichtshof (BGH) erstmals über eine Schadensersatzforderung wegen einer Grundwasserverunreinigung, die durch das Auftragen von Herbiziden auf Gleisanlagen verursacht wurde. Die Deutsche Bundesbahn verwendete bis in die 80er Jahre Unkrautvernichtungsmittel, die zum Teil Schadstoffe wie etwa Bromacil und Hexazinon enthielten (17). Die Herbizide wurden regelmäßig von speziellen Schienenfahrzeugen, die für den Auftrag des Herbizids konstruiert waren, auf die Gleisanlagen aufgebracht. Zu Beginn der 90er Jahre traten zudem neue Parameter der Trinkwasserversorgung in den Vordergrund. Die Verwendung von Bromacil ist seit 1990 in Deutschland nicht mehr zugelassen. Die Kläger verfügen jeweils über Erlaubnisse oder Bewilligungen zur Förderung von Mineralwasser. Als die Chemische Untersuchungsanstalt die Verunreinigungen mit den Pflanzenbehandlungsmitteln feststellte, ergingen gegen die Kläger Nutzungsuntersagungen, weil die Voraussetzungen für die Anerkennung als natürliches Mineralwasser nach der Mineral- und Tafelwasserverordnung nicht mehr gegeben seien.

Nach dem BGH-Urteil vom 31.5.2007 greift für den hier zugrunde liegenden Sachverhalt die verschuldensunabhängige Anlagenhaftung nach § 22 Abs. 2 WHG ein. Gelangen aus einer Anlage, die bestimmt ist Stoffe herzustellen, zu verarbeiten, zu lagern, abzulagern, zu befördern oder wegzuleiten, derartige Stoffe in ein Gewässer, ohne in dieses eingebracht oder eingeleitet zu sein, ist der Inhaber der Anlage zum Ersatz des daraus einem anderen entstehenden Schadens nach § 22 Abs. 2 WHG verpflichtet. In diesem Fall haftet der Schädiger ohne Rücksicht auf ein Verschulden (Gefährdungshaftung). § 22 Abs. 2 WHG ist auch dann anwendbar, wenn die Stoffe bei einem bestimmungsgemäßen Gebrauch der Anlage (der Anlagenbegriff ist weit gefasst) freigesetzt werden und im weiteren Verlauf in ein Gewässer gelangen. Auf Unfälle oder Betriebsstörungen ist der Anwendungsbereich der Vorschrift nicht beschränkt.

Genauso ist auch der an einer öffentlichen Trinkwasserversorgungsanlage durch den Einsatz von Pflanzenschutzmittel-Metaboliten entstandene Schaden aufgrund von nun erforderlich werdenden Sanierungsmaßnahmen oder gegebenenfalls der Stilllegung der Anlage nach Artikel 9 der Richtlinie 98/83 EG des Rates vom 3.11.1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (18) zu sehen.

Allgemein ist noch darauf hinzuweisen, dass nach den Grundsätzen des Anscheinbeweises der haftungsbegründende Kausalzusammenhang zwischen der Grundwasserverunreinigung und dem Pflanzenschutzmitteleinsatz erwiesen wäre, wenn im Einzelfall der Einsatz bestimmter Pflanzenschutzmittel sowie eine für die Verwendung dieser Mittel typische Veränderung des Grundwassers feststünden, aufgrund deren nach der Lebenserfahrung geschlossen werden kann, dass die vorliegende Grundwasserverunreinigung auf einen konkreten Einsatz des vom Landwirt verwendeten Pflanzenschutzmittels beruht. Nach der allgemeinen Lebenserfahrung müsste dann von der vorliegenden Grundwasserverunreinigung auf den Einsatz solcher Mittel durch den konkreten Landwirt geschlossen werden können [19].

Schadensersatzanspruch nach dem Produkthaftungsgesetz

Am 1.1.1990 trat das Gesetz über die Haftung für fehlerhafte Produkte (Produkthaftungsgesetz – ProdHaftG-)[20] in Kraft. Diese Produkthaftung ist wie die Haftung nach § 22 WHG ein Fall von Gefährdungshaftung, wo also kein Verschulden Voraussetzung ist. Unter Produkthaftung ist die Haftung des Herstellers für Folgeschäden aus der Benutzung seiner Produkte für Personen- und Sachschäden, die der bestimmungsgemäße Verbraucher oder sonstige Personen in Folge eines Fehlers des

Erzeugnisses erleiden, zu verstehen.

§1 Abs. 1 Satz 1 ProdHaftG verpflichtet den Hersteller des Produkts, wenn durch den Fehler eines Produkts jemand seine Gesundheit verletzt oder eine Sache beschädigt wird, dem Geschädigten den daraus entstandenen Schaden zu ersetzen.

Nach § 3 ProdHaftG liegt ein Produktfehler vor, wenn nicht die Sicherheit geboten wird, die unter Berücksichtigung aller Umstände geboten werden kann. Hierunter fällt im Zusammenhang mit dem Einsatz von Pflanzenschutzmitteln die Produktbeschreibung bzw. die Gebrauchsanweisung für den Anwender, wie zum Beispiel die Gefahr einer Überdosierung von Pflanzenschutzmitteln [21] oder die Unverträglichkeit gleichzeitiger Anwendung von zwei Pflanzenschutzmitteln [22]. An dieser Stelle wird auch deutlich, welche große Bedeutung der Festsetzung von Wasserschutzgebieten und der Kenntlichmachung des Umgriffs durch entsprechende Schilder zukommt, da ein Teil der Pflanzenschutzmittel nicht in Wasserschutzgebieten eingesetzt werden darf. Zu beachten ist bei der Formulierung der Gebrauchsanweisung, welcher Gebrauch (nur außerhalb eines Wasserschutzgebiets oder auch im Wasserschutzgebiet) erfolgen darf.

Ebenso hat eine Produktbeobachtung hinsichtlich bekannt werdender Mängel, etwa bei der Ausbringung (Spritzvorgang), vom Hersteller zu erfolgen. Das Produkt muss bezüglich Konstruktion und Instruktion dem aktuellen Stand von Wissenschaft und Technik, soweit objektiv erkennbar und ermittelbar, entsprechen (Konstruktionsfehler, Fabrikationsfehler).

Geräte- und Produktsicherheitsgesetz

Schließlich ist in dem Zusammenhang noch auf das in Artikel 1 des Gesetzes zur Neuordnung der Sicherheit von technischen Arbeitsmitteln und Verbraucherprodukten vom 6.1.2004 [23] enthaltene Geräte- und Produktsicherheitsgesetz (GPSG) hinzuweisen, dessen Regelungsinhalt die Verhinderung durch die zuständigen Behörden ist, dass unsichere Produkte in den Verkehr gelangen und dort bleiben. Inwieweit sich darauf über § 823 Abs. 2 Bürgerliches Gesetzbuch (BGB) oder § 839 BGB in Verbindung mit Artikel 34 Grundgesetz bürgerlichrechtliche Schadensersatzansprüche ableiten lassen, muss sich noch herausstellen [24].

Ausblick

„Es ist wichtig, dass eine sich durch verunreinigtes Wasser ergebende potentielle Gefährdung der menschlichen Gesundheit verhindert wird.“ [25]. Um dies zu erreichen, sind auch alle rechtlichen Instrumente, angefangen mit der Wasserschutzgebietsfestsetzung und der Erkenntnis, welche große Bedeutung den Voraussetzungen für eine Pflanzenschutzmittelzulassung zukommt, entscheidend. Dabei ist auch immer zu sehen, zu welchem hohen Schadenspotential ein Fehlverhalten im Zusammenhang mit dem Einsatz von Pflanzenschutzmittel-Metaboliten führen kann.

Literaturverzeichnis

[1] Sondergutachten 1998 „Flächendeckend wirksamer Grundwasserschutz – Ein Schritt zur dauerhaft umweltgerechten Entwicklung-“, des Rats von Sachverständigen für Umweltfragen, Textziffer (Tz.) 48,52.

[2] Sondergutachten [1], Tz. 344.

[3] Knopp, „Flächendeckend wirksamer Grundwasserschutz – Ein Schritt zur dauerhaft umweltgerechten Entwicklung“, Wasser und Abfall 1999, Heft 1 – 2, S. 30,31.

[4] Gewässerschützende Landwirtschaft in Wassergewinnungsgebieten –Projekt-Kurzbericht-, S.7,2000,, Herausgeber: Länderarbeitsgemeinschaft Wasser.

[5] Nach § 2 Nr. 2 Pflanzenschutzgesetz in der Fassung der Bekanntmachung vom 14.5.1998 (BGBl. I S. 971,1527,3512), zuletzt geändert durch Gesetz vom 5.3.2008 (BGBl. S. 284), ist „integrierter Pflanzenschutz“ „eine Kombination von Verfahren, bei denen unter vorrangiger Berücksichtigung biologischer, biotechnischer, pflanzenzüchterischer sowie anbau- und kulturtechnischer Maßnahmen die Anwendung chemischer Pflanzenschutzmittel auf das notwendige Maß beschränkt wird.“

[6] Vgl. Bundestag-Drucksache 10/4618, S.45.

[7] Peter Schiwy, Pflanzenschutzrecht, Pflanzenschutzgesetz, § 2 Rn. 3.

[8] Hierzu [4], S. 12.

[9] ABI. EU 2006, L 372, S. 19.

[10] In Artikel 7 Abs. 2 der Richtlinie 2006/118/EG –Wasserrahmenrichtlinie (WRRL)- wird auf die Umweltziele des Artikel 4 abgestellt und damit nach Artikel 4 Abs.1 Buchst. b) ii) WRRL auch auf die Durchführung der „erforderlichen Maßnahmen, um die Einleitung von Schadstoffen in das Grundwasser zu verhindern oder zu begrenzen und eine Verschlechterung des Zustands aller Grundwasserkörper zu verhindern“.

[11] Vom 10.11.1992, BGBl. I S. 1887, zuletzt geändert durch Verordnung vom 23.7.2003, BGBl. I S. 1533.

[12] Gesetz über die Vermeidung und Sanierung von Umweltschäden –Umweltschadengesetz (USchadG) – vom 10.5.2007 ((BGBl. I S.666).

[13] Nach § 33 a Abs. 4 Satz 2 WHG ist, wenn die Bewirtschaftungsziele nach Absatz 1 nicht erreichbar sind, weil der Grundwasserstand oder die physischen Eigenschaften von oberirdischen Gewässern verändert werden, dies in entsprechender Anwendung der in § 25 d Abs. 3 Satz 1 Nr. 1 bis 3 genannten Voraussetzungen zulässig.

Zu § 22 a WHG auch Schwendner in Sieder/Zeitler/Dahme/Knopp, WHG, insbesondere Rn. 3 und 4. § 22 a WHG sieht in Ergänzung zu den Ansprüchen und Rechtsfolgen des § 22 WHG eine unmittelbare Pflicht zum Treffen von Sanierungsmaßnahmen (entsprechend der Umwelthaftungsrichtlinie) vor.

[14] ABI. EG 2004, L 143, S.56.

[15] Zur Kostentragungspflicht für Vermeidungs- und Sanierungsmaßnahmen nach dem Umweltschadengesetz: Jan Duikers, Umweltplanungsrecht 2008, S. 427 ff.

[16] BGH, Urteil vom 31.5.2007 –III ZR 3/06-, Zeitschrift für Umweltrecht 2007, S.588 = Natur und Recht 2007, S. 62 = Recht der Landwirtschaft 2007, S. 589 = Zeitschrift für Wasserrecht 2008, S.107.

Hierzu auch Schwendner in: Sieder/Zeitler/Dahme/Knopp, WHG, § 22, Rn.18; Scherer-Leydecker/Schwetzel, Beeinträchtigung des Grundwassers durch Herbizide auf Gleisanlagen, Neue Zeitschrift für Verwaltungsrecht 2008,388.

[17] Diese Stoffkombination ist typisch für Belastungsfälle an gleisnahen Brunnen (Rohmann/Rödelsperger/Kiefer, Grundwasserbelastung durch frühere Herbizidanwendungen auf Gleisanlagen, 1997, S.11).

[18] ABI. EG 1998, L 330, S.32.

[19] Thieme/Freiherr von und zu Franckenstein, Beweislastfragen bei Schadensersatzansprüchen der Wasserversorgungsunternehmen gegenüber Landwirten für Grundwasserschäden, Die öffentliche Verwaltung 1997, S. 667,670/671.

[20] Vom 15.12.1989 (BGBl. I S.2198), zuletzt geändert durch das 2. Gesetz zur Änderung schadensersatzrechtlicher Vorschriften vom 19.7.2002 (BGBl. I S. 2674).

[21] Oberlandesgericht Frankfurt, Versicherungsrecht 1994, S. 231.

[22] Bundesgerichtshof, Der Betrieb 1977, S.1695.

[23] BGBl. I 2004, S.2.

[24] Katzenmeier, Entwicklungen des Produkthaftungsrechts, Juristische Schulung 2003, S 943, 949.

[25] Erwägungsgrund 26, Satz 1, der Trinkwasserrichtlinie (Fußnote 18).

Autor

Dr. jur. Günther-Michael Knopp
Rechtsanwalt

17 Schutzgebietskonzept und Vorkommen von PSM-Metaboliten im Trinkwassereinzugsgebiet der Stadtwerke Augsburg

Dipl.-Ing. agr. Eva Sailer und Dr.-Ing. Franz Otillinger,
Stadtwerke Augsburg Wasser GmbH

Steckbrief der Stadtwerke Augsburg Wasser GmbH

Die Stadtwerke Augsburg Wasser GmbH (SWA Wasser GmbH) ist Teil der Stadtwerke Augsburg Unternehmensgruppe, die wiederum zu 100% der Stadt Augsburg gehört (*Bild 1*). Das Unternehmen beschäftigt 38 Mitarbeiter und hat einen Jahresumsatz von 23.5 Mio. €. Mit seinen 82 Brunnen und einem Rohrnetz von 874 km Länge versorgt es 315.000 Einwohner. Der Wasserpreis des Augsburger Leitungswassers beträgt 1,37 €/m³ und liegt damit unter den TOP 10 der günstigsten Wasserversorgungsunternehmen (WVU) in Deutschland. Aufgrund seiner hohen Wasserqualität wird das Rohwasser nur qualitätskontrolliert aber in keiner Weise aufbereitet. Damit wird man dem Unternehmensziel der SWA Wasser GmbH gerecht, das die **Abgabe von unbehandeltem Trinkwasser** vorsieht. Für Notfälle werden in den Übergabestationen UV-Desinfektionsanlagen sowie Chlorungsanlagen vorgehalten.

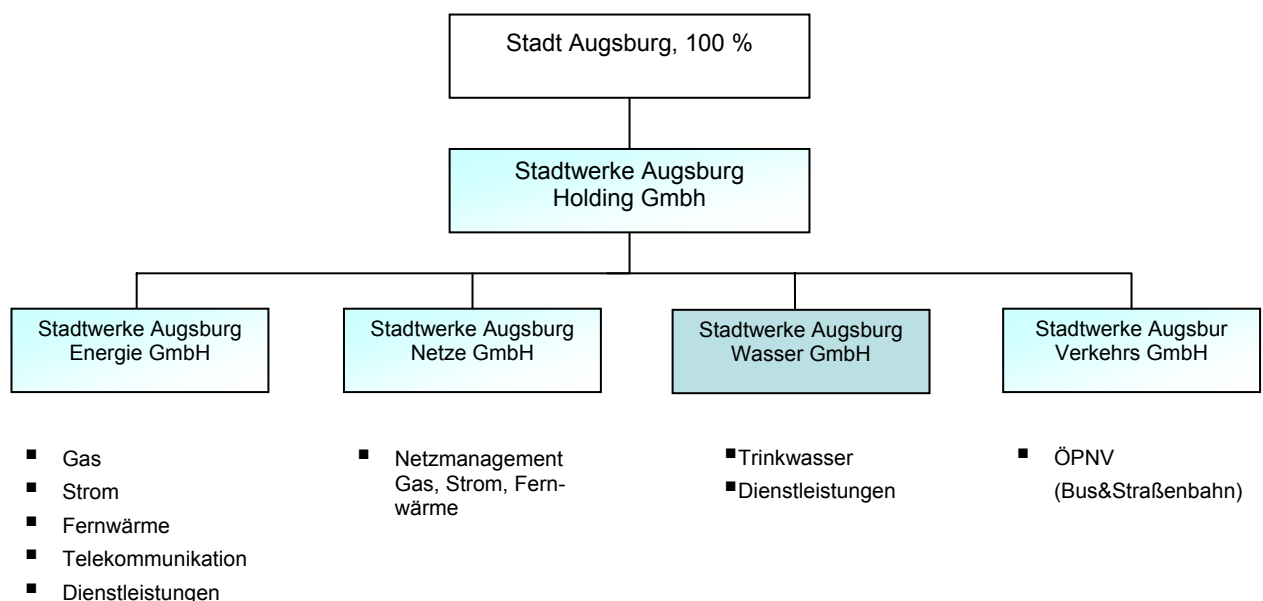


Bild 1: Organigramm der Stadtwerke Augsburg Unternehmensgruppe

Wassergewinnung, Bodenverhältnisse und Probleme

Die SWA Wasser GmbH bezieht ihr Trinkwasser zum weit überwiegenden Teil aus dem mächtigen, lechbegleitenden Grundwasserstrom südlich von Augsburg. Als Grundwasserleiter fungieren die quartären Kiese des Lechtals (*Bild 2*). Die hauptsächliche Nutzung des oberflächennahen quartären Grundwasserleiters (Brunnentiefe von nur 10 m) und der weitgehende Verzicht auf die Gewinnung von Tiefenwasser entsprechen dem Grundsatz der Nachhaltigkeit.



Bild 2: Quartäre Kiesböden des Lechtals

Jedoch bringt die Nutzung des oberflächennahen Grundwasserleiters auch diverse Probleme mit sich, da aus Sicht des Grundwasserschutzes in Augsburg eher ungünstige Ausgangsbedingungen herrschen. Geringe Flurabstände, unzureichend ausgebildete Deckschichten, der meist kiesige Untergundaufbau (*Bild 2*), der eine gute Wasserwegsamkeit auch in der ungesättigten Zone gewährleistet, sowie „moderne“ landwirtschaftliche Nutzung (gesteigerte Intensität, Einsatz von Agrochemikalien) sind die Ursachen dafür, dass Nitrat und Pflanzenschutzmittel aus der Landwirtschaft relativ schnell und ungehindert in das Grundwasser gelangen können. Hohe Stickstoffeinträge über den Luftweg und ein mit Nitrat bereits vorbelasteter Grundwasserzustrom trugen zusätzlich dazu bei, dass der Augsburger Wasserversorger in den 80er Jahren mit hohen Nitratwerten zu kämpfen hatte. Gleichzeitig wurde der Nitratgrenzwert in der Trinkwasser-Verordnung (TrinkwV) gesenkt (ab 1986 auf 50 mg/l, EU-Richtwert 25 mg/l) und eine Diskussion um Pestizidrückstände im Trinkwasser begonnen (ab 1991 Grenzwert 0,1 µg/l).

Wasserschutz statt Wasserfabrik – das landwirtschaftliche Sanierungskonzept der SWA Wasser GmbH

Mit der Durchführung eines umfassenden landwirtschaftlichen Sanierungsprogrammes ist es der SWA Wasser GmbH jedoch gelungen, die Qualität des Grund- und Trinkwassers nachhaltig zu verbessern (*Bild 3*). Es handelt sich hier um eine Reihe von unterschiedlichen Maßnahmen, die 1988 mit dem **Aufkauf von landwirtschaftlichen Nutzflächen** („Flächenzugriff“) und nachfolgender Extensivierung begonnen wurden. Neben den landwirtschaftlichen Nutzflächen wurden auch – in geringerem Umfang

- industriell und gewerblich genutzte Flächen aufgekauft. Dabei wurden von 1988 bis heute insgesamt ca. 1050 ha Grund für ca. 80 Mio. € erworben. 1990 folgte die Neuordnung des Wasserschutzgebietes und die Einführung des „**Beratungs- und Vereinbarungskonzeptes**“ des sog. „Augsburger Modells“.

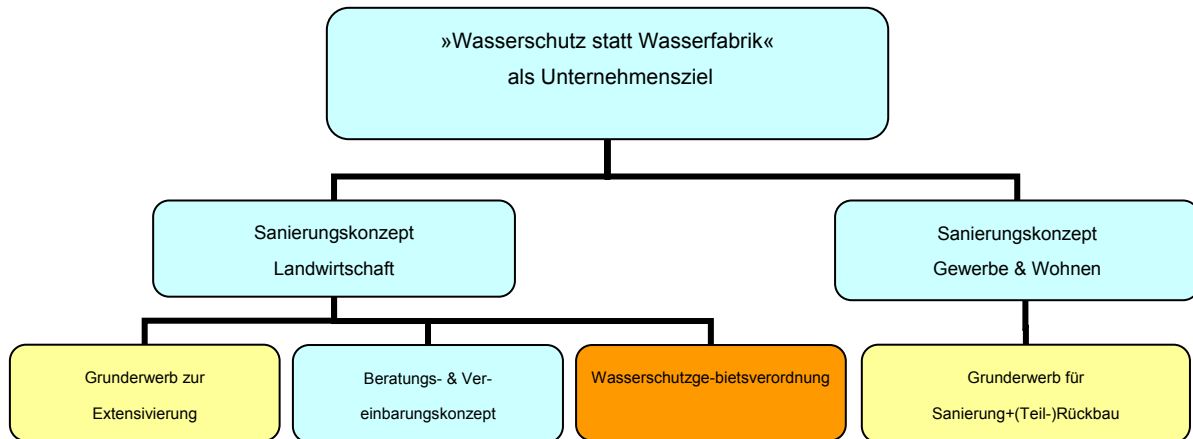


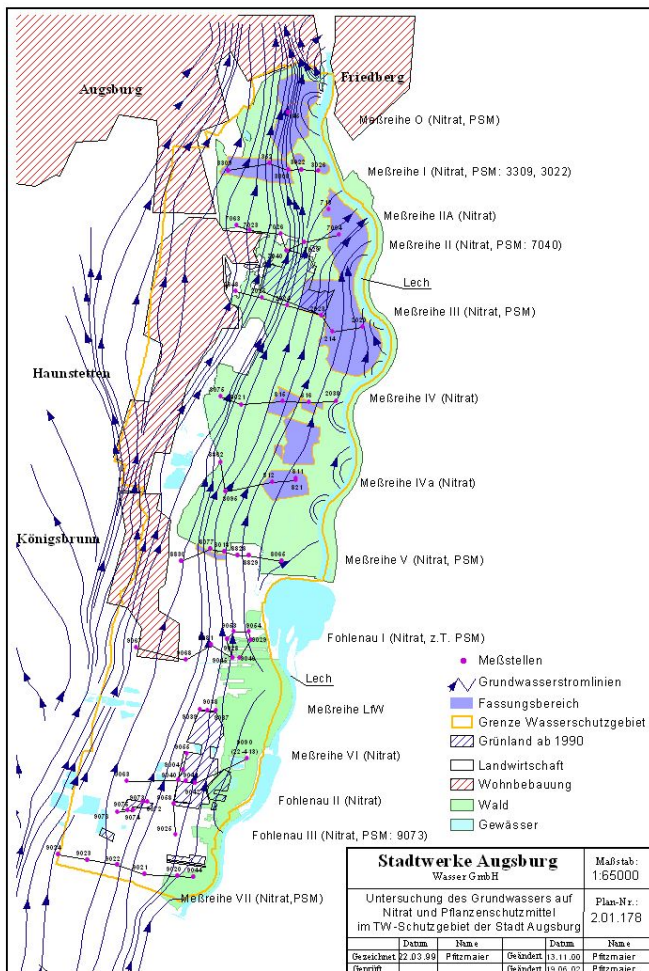
Bild 3: Maßnahmen der Stadtwerke Augsburg hinsichtlich Wasserschutz - Sanierungskonzepte

Beim Beratungs- und Vereinbarungskonzept (Landwirtschaft) werden den Landwirten eine Individualberatung mit Nährstoffbilanz sowie unterschiedliche Bewirtschaftungsverträge angeboten. Ziel des Beratungs- und Vereinbarungskonzeptes ist es, die bisher übliche Landbewirtschaftung mittels spezieller Beratung sowie Prämienzahlungen in eine grundwasserschonende Landwirtschaft zu überführen. So werden in den Verträgen vom konventionellen Landbau abweichende Bewirtschaftungs-Maßnahmen festgelegt, wie die Kombination von chemischem Pflanzenschutz mit mechanischen Verfahren, eine möglichst dauerhafte Begrünung oder der Ausschluss von Pflanzenschutzmitteln, die den grundwassergängigen Wirkstoff Triazin enthalten. Die Höhe der jährlichen Zahlungen wurde entsprechend dem Aufwand für die Landwirte einerseits und dem Nutzen für den Grundwasserschutz (z. B. „Nitratprämie“) andererseits festgelegt. Dazu wird eine Erfolgskontrolle in Form von Grundwasser- und Bodenuntersuchungen durchgeführt. Inzwischen wurden für ca. 690 ha - das entspricht 77 % - der privaten landwirtschaftlichen Flächen im Trinkwasserschutzgebiet, freiwillige Vereinbarungen zwischen der SWA Wasser GmbH und den Landwirten geschlossen.

Die **Wasserschutzgebietsverordnung** bietet hierbei den Basis-Grundwasserschutz und dient gleichzeitig auch als Grundlage für die darauf aufbauenden freiwilligen Vereinbarungen. Denn mit der Ausweisung eines Wasserschutzgebietes schafft der bayerische Staat den Rahmen für Verträge mit den Landwirten. So regeln in Bayern die einzelnen Wasserversorgungsunternehmen den **Ausgleich nach §19.4 WHG** direkt mit dem Landwirt, d.h. es wird kein staatlicher „Wasserpfeffennig“ bezahlt. Mit zusätzlichen vertraglichen Vereinbarungen können darüber hinausgehende Wasserschutz-Leistungen vom WVU definiert und zielgerichtet gefördert werden. Finanzierung und Kontrolle der **Vereinbarungen** erfolgen ebenfalls durch den Wasserversorger. Dabei kommt das über den Trinkwasserpreis „eingesammelte“ Geld direkt beim Landwirt an.

Um bei den Wasserkunden die Bereitschaft zu schaffen, die Mehrkosten aus dem Sanierungskonzept zu akzeptieren, müssen diese Maßnahmen zwingend durch eine intensive Öffentlichkeitsarbeit begleitet werden.

Positive Auswirkungen der Sanierungsmaßnahmen im Grund- und Brunnenwasser



Um den Rückgang des Gehaltes an Nitrat, PSM und anderen Schadstoffen im Grundwasser bei unterschiedlichen Bewirtschaftungsformen flächendeckend nachweisen zu können, wurde parallel zu den landwirtschaftlichen Sanierungsmaßnahmen ein Grundwasserbeobachtungsprogramm gestartet. So werden seit 1990 in einem festgelegten Turnus sowohl im Trinkwasserschutzgebiet als auch im vorgelagerten Wassereinzugsgebiet Grundwasserproben entnommen und auf ihren Gehalt an Nitrat, LHKW, BTXE und MTBE sowie Pflanzenschutzmittelrückständen untersucht (Bild 4).

Aufgrund der flachgründigen Böden ließen sich sehr schnell und deutlich die positiven Auswirkungen der landwirtschaftlichen Sanierungsmaßnahmen im Grundwasser feststellen.

Bild 4: Plan mit Grundwassermessstellen im Trinkwasserschutzgebiet

Erfolge beim Nitratgehalt im Grund- und Brunnenwasser

Der Erfolg des landwirtschaftlichen Sanierungsprogramms wird an den Nitratganglinien der Grundwassermessstellen wie auch am Nitratgehalt im Brunnenwasser sichtbar. Bei den Grundwasseruntersuchungen zeigt sich, dass der Nitratgehalt des Grundwassers seit 1990 im nördlichen Bereich des Trinkwasserschutzgebietes um ca. 6 bis 15 mg/l sank (ohne Bild). Im Bereich östlich von Königsbrunn wurde im Jahr 2004 bei den lechfernen Grundwassermessstellen ca. 15 bis 20 mg/l weniger Nitrat gemessen als vor 15 Jahren, im südlichen Bereich des Trinkwasserschutzgebietes sind es lechfern ca. 5 bis 15 mg/l weniger (ohne Bild).

Beim Vergleich der 4-Jahres-Mittelwerte der Nitratganglinien im Zustrom des Sanierungsbereiches im Trinkwasserschutzgebiet (Bild 5, Gwm 9022, schwarz) mit den 4-Jahres-Mittelwerten im Abstrom des Sanierungsbereiches (Bild 5, Gwm 8077, blau) wird der Effekt der Sanierung auf die Nitratwerte im Abstrombereich deutlich. Bei der Messstelle im Zustrom bleiben die 4-Jahres-Mittelwerte bis etwa 1999 relativ konstant, da keine Sanierungsmaßnahmen südlich dieser Messstelle erfolgten. Im Abstrom zeigen sich hingegen in dieser Zeit bereits deutlich sinkende Nitratwerte, die auf die landwirt-

schaftlichen Sanierungsmaßnahmen zurückgeführt werden können. Der über die Jahre steigende Flächenanteil mit vertraglichem GW-Schutz wird in *Bild 5* an dem stetig sinkenden Anteil der privaten landwirtschaftlichen Flächen ohne Vereinbarung im Trinkwasserschutzgebiet deutlich.

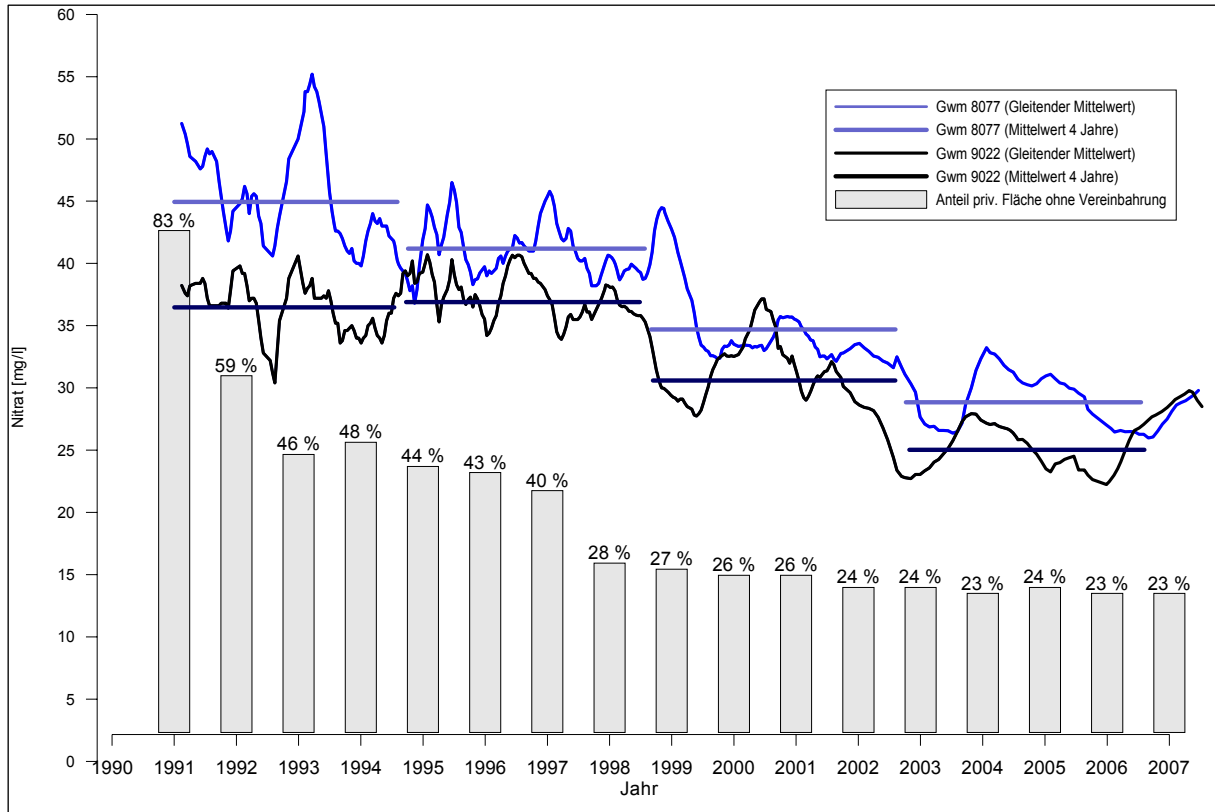


Bild 5: Vergleich zweier Nitratganglinien lechferner Grundwassermessstellen im Zustrom (Gwm 9022, schwarz) und im Abstrom des Sanierungsgebietes (Gwm 8077, blau). Die grauen Säulen geben den sinkenden Anteil an privaten landwirtschaftlichen Flächen ohne Vereinbarung im Trinkwasserschutzgebiet wieder.

Wie bei den Grundwassermessstellen lässt sich der Nitratrückgang ebenso an den gemessenen Nitratwerten in den Brunnen erkennen. Als Beispiel wird der Filterbrunnen 3308 herangezogen (*Bild 6*). Dort reduzierte sich der Nitratgehalt im Trinkwasser von ca. 35 mg/l (Mittelwert 1990) auf ca. 23 mg/l (Mittelwert 2006). Dies kann als eine positive Folge des „Beratungs- und Vereinbarungskonzeptes“ betrachtet werden. Auffällig ist, dass nicht nur der mittlere Nitratgehalt deutlich abgesunken ist, sondern dass auch die ausgeprägten Nitratspitzen in den Anfangsjahren deutlich zurückgeführt werden konnten. Auch dies eine positive Wirkung des Sanierungskonzeptes.

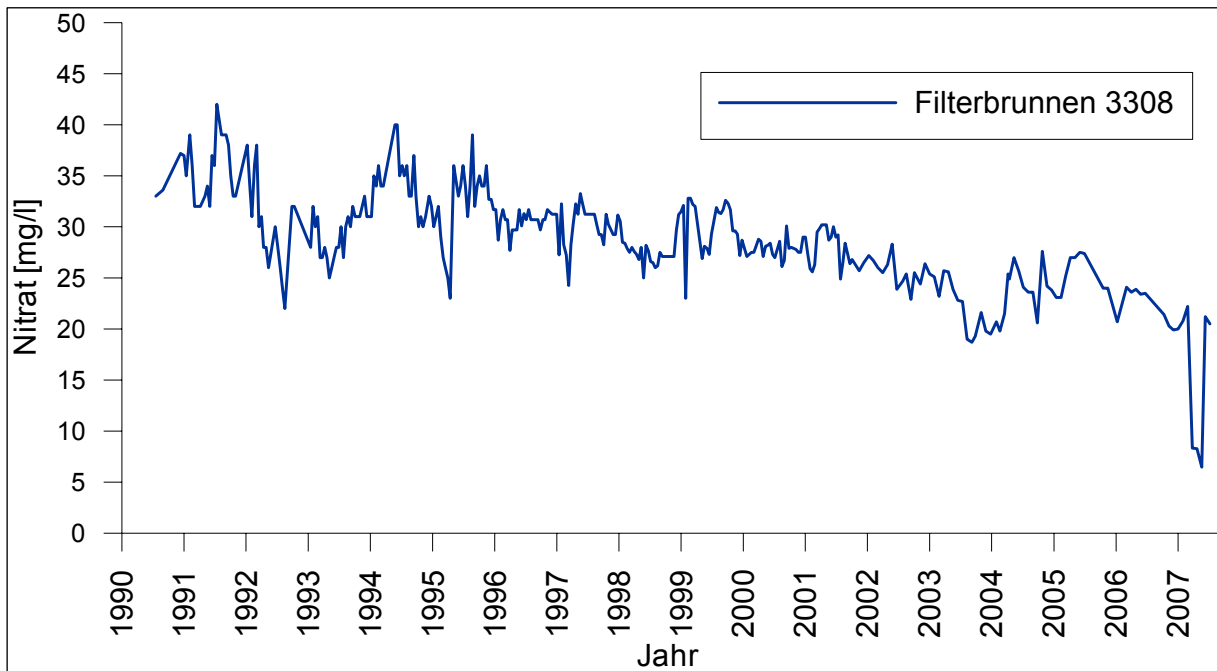


Bild 6: Nitratgehalt in dem Filterbrunnen 3308 und Horizontalfilterbrunnen 352 (Messungen von 1990 bis 2007)

Erfolge beim Gehalt an PSM und deren Metaboliten im Brunnen- und Grundwasser

Aufgrund des niedrigen Grenzwertes in der TrinkwV von $0,1 \mu\text{g/l}$ für Pflanzenschutzmittel (PSM) haben viele Trinkwasserversorger Probleme durch den aktuellen oder ehemaligen Gebrauch von PSM im Einzugsgebiet ihrer Wasserfassungen. Speziell die Auswaschungen von Atrazin und seinem Abbauprodukt Desethylatrazin haben Ende der 80er Jahre häufig zu Konzentrationen über dem Grenzwert geführt. Deshalb wurde 1988 in Deutschland der Gebrauch von Atrazin in Trinkwasserschutzgebieten verboten und seit 1991 gibt es ein generelles Verbot für dieses Pflanzenschutzmittel.

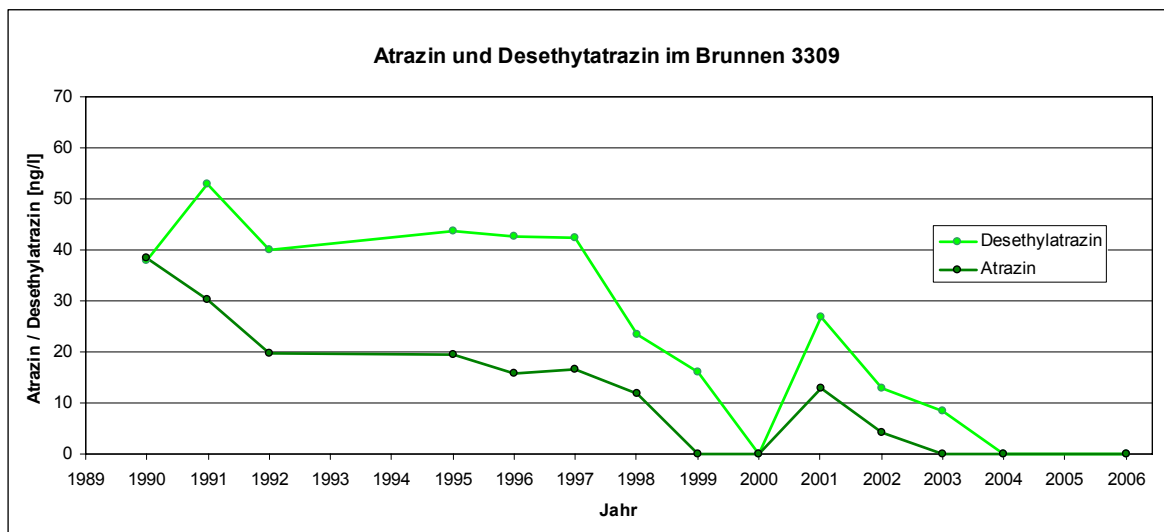


Bild 7: Gehalt an Atrazin und Desethylatrazin im Filterbrunnen 3309 (Mittelwerte der Messungen von 1990 bis 2006). Der Grenzwert der Trinkwasserverordnung (TW-VO) liegt bei 100 ng/l

Trotz dieser Verbote ging die Abnahme der Konzentration von Atrazin und seinem Metaboliten Desethylatrazin nur sehr langsam vonstatten (Bild 7). Noch im Jahre 2001 wurden im Brunnen 3309 Atrazin-Konzentrationen von ca. 13 ng/l und Desethylatrazin-Konzentrationen von ca. 27 ng/l im Grundwasser gemessen. Erst seit dem Jahr 2004 liegen die Werte für Atrazin und Desethylatrazin unter der Nachweisgrenze.

Probleme mit dem PSM-Metaboliten Desphenylchloridazon

Da im Augsburgener Wasserschutzgebiet keine Rüben angebaut werden, wurden trotz erster Befunde bei anderen WVU in den Jahren 2006 und 2007 keine Untersuchungen auf das PSM Chloridazon und seinen Metaboliten Desphenylchloridazon vorgenommen. Erst im Jahr 2008 wurde bei einer Stichprobe in einigen Grundwassermessstellen überraschend Desphenylchloridazon und damit neben Desethylatrazin ein weiterer PSM-Metabolit entdeckt. Die aufgefundene Konzentration lag dabei deutlich über dem Grenzwert, der in der TrinkwV für PSM und ihre relevanten Metaboliten festgelegt ist (Bild 8). Interessanter Weise weisen die Desphenylchloridazon-Befunde Parallelen zu Desethylatrazin auf. Beide sind Metabolite, bei beiden ist die Konzentration des Abbauproduktes im Grundwasser größer als die Konzentration des PSM-Wirkstoffes, beide sind sehr wassergängig und persistent - und wie auch schon vor Jahren bei Atrazin zögert die Zulassungsbehörde und die Herstellerfirma auch hier, den Wirkstoff trotz der hohen Grundwasserrelevanz konsequenterweise vom Markt zu nehmen!

Obwohl es sich nach aktueller(!) Einschätzung des Umweltbundesamtes um einen „nicht relevanten“ PSM-Metaboliten handelt, ist absehbar, dass sich diese Befunde negativ auf das mühevoll geschaffene gute Image des Augsburgener Trinkwassers auswirken werden.

An der Desphenylchloridazon-Problematik wird deutlich, dass der „Bayerische Weg“ bei der Ausweisung von Wasserschutzgebieten **ungenügend** ist: Aus Rücksicht auf die Grundeigentümer entspricht in Bayern die Schutzgebietsgröße in der Regel nicht dem DVGW-Arbeitsblatt W 101 und damit auch nicht dem technischen Regelwerk. So überdeckt das Wasserschutzgebiet in Augsburg nur 50% des Einzugsgebietes. Offiziell wird dieses Vorgehen mit der Aussage begründet, dass der Grundwasserschutz unteilbar ist (Stichwort: „flächendeckender Grundwasserschutz“). Diese Aussage ist zwar richtig, daraus aber zu folgern, dass Schutzgebiete nicht regelwerkskonform auszuweisen sind, ist – wie

man am Beispiel der Desphenylchloridazon-Problematik sieht - sehr bedenklich. So werden die Wasserversorger in Bayern durch den ausschließlich **freiwilligen Verzicht** auf die Anwendung von Desphenylchloridazon und auch **nur in Wasserschutzgebieten völlig unzureichend** geschützt.

Hinzu kommt ein weiterer Punkt: Während die Wasserversorger innerhalb eines offiziell ausgewiesenen Wasserschutzgebietes guten Zugang zu den Landwirten haben und mittels freiwilliger Vereinbarungen den Verzicht auf grundwasserschädigendes Verhalten finanziell honorieren können, fehlt ihnen im offiziell nicht abgegrenzten und ausgewiesenen Einzugsgebiet die Legitimation und damit die Akzeptanz bei den Landwirten.

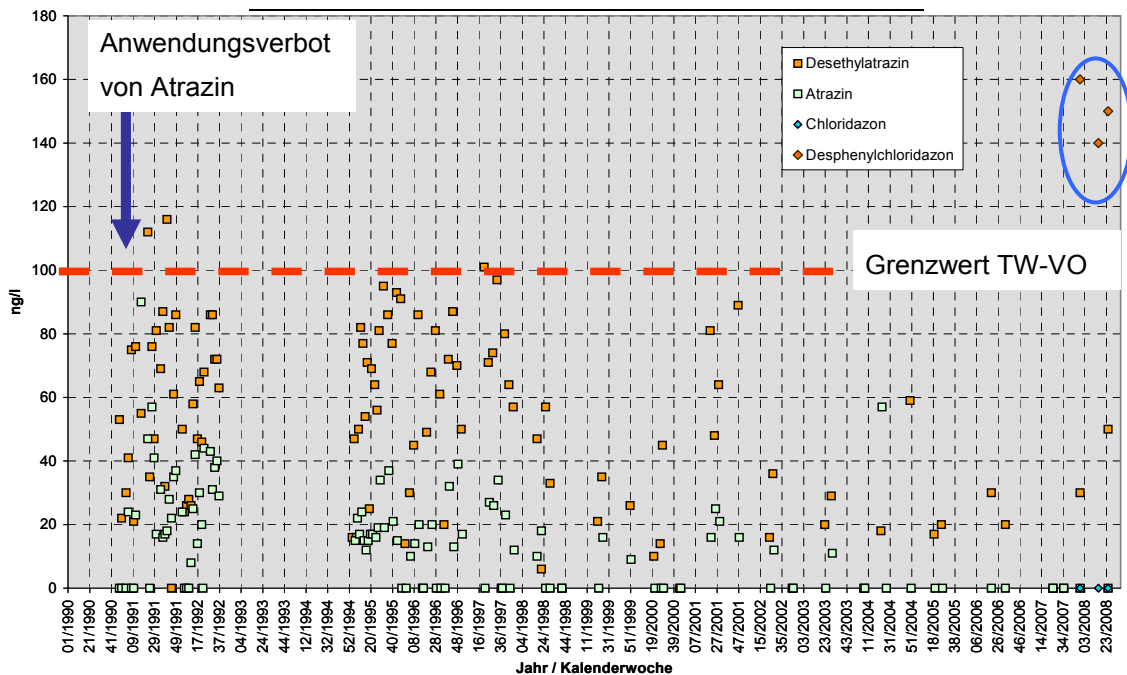


Bild 8: Atrazin und Chloridazon sowie deren Metaboliten Desethylatrazin und Desphenylchloridazon an der Grundwassermessstelle 9024. Die Messwerte für Desphenylchloridazon liegen oberhalb des Grenzwertes, der in der TrinkwV für PSM und ihre relevanten Metabolite festgelegt ist.

Zusammenfassung

Die SWA Wasser GmbH konnte durch umfangreiche Sanierungsmaßnahmen die Qualität des Trinkwassers steigern. Insbesondere das Beratungs- und Vereinbarungskonzept in der Landwirtschaft in Verbindung mit dem Aufkauf von land- und forstwirtschaftlich genutzten Flächen, sowie untergeordnet von Industrie- und Gewerbeflächen, waren hierbei besonders wirksam. Der Erfolg dieser Maßnahmen und die damit verbundene Qualitätsverbesserung des Trinkwassers drückt sich im Fall der Stadtwerke Augsburg Wasser GmbH insbesondere in einem deutlich gesunkenen Nitratgehalt im Grund- und Trinkwasser aus.

Seit dem Ausbringungsverbot im Jahre 1988 sank auch der Gehalt an Atrazin und dem Metaboliten Desethylatrazin stetig. Beide Stoffe können seit 2004 in Augsburger Trinkwasserbrunnen nicht mehr nachgewiesen werden.

Trotz dieser Erfolge wurde im Jahre 2008 der Metabolit des Pflanzenschutzmittels Chloridazon, nämlich Desphenylchloridazon im Grundwasser entdeckt. Die Konzentration von Desphenylchloridazon lag im Jahr 2008 sogar über dem Grenzwert von 0,1 µg/l, der in der TrinkwV für PSM und ihre relevanten Metabolite festgelegt ist. In mancher Hinsicht ähnelt Chloridazon und sein Metabolit dem PSM

Atrazin und seinem Metaboliten, wobei insbesondere die gute Wasserwegigkeit ein großes Problem darstellt. Anders als bei Desethylatrazin handelt es sich bei Desphenylchloridazon zwar laut aktueller behördlicher Einschätzung um einen „nicht relevanten“ Pestizid-Metaboliten. Trotzdem sind negative Auswirkungen auf das Image des Augsburger Trinkwassers zu befürchten.

An dieser Problematik werden die Nachteile der in Bayern üblichen Vorgehensweise beim Wasserschutz mit seinen aus Rücksichtnahme auf die Grundstückseigentümer meist viel zu klein dimensionierten Schutzgebieten deutlich: Der freiwillige Verzicht greift im Einzugsgebiet nicht und selbst wenn die Wasserversorgungsunternehmen mit den Landwirten freiwillige Vereinbarungen abschließen wollten, so fehlt ihnen im Einzugsgebiet - anders als im Schutzgebiet – die offizielle Legitimation, um den Landwirten einen Verzicht auf grundwassergängige Pflanzenschutzmitteln „abzukaufen“. So werden die Wasserversorger in Bayern durch den ausschließlich **freiwilligen Verzicht** auf die Anwendung von Desphenylchloridazon und auch **nur in Wasserschutzgebieten völlig unzureichend** geschützt.

AutorInnen

Dipl.-Ing. agr. Eva Sailer, Dr.-Ing. Franz Otillinger
Stadtwerke Augsburg Wasser GmbH
Hoher Weg 1
86152 Augsburg

18 Überlegungen zu einem neuen Messkonzept für die Untersuchung von PSM und PSM-Metaboliten bei der Grund- und Trinkwasserüberwachung

Dr. Ludwig Friedmann, Bayerisches Landesamt für Umwelt

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).

Um ein entsprechendes Überwachungsprogramm zu erstellen, verfügen die Wasserversorgungsunternehmen (WVU) bislang nicht über alle notwendigen Informationen. Die in der EÜV enthaltene Liste zu untersuchender Pflanzenschutzmittel umfasst vergleichsweise wenige PSM-Wirkstoffe und ist für ein angemessenes Überwachungsprogramm nicht mehr ausreichend. Das neue Messkonzept für die Untersuchung von PSM und PSM-Metaboliten soll die notwendigen Vorarbeiten leisten und den WVU in Form einer Arbeitshilfe alle erforderlichen Informationen zur Verfügung zu stellen, so dass ein angemessenes Untersuchungsprogramm für jede Wassergewinnungsanlage erstellt werden kann. In Zusammenarbeit der Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft, des Bayerischen Landesamtes für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit sowie des Bayerischen Landesamtes für Umwelt sollen hierzu

- die in Bayern vorwiegend angewendeten PSM-Wirkstoffe (inkl. Metaboliten) erhoben,
- ergänzend landkreisbezogene Informationen zu angebauten Kulturen erstellt,
- das Vorkommen von PSM sowie ihrer Metaboliten im Grund- bzw. Trinkwasser anhand bisheriger Untersuchungsergebnisse (z.B. auch anderer Bundesländer) überprüft,
- die gesundheitlichen Aspekte und die Grundwassergängigkeit dieser Stoffe bewertet, sowie
- die Analysemöglichkeiten überprüft und ggf. praxisgerechte Nachweisverfahren entwickelt werden.

Die nach derzeitigem Entwurfsstand hierzu vorgesehenen einzelnen Schritte sind in Abb.1 schematisch dargestellt und werden nachfolgend kurz erläutert. Die Vorgehensweise ist mit allen an der Konzeptentwicklung Beteiligten im Einzelnen zu noch zu diskutieren und abzustimmen. Erläuterung der einzelnen Schritte des Messkonzeptes:

In Schritt ① wird erhoben, welche PSM-Wirkstoffe in Bayern eine hohe Anwendungsbedeutung haben und in welchen landwirtschaftlichen Kulturen diese PSM-Wirkstoffe hauptsächlich eingesetzt werden. Basis hierfür sind die in Bayern verkauften Pflanzenschutzmittel entsprechend den Angaben des Handels sowie die Empfehlung der Ämter für Landwirtschaft und Forsten im Rahmen der landwirtschaftlichen Beratung. Sämtliche PSM-Wirkstoffe werden in einer Liste zusammengefasst (siehe Tabelle 1 PSM-Übersichtsliste).

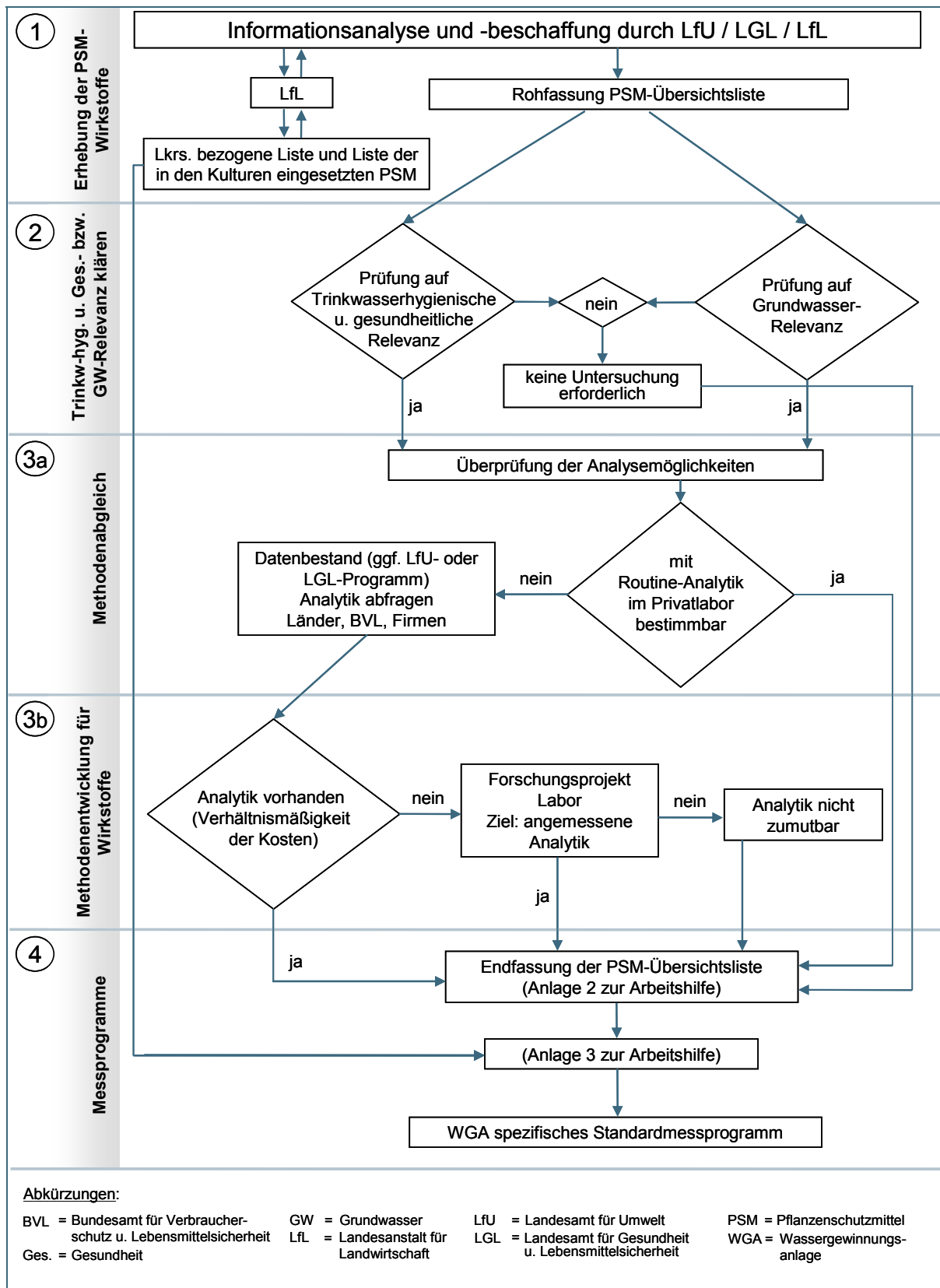


Abb. 1: Schematische Darstellung der Informationsbereitstellung und der einzelnen Prüfschritte zur Erstellung der PSM -Übersichtsliste

Weiterhin stellt die Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL) Daten über die in den einzelnen Landkreisen angebauten landwirtschaftlichen Kulturen zur Verfügung.

Schritt ② umfasst zunächst eine Prüfung der trinkwasserhygienischen und gesundheitlichen Relevanz der Stoffe, bei der insbesondere auch die Problematik der relevanten / nicht relevanten Metaboliten sowie die aktuellen Fragen bezüglich einzuhaltender Grenz- bzw. Richtwerte zu diskutieren sind. Ferner soll die Mobilität der PSM und ihrer Abbauprodukte im Hinblick auf einen möglichen Eintrag in das Grundwasser geprüft werden. Hierfür werden u.a. die chemischen Eigenschaften, Abbauverhalten und bekannte Befunde im Grundwasser (z.B. auch anhand von Untersuchungsergebnissen anderer Länder sowie aus der Zulassung) herangezogen. Nur falls beide Prüfungen einen PSM-Wirkstoff oder dessen Metaboliten als unbedenklich ausweisen, kann auf eine Untersuchung verzichtet werden.

Tabelle 1: Auszug aus der PSM-Übersichtsliste

PSM-Übersichtsliste

Stoffe	Wirkstoffart	Routineanalytik vorhanden	Untersuchung empfohlen	Untersuchungseinschränkungen
Teil A: Verdachtsstoffe				
Atrazin	Herbizid	ja	ja	
Desethylatrazin		ja	ja	
Simazin	Herbizid	ja	ja	
Desethylsimazin		ja	ja	
Terbuthylazin	Herbizid	ja	ja	
Desethylterbuthylazin		ja	ja	
Propazin	Herbizid	ja	ja	
Sebuthylazin	Herbizid	ja	ja	
Bromacil	Herbizid	ja	ja	nur bei Gleisanlagen im Einzugsgebiet
Hexazinon	Herbizid	ja	ja	nur bei Gleisanlagen im Einzugsgebiet
.				
.				
.				
Teil B: in Bayern hauptsächlich eingesetzte PSM-Wirkstoffe				
Aclonifen	Herbizid	ja	ja	
Amidosulfuron	Herbizid	nein	nein	
Azoxystrobin	Fungizid	ja	ja	
Boscalid	Fungizid	nein	nein	
Bromoxynil	Herbizid	ja	ja	
Carbendazim	Fungizid	ja	ja	
Chlormequat	Wuchsstoff	nein	nein	
Chlorthalonil	Fungizid	nein	ja	nur wenn mit Routineverfahren möglich
Clomazone	Herbizid	nein	nein	
Clothianidin	Insektizid	nein	ja	nur wenn mit Routineverfahren möglich
Cyazofamid	Fungizid	ja	nein	
Cyfluthrin, beta-	Insektizid	ja	nein	
Cyhalothrin, lambda-	Insektizid	ja	nein	
Cypermethrin, alpha-	Insektizid	ja	nein	
.				
.				
.				

Weitergehend sieht Schritt ③ eine Überprüfung vor, inwieweit kostengünstige, bei den Privatlaboren eingeführte Analyseverfahren für die zu untersuchenden Wirkstoffe und Abbauprodukte verfügbar sind, so dass das WVU diese Untersuchung auch in Auftrag geben kann. Steht kein geeignetes Analyseverfahren zur Verfügung (z.B. Multimethoden wie HPLC-UV, GC-MS), soll geprüft werden, ob ein geeignetes Messverfahren entwickelt werden kann. Kann für bestimmte Stoffe keine kostengünstige Untersuchungsmethode angeboten werden, so wird in der PSM-Übersichtsliste vermerkt, dass derzeit eine Untersuchung dieser Stoffe nicht gefordert werden kann. Die PSM-Übersichtsliste soll zusammen

mit einem erläuternden Einführungstext (Anlage 1 der Arbeitshilfe) und der landkreisspezifischen Liste Teil der vorgesehenen Arbeitshilfe werden.

Die PSM-Übersichtsliste gliedert sich dabei in zwei Teillisten:

- Eine „Verdachtsstoffliste“ mit häufig im Grund- /Trinkwasser nachweisbaren, aktuellen sowie nicht mehr zugelassenen PSM-Wirkstoffen und Metaboliten; diese Stoffe sind zunächst als untersuchungspflichtig anzusehen,
- eine „Gesamtliste“ mit sämtlichen, in Bayern hauptsächlich eingesetzten Wirkstoffen .

Beide Teillisten enthalten den Wirkstoffnamen, Angaben zur Wirkstoffart und - als Ergebnis o.g. Überprüfungen - Hinweise zur Analytik, zur Notwendigkeit der Untersuchung bzw. zu Untersuchungseinschränkungen (beispielsweise bei PSM, die nur auf Gleisanlagen der Bahn eingesetzt wurden).

Diese Arbeitshilfe soll dem WVU ermöglichen, ein anlagenbezogenes PSM-Untersuchungsprogramm zu erstellen. Der Wasserversorger muss über die zunächst als verpflichtend ausgewiesenen Untersuchungen hinaus die im Einzugsgebiet der Wassergewinnungsanlage aufgrund der angebauten Kulturen eingesetzten PSM berücksichtigen. Hierbei ist eine mehrjährige Betrachtung erforderlich. Er kann das Untersuchungsprogramm einschränken, falls

- betreffende Kulturen nicht angebaut werden bzw. angebaut worden sind,
- ein Wirkstoff über mehrere Jahre nicht nachgewiesen wurde,
- die Untersuchung entsprechend den Hinweisen der Übersichtsliste nicht zumutbar ist, oder
- aufgrund hydrologischer / hydrogeologischer Besonderheiten eine Untersuchung nachweislich entfallen kann (z.B. bei entsprechend hohem Alter des Grundwassers).

Letztlich ist vorgesehen, dass das WVU das erstellte PSM-Untersuchungsprogramm dem zuständigen Gesundheitsamt zur Zustimmung vorlegt. Inwieweit die geschilderte Vorgehensweise in der Praxis umsetzbar ist und ob die PSM-Untersuchungen auch für kleine und kleinste Wasserversorgungsanlagen finanzierbar sein werden, wird derzeit in 2 ausgewählten Landkreisen unter Beteiligung von Wasserversorgern unterschiedlicher Größe getestet.

Autor

Dr. Ludwig Friedmann
Bayerisches Landesamt für Umwelt
Hans-Högn-Straße 12
95030 Hof/Saale

19 Bewertung und offene Fragen für den Grund- und Trinkwasserschutz in Bayern

MR Dipl.-Ing. Michael Haug,
Bayerisches Staatsministerium für Umwelt und Gesundheit

Im Jahr 2006 wurden in Baden-Württemberg und Bayern bis dato nicht beachtete PSM-Metaboliten erstmals von der Wasserwirtschaft und den Gesundheitsbehörden in Trinkwässern, Rohwässern und im Grundwasser nachgewiesen: Desphenylchloridazon (nichttoxisches Abbauprodukt des Rübenerbizids Chloridazon) und Dimethylsulfamid (bei der Trinkwasseraufbereitung mittels Ozonierung potenziell problematisches Abbauprodukt des Fungizides Tolyfluanid) wurden verbreitet auch in Konzentrationen weit über 1 µg/L gefunden. 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:

- Bis zu welchen Stoffkonzentrationen sind „nrM“ im Grundwasser und im Trinkwasser tolerierbar?
- Wie erreicht man einen Überblick und ein repräsentatives Monitoring zu allen möglicherweise im Grund- und Trinkwasser nachweisbaren „nrM“?
- Welche Maßnahmen zur Vorsorge gegen weitere Belastungen durch „nrM“ sind zu fordern?

Welche Stoffkonzentrationen sind tolerierbar?

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 [1]. Laut EU-Kommission entspricht diese Bewertung auch der EG-Trinkwasserrichtlinie sowie den Vorgaben der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) und der neuen Grundwasserrichtlinie (GWRL) der EU. Denn der Trinkwassergrenzwert 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 Trinkwasserverordnung (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 [2] hat nun für „nrM“ im Trinkwasser „Gesundheitliche Orientierungswerte“ (GOW) in Höhe von 1 bzw. 3 µg/L vorgeschlagen, sofern keine einzelstoffbezogene Bewertung erfolgt. Diese Größenordnung kann auch für Grundwasser ein wesentlich akzeptableres Niveau im Sinne des Besorgnisgrundsatzes nach deutschem Wasserrecht und einer tolerierbaren, nur „geringfügigen“ Verunreinigung darstellen. 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.

Wie erreicht man ein repräsentatives Monitoring?

Das BVL hat inzwischen mehrere Listen von Wirkstoffen und Metaboliten vorgelegt, bei denen auf Grund bekannter Informationen (insbesondere Lysimeter-Ergebnisse) mit nennenswerten Funden im Grundwasser gerechnet werden kann, gestaffelt nach prognostiziertem Belastungsniveau. Die Listen können insofern als Anhaltspunkt für die Prioritätensetzung bei einem Monitoring durch die Länder

dienen. 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 es notwendig, dass mögliche Metaboliten im Rahmen des Zulassungsverfahrens noch eingehender geprüft, ihr denkbare Verhalten bei typischen Trinkwasseraufbereitungsverfahren berücksichtigt, die Analysenmethoden durch die Zulassungsinhaber verpflichtend offengelegt und Referenzsubstanzen bereitgestellt 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 für PSM-Untersuchungen durch Behörden und Wasserversorger 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 sollte künftig auch als Erkenntnisquelle für ein solches PSM-Monitoring herangezogen werden können, damit ein effizienteres, zielgerichtetes und bezahlbares Vorgehen im Interesse des Gewässer- und Gesundheitsschutzes möglich wird.

Welche Vorsorgemaßnahmen sind zu fordern?

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 GWRL 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 flächendeckend rechtsverbindlich gültige Höchstkonzentrationen im Grundwasser auch für „nrM“ festzusetzen und deren Einhaltung durch den ungeteilten Grundwasserschutz zu gewährleisten. Konkret wird hierzu vorgeschlagen, in der künftigen Grundwasserverordnung des Bundes zur Umsetzung der WRRL und GWRL der EU angemessene, bundesweit gültige „Schwellenwerte“ für „nrM“ einzuführen, die mit den GOW der UBA-Empfehlung für das Trinkwasser korrespondieren. Im Hinblick auf eine solche nationale Qualitätsnorm für den Zustand des Grundwassers müssten dann bei den Zulassungen für PSM die Konsequenzen gezogen und die Zulassungskriterien hinsichtlich der „nrM“ generell verschärft werden.

Angesichts der Vielzahl von Befunden, bei denen die Konzentrationen von „nrM“ die GOW des UBA überschreiten, das Wasser also nicht dauerhaft als Trinkwasser genutzt werden könnte, ist die Anwendung des Instruments „Schwellenwert“ im Sinne der GWRL auf jeden Fall begründet, ja sogar geboten. Denn zur Festlegung von Schwellenwerten führt die GWRL u.a. ausdrücklich folgende Ge-

sichtspunkte an: Die Mitgliedstaaten legen Schwellenwerte für Schadstoffe „..... und Verschmutzungsindikatoren“ fest. Die Unterschreitung der Schwellenwerte soll u.a. die Bestätigung ermöglichen, dass keine „Beeinträchtigungen der tatsächlichen oder potenziellen legitimen Nutzungen des Grundwassers“ zu befürchten sind, „ die Brauchbarkeit des Grundwasserkörpers für die Verwendung durch den Menschen nicht signifikant beeinträchtigt worden ist“ und die Anforderungen des Art. 7 Abs. 3 WRRL erfüllt sind, d.h. der erforderliche Aufwand für die Aufbereitung von Trinkwasser minimiert ist und keine „Gefahr für die Qualität des Wassers, das für den menschlichen Gebrauch bestimmt ist“, besteht (Art. 3 Nr. 1 mit Verweis auf Anhang II Teil A sowie Art. 4 Abs. 2 Buchstabe c Ziffern iii und iv mit Verweis auf Anhang III Nr. 4 Buchstabe e GWRL; Art. 7 Abs. 3 WRRL).

Nach Festlegung solcher Schwellenwerte im Sinne der GWRL erübrigt sich der Gedanke, etwa nur aus Vorsorgegründen eine pauschale Grenzwertregelung für „nrM“ in die TrinkwV einzuführen. Zur Reaktion auf die bereits eingetretenen Belastungen könnte wohl die UBA-Empfehlung genügen. Ein Grenzwert anstelle der GOW würde dagegen in vielen Einzelfällen bei ggf. vorliegenden „Grenzwertüberschreitungen“ zu unnötigem Vollzugsaufwand und Handlungszwang führen. Die Bewertung für „alte“ Belastungen durch „nrM“ sollte stoffbezogen erfolgen können. Ein 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 – zumindest bei Einhaltung der GOW der UBA-Empfehlung. 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 Landbewirtschaftung.

Fazit

Der Bund ist weiterhin gefordert, eine Harmonisierung der Anforderungen bei der PSM-Zulassung mit dem trinkwasserrechtlichen Minimierungsgebot zu gestalten und dabei unbedingt das Primat des flächendeckend einheitlichen Grundwasserschutzes gegenüber diffusen Stoffeinträgen beizubehalten. Eine mögliche Lösungs-Option ist die Festlegung von Schwellenwerten für „nrM“ im Sinne der GWRL. Nur eine solche klare und rechtsverbindliche Regelung für den Zustand des Grundwassers insgesamt wird ihre Wirkung im Sinne umfassender Vorsorge mit Augenmaß entfalten können. Auf dieser Basis müssen dann PSM-Zulassungen in Deutschland überprüft und ggf. auch Anpassungen beim EU-Recht für die PSM-Zulassung eingefordert werden.

Literaturangaben

[1] EU Guidance Document “on the Assessment of the Relevance of Metabolites in Groundwater of Substances Regulated under Council Directive 91/414/EEC” vom 25.02.2003 (SANCO/221/2000 -rev. 10- final)

[2] „Trinkwasserhygienische Bewertung stoffrechtlich nicht relevanter Metaboliten von Wirkstoffen aus Pflanzenschutzmitteln im Trinkwasser“. Empfehlung des Umweltbundesamtes vom 04.04.2008 nach Anhörung der Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit. Bundesgesundheitsblatt 51: S. 797 - 801 (2008)

Autor

MR Dipl.-Ing. Michael Haug
Bayerisches Staatsministerium für Umwelt und Gesundheit
Referat 58 Grundwasserschutz und Wasserversorgung
Rosenkavalierplatz 2
81925 München