

Kai Dexheimer, Nadine Aversch und Hilger Schmedding

Mikroschadstoffe im Grundwasser

Die Wasserversorger müssen das Roh- und Trinkwasser regelmäßig auf mikrobiologische, physikalische und anorganische Parameter untersuchen. Zur Ermittlung potenzieller Risiken kann es notwendig werden, zusätzlich auch auf komplizierte organische Mikroschadstoffe untersuchen zu lassen.

1. Aktiver Gewässerschutz

In den letzten Jahren kommt im Zusammenhang mit der Sicherung der Trinkwasserversorgung verstärkt die Diskussion um neue Belastungen und somit weitere Untersuchungsparameter in der Analytik von Wasserproben auf. So fordern zum Beispiel der DVGW und seine Partnerverbände DWA und Wasserchemische Gesellschaft die Politik, Hersteller, Anwender und Verbraucher auf, sich für eine Vermeidung oder zumindest für eine reduzierte Verwendung von anthropogenen Spurenstoffen einzusetzen. Auf Grund des zunehmenden Eintrages von Stoffen wie Medikamenten, Zusatzstoffen in Lebensmitteln und Industrieprodukten, Kosmetika und Pestiziden kommt es verstärkt zu Belastungen der Gewässer, die auch als Ressourcen für die Trinkwassergewinnung genutzt werden. Durch eine Veränderung des Verbraucherverhaltens, begleitet von gesetzlichen Regelungen im Bereich der Produktion, muss zukünftig ein wirksamerer Beitrag zum Gewässerschutz gewährleistet werden. Hierdurch muss sichergestellt werden, dass auch zukünftig Trinkwasser mit möglichst naturnahen Aufbereitungsverfahren gewonnen werden kann.

Das Thema „vorsorgender Grundwasserschutz“ ist ein zentrales Element der EU Wasserrahmenrichtlinie (EU-WRRL), da der gute chemische Zustand und die Umkehr von signifikanten Belastungstrends als verbindliche Umweltziele definiert wurden, deren Erreichung möglichst bis zum Jahre 2015 vollzogen werden sollen. Gemäß den Ergebnissen des Workshop „LAWA-EUF Bonn III“ vom April 2004 zeigte die erste Bestandsaufnahme in allen Bundesländern jedoch, dass ein erheblicher Anteil der Grundwasserkörper mit der Einschätzung „Zielerreichung unklar bzw. unwahrschein-

lich“ eingestuft werden musste [1]. Als Begründung wird die vielfältige Belastungssituation, besonders in landwirtschaftlich intensiv genutzten Gebieten, angeführt. Diese Belastungssituationen können zum einen nicht kurzfristig, sondern nur durch neue Bewirtschaftungsstrategien verändert werden. Zum anderen ist es durch die meist langen Fließzeiten im Grundwasserleiter nicht möglich, schnelle und signifikante Verbesserungen zu erreichen.

Da als Maßnahmen für diese Grundwasserkörper eine besondere Beobachtung im Rahmen eines Monitorings und eine Verifizierung der Ersteinschätzung empfohlen wird, kommt der Erarbeitung von anlassbezogenen Monitoringkonzepten und nachhaltigen Schutzstrategien eine besondere Bedeutung zu. Abgerundet wird dieser Ansatz durch eine zertifizierte Grundwasserprobenahme nach DIN 38402 und eine zertifizierte Analytik, die die jeweils aktuelle Situation dokumentiert und somit eine Kontrolle und ggf. Anpassung der durchgeführten Maßnahmen ermöglicht.

Mit Hilfe von diesen flexiblen, integrierten Monitoringkonzepten kann mittelfristig eine positive Veränderung in dem Eintragsverhalten und somit eine Verbesserung der Belastungssituation im Grundwasserleiter erreicht werden.

Im Folgenden werden die derzeit wichtigsten Gruppen der Mikroschadstoffe und Projekterfahrungen zum Auftreten dieser Substanzen im Grundwasserleiter erläutert.

2. Pflanzenschutzmittel

Die wichtigste und auch größte Gruppe der organischen Mikroschadstoffe sind die Rückstände von Pflanzenschutzmitteln (PSM) sowie deren Metaboliten. In Deutschland sind derzeit über 1000 PSM-Produkte mit ca. 250 Wirkstoffen zugelassen. Sie werden zu unterschiedlichen Zeiten während der Vegetationsperiode und bei unterschiedlichen Anbaufrüchten eingesetzt, wodurch sich ihre Konzentration im Grund- bzw. Rohwasser im Laufe des Jahres ändern kann (Bild 1). Manche von ihnen, z. B. Chlorpestizide wie das Insektizid Lindan oder Unkrautvernichtungsmittel wie Bromacil, können über das ganze Jahr mit einer nur gering schwankenden Konzentration nachgewiesen werden. Auch Pestizide wie das seit 1991 verbotene Atrazin und dessen Abbauprodukte werden immer noch regelmäßig detektiert. Bei anderen spiegelt sich der stark saisonal abhängige Einsatz auch in der Wasseranalytik wider.



Bild 1:
Pestizid-Eintrag in der
Landwirtschaft

3. Pflanzenschutzmittel Metaboliten

In letzter Zeit rücken neben den eigentlichen Wirkstoffen von PSM speziell deren Abbau- und Reaktionsprodukte (Metaboliten) weiter in den Fokus von Wasserversorgungsunternehmen und Überwachungsbehörden. Seit mehreren Jahren werden Metaboliten wie Desethylatrazin oder Desethylterbutylazin in Monitoringprogrammen routinemäßig untersucht, da diese, wie die Ausgangswirkstoffe Atrazin und Terbutylazin, analytisch mit der gleichen Methode erfassbar sind. Diesen Metaboliten wurde entweder ein pestizides oder ein ökotoxikologisches oder ein humantoxikologisches Restwirkungspotential nachgewiesen. Daher wurden sie als „relevante Metaboliten“ eingestuft und unterliegen ebenfalls, wie die PSM selber, dem Grenzwert der Trinkwasserverordnung von 0,1 µg/l.

3.1 Nicht relevante PSM-Metaboliten

Ende 2006 wurde in Bayern und Baden-Württemberg der zu dem Zeitpunkt noch nicht eingestufte Metabolit Chloridazon-Desphenyl, Abbauprodukt des Rübenerbizides Chloridazon, mit teilweise Konzentrationen über 0,1 µg/l nachgewiesen. Dies führte zu einer weiteren Vertiefung der Diskussion um die Pestizid-Metaboliten.

Durch Lysimeterversuche des Bundesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL), der für die Zulassung von Pflanzenschutzmittel zustän-

digen Behörde, konnten in der jüngsten Vergangenheit immer neue Erkenntnisse zur Relevanz von Metaboliten gewonnen werden. Diese vom BVL und Umweltbundesamt (UBA) laufend aktualisierte Liste beinhaltet Metaboliten von Wirkstoffen, die in den Lysimeterstudien in Konzentrationen über 1 µg/l aufgetreten sind (Tabelle 1). Die aufgeführten Stoffe werden als „nicht relevante Metaboliten“ (nrM) eingestuft. Sie sind nachweislich nicht genotoxisch oder keimzellschädigend.

In Abstimmung mit der Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit veröffentlichte das UBA im April 2008 eine Empfehlung zur Bewertung „nicht relevanter Metaboliten“ [2]. Diese beinhaltet dauerhaft hinnehmbare „Gesundheitliche Orientierungswerte (GOW's)“, die sich je nach toxikologischer Datengrundlage entweder auf 1 µg/l oder 3 µg/l pro nicht relevanter Metabolit belaufen, sowie einen nur vorübergehend hinnehmbaren „Vorsorgemaßnahmewert (VMW)“ von 10 µg/l. Ergänzend empfiehlt das UBA weitreichende freiwillige Kooperationen zwischen Wasserversorgern, Landwirtschaft, Herstellern von Pflanzenschutzmitteln und Überwachungsbehörden, um einen besseren Konsens zur Gesamtproblematik zu entwickeln.

In Deutschland zeigen sich, je nach Wirkungsbereich und Anbaukultur, regionale Unterschiede beim Nachweis von PSM-Metaboliten im Grundwasser. Für Desphenyl-Chloridazon und Methyl-Desphenyl-Chlo-

ridazon, sowie für N,N-Dimethylsulfamid (DMS), Abbauprodukt des Fungizides Tolyfluanid, gibt es in Bayern [3] und Baden-Württemberg [4] vermehrt Nachweise über 0,1 µg/l. In Nordwestdeutschland zeigen eigene Untersuchungen, dass eher die Metaboliten der Wirkstoffe S-Metolachlor und Metazachlor in erhöhten Konzentrationen, zum großen Teil über 0,1 µg/l, nachgewiesen werden (Bild 2). Diese Wirkstoffe werden meistens in Mais- und Rapskulturen eingesetzt, den Hauptanbauprodukten in der Region. So tritt in über 80 % der Proben Metolachlor-ESA auf, wobei der eigentliche PSM-Wirkstoff nicht mehr nachzuweisen war. Weitere positive Befunde gibt es zwar auch bei den Metaboliten der PSM-Wirkstoffe Chloridazon, Dimethenamid und Tolyfluanid, jedoch in einem deutlich niedrigeren Belastungsniveau. Auf Grund einiger dieser Funde wurden Wasserversorger der Region Münsterland im Herbst 2009 durch die Überwachungsbehörden informiert und vorsorglich aufgefordert, ihre Trinkwasserbrunnen entsprechend untersuchen zu lassen.

Am Beispiel des Fungizides Tolyfluanid lässt sich eindrucksvoll die vielfältige Wirkungskette von Abbau- und Reaktionsvorgängen aufzeigen. Obwohl der Metabolit N,N-Dimethylsulfamid als toxisch unbedenklich eingestuft wird, kann daraus bei der Wasseraufbereitung mit Ozon das kanzerogene Produkt N-Nitrosodimethylamin (NDMA) entstehen (Bild 3). Nachdem dieser Aspekt bekannt wurde, verfügte das BVL das Ruhen der Zulassung aller Pflanzenschutzmittel mit dem Wirkstoff Tolyfluanid.

Tab. 1 | Auswahl an PSM Wirkstoffen und deren Metaboliten die in Lysimeterversuchen in Konzentrationen bis 10µg/l aufgetreten sind

PSM	Metabolit	Anbaukultur
Chloridazon	Desphenyl-Chloridazon Methyl-Desphenyl-Chloridazon	Zuckerrüben
Chlorthalonil	Chlorthalonil-M12 Chlorthalonil-M06	Kartoffeln, Getreide
Dimethachlor	Dimethachlor-ESA Dimethachlor-OA	Raps
Dimethenamid-P	Dimethenamid-ESA Dimethenamid-OA	Mais
Metalaxyl-M	CGA 62826 CGA 108906	Weinreben, Hopfen, Gemüse
Metazachlor	Metazachlor-ESA Metazachlor-OA	Raps
S-Metolachlor	Metolachlor-ESA Metolachlor-OA	Mais
Quinmerac	BH 518-2	Zuckerrüben
Tolyfluanid	N,N-Dimethylsulfamid (DMS)	Weinreben, Obst, Hopfen
Tritosulfuron	BH 635-4	Getreide

4. Arzneimittelrückstände

Zu den anspruchvollsten Aufgaben in der Umweltanalytik gehört der Nachweis von Arzneimittelrückständen (AMR), da diese Stoffe die höchste Polarität von allen organischen Mikro Schadstoffen aufweisen und die erforderlichen Bestimmungsgrenzen, auf Grund der Wirkung schon im tiefem Spurenbereich, sehr niedrig sein müssen. Viele der in großen Mengen verschriebenen Humanarzneistoffe werden seit Beginn der 1990er-Jahre regelmäßig in Abwässern, in Oberflächengewässern und teilweise auch im Uferfiltrat nachgewiesen. Nach Literaturangaben und aus eigener Erfahrung gehören zu den am meisten nachgewiesenen Arzneimittelrückständen das Antiepileptikum Carbamazepin und das Schmerzmittel Diclofenac.

Im Rahmen von Monitoringprogrammen zur Überwachung der Grundwasserqualität im Umfeld von Fließgewässern zeigen sich bei gewässernahen Grundwassermessstellen Belastungen, die aber nach bisherigen Erkenntnissen mit Zunahme der Entfernung zum Oberflächengewässer abnehmen bzw. verschwinden.

Deutlich positive Befunde von Carbamazepin, die im Uferfiltrat in einer Entfernung von ca. 150 m zum Gewässer nachgewiesen wurden, konnten bereits nach einer Passage von weiteren ca. 200 m nicht mehr detektiert werden. Zusätzlich unterliegen die bisherigen Nachweise auch jahreszeitlichen Schwankungen.

Die Grundwasserleiter ohne Uferfiltrateinfluss und die tiefen, durch Grundwasserhemmer geschützten Leiter (tiefere Grundwasserstockwerke) sind bis zum heutigen Tag in der Regel unbelastet. Hieraus ist zu erkennen, dass vor allem die Untergrundpassage, in Abhängigkeit von den hydrogeologischen Bedingungen und dem damit einhergehenden Abbau- oder Bindungspotenzial, eine effektive Barriere für Spurenstoffe darstellt. Auch hierin bestätigt sich der in der Trinkwasserwirtschaft praktizierte Multibarrieren-Ansatz und die Bedeutung des vorsorgenden Grundwasserschutzes.

Veterinärarzneistoffe stellen hauptsächlich als Inhaltsstoffe von Wirtschaftsdüngern ein Problem für Böden und somit zum Teil auch im Grundwasser dar. In

Deutschland wurden im Jahr 2003 ca. 630 t Tierarzneimittelwirkstoffe eingesetzt, hauptsächlich Antibiotika gegen Infektionskrankheiten in der Schweine- und Geflügelhaltung [5]. Gemäß LANUV NRW [6] besteht sowohl im Hinblick auf das Umweltverhalten wie auch auf die Umweltwirkungen bei der Mehrzahl der eingesetzten Arzneimittel Forschungsbedarf.

Ein Forschungsprojekt des Bayrischen Landesamtes für Umwelt zum Austrag von Tierarzneimitteln in Wirtschaftsdüngern in Sickerwasser, Grundwasser und oberirdische Gewässer [7] zeigt, dass vorrangig unbearbeitete Gründlandböden durch ihre ausgeprägten Großsporen ein hohes Verfrachtungspotenzial der Veterinärarzneistoffe ins Grundwasser darstellen. Durch die geringe Halbwertszeit der Wirkstoffe (zwischen wenigen Tagen und einigen Monaten) könnte allerdings eine erweiterte Gülle-Lagerungsdauer von sechs bis neun Monaten zu einer weitreichenden Reduktion der Wirkstoffe führen.

Eine Drainierung der landwirtschaftlichen Flächen schützt unter Umständen den darunterliegenden Grundwasserleiter, fördert aber den lateralen Austrag in Oberflächengewässer und stellt somit nur eine Verlagerung des Problems dar.

Da Arzneistoffe zu den verschiedensten Gruppen organischer Substanzen gehören, können auch sie in der Umwelt Metaboliten bilden, hierzu wurden jedoch erst wenige Studien durchgeführt.

5. Iodierte Röntgenkontrastmittel

Zu den chemisch stabilsten Stoffen in der Medizin gehören die iodierten Röntgenkontrastmittel (RKM). Diese Stoffe sind nicht toxisch, sie sollen für den Menschen neutral sein, aber über die Langzeit-Auswirkungen gibt es noch keine genauen Erkenntnisse. Eigene Erfahrung und wenige publizierte Studien zeigen, dass für zahlreiche RKM die Nachweise aus Kläranlagenabläufen häufig deutlich über 1 µg/l und bei Iopromid und Iopamidol manchmal sogar deutlich über 10 µg/l liegen. Obwohl die Konzentrationen von der Kläranlage über die Oberflächengewässer hin zum Grund- und Trinkwasser stetig abnehmen, fällt die Kontinuität in den Nachweisen auf. Die am häufigsten nachgewiesenen RKM im Trinkwasser sind Amidotrizoessäure und Iopamidol. Auf Grund ihres konservativen Abbauverhaltens konnte Amidotrizoessäure auch noch nach einer Untergrundpassage von ca. 2 km Entfernung vom Gewässer nachgewiesen werden.

Da RKM sehr stabil sind, ist die Bildung von Metaboliten in relevanten Mengen und auf natürliche Weise unbedeutend, obwohl auch Sie durch chemische Behandlung des Wassers metabolieren können. Die TrinkwV sieht für Arzneimittelrückstände und Röntgenkontrastmittel keine Grenzwerte vor. Der gesundheitliche Orientierungswert für Carbamazepin und Diclofenac beträgt dem Umweltbundesamt zufolge pro Ein-

Bild 2 | Positivbefunde von PSM-Metaboliten in 19 nordwestdeutschen Grundwässern



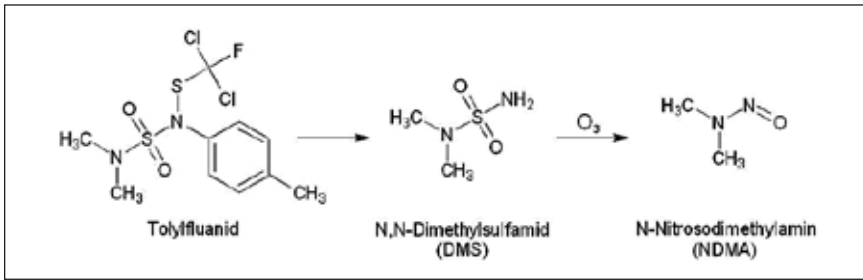


Bild 3: Metabolisierung von Tolyfluorid

Bild 4:
Industrieabwässer

zelstoff im Trinkwasser 0,3 µg/l; für Ibuprofen und RKM, wie die Amidotrizoesäure, wurde der Wert je Stoff auf 1,0 µg/l festgelegt.

6. Perfluorierte Chemikalien

Perfluorierte Chemikalien (PFC) werden nicht nur in Klärschlamm und Abwässern sondern auch in Oberflächen-, Roh- und Trinkwasser nachgewiesen, mit in dieser Reihenfolge abnehmenden Konzentrationen. PFOA (Perfluoroktansäure) und PFOS (Perfluoroktansulfonsäure) gelten länderübergreifend als Leit- oder Indikatortsubstanzen. Metabolitenbildungen sind bei PFC wenig wahrscheinlich, da auch sie chemisch sehr stabil sind. Das UBA nennt für PFC im Trinkwasser einen Vorsorgewert von 0,1 µg/l.

7. Weitere Mikroschadstoffe

Es gibt viele weitere Substanzen, die besonders für Kläranlagenabläufe, Grund- und Oberflächenwasser relevant sind. Im Zuge der Tochterrichtlinie 2008/105/EG der EU-WRRL wurden für Direkteinleiter in Oberflächengewässer konkrete Umweltqualitätsnormen festgesetzt (Bild 4). Gemäß Artikel 5 dieser Richtlinie sollen im Rahmen einer Bestandsaufnahme die Verschmutzungsur-

sachen für alle Flussgebietseinheiten ermittelt werden. Diese muss bis Ende 2010 erfolgt sein, da der Bund die Ergebnisse bis zu diesem Zeitpunkt bei der EU vorgelegt haben muss. Dieser Ist-Zustand zu punktuellen Eintragsquellen von prioritären Stoffen in Oberflächengewässer soll überprüfen, ob die Ziele der EU WRRL zur Reduzierung dieser Stoffe, sowie eine schrittweise Einstellung erreicht werden können.

Aus Sicht der Trinkwasserversorgung wird der Umfang der Stoffliste allerdings kritisch gesehen, da potenziell problematische Stoffe wie Arzneimittelrückstände, Röntgenkontrastmittel oder Benzinzusatzstoffe (MTBE, ETBE) nicht inbegriffen sind.

Unter den in der Richtlinie aufgelisteten prioritären bzw. prioritär gefährlichen Stoffen befinden sich z. B.:

- Octylphenole/Nonylphenole,
 - polybromierte Diphenylether (Flamm- schutzmittel),
 - Phthalate, Chlorparaffine (Weichma- cher),
 - Organozinn-Verbindungen,
 - Polycyclische aromatische Kohlenwasser- stoffe (PAK),
 - Komplexbildner (z. B. EDTA, Benzotriazol)
- Alle erwähnten Stoffe werden nach entsprechender Vorbereitung der Probe entweder gaschromatographisch oder flüssig- chromatographisch bestimmt.

Unter dem Aspekt einer dauerhaften Sicherstellung der Trinkwassergewinnung

und mit Blick auf die EU-WRRL gewinnen die Mikroschadstoffe immer mehr an Bedeutung. Auch im Hinblick auf die neue europäische Grundwasserrichtlinie werden diese Substanzen im Fokus von Öffentlichkeit und Wasserversorgern bleiben.

Es ist zu erwarten, dass es in Zukunft immer wieder neue Verbindungen geben wird, die der besonderen Aufmerksamkeit bedürfen, sodass von Laboratorien hohe Flexibilität und eine zeitnahe Entwicklung neuer Untersuchungsmethoden gefordert wird.

Autoren

Dipl. Landschaftsökologe

Kai Dexheimer

Dipl.-Ing. Chemie Nadine Aversch

WESSLING Laboratorien GmbH

Umweltanalytik

Oststraße 6, 48341 Altenberge

Tel.: 0 25 05 / 89 - 153 / - 152

Fax: 0 25 05 / 89 - 119

E-Mail: kai.dexheimer@wessling.de

nadine.aversch@wessling.de

Dipl.-Geol. Hilger Schmedding

WESSLING Beratende Ingenieure GmbH

Oststraße 7, 48341 Altenberge

Tel.: 0 25 05 / 89 - 262

Fax: 0 25 05 / 89 - 279

E-Mail: hilger.schmedding@wessling.de

Internet: www.wessling.de

Literatur

- [1] Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA), Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, Workshop LAWA-EUF Bonn III: Bestandsaufnahme nach WRRL: Vorgehensweise und Ergebnisse, 26. und 27. April 2004
- [2] Trinkwasserhygienische Bewertung stoffrechtlich nicht relevanter Metaboliten von Wirkstoffen aus Pflanzenschutzmitteln im Trinkwasser, Bundesgesundheitsblatt 51, 2007, 797-801, 2008
- [3] M. GIERIG; Ergebnisse der Untersuchungen von PSM-Metaboliten in Grund und Oberflächenwasser Bayerns, Fachtagung des Bayerischen Landesamtes für Umwelt, 18./19.11.2008
- [4] Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg: Grundwasserüberwachungsprogramm-Ergebnisse der Be- probung 2007, Reihe Grundwasserschutz Nr. 36, Karlsruhe, 2008
- [5] UBA-Texte 29/05, ISSN 0722-186X, Umweltbun- desamt, Berlin, 2005
- [6] Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, Eintrag von Ar- zneimitteln und deren Verhalten und Verbleib in der Umwelt
- [7] www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/fachinfor- mationen/tierarzneimittel_im_sickerwasser/ doc/abschlussbericht.pdf