



LAWA

Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser

Mikroschadstoffe in Gewässern

Beschlossen auf der 151. LAWA-VV am 17./18. März 2016 in Stuttgart

Stand Januar 2016

Ständiger Ausschuss „Oberirdische Gewässer und Küstengewässer“ (LAWA-AO)

Bund/Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA)

Ständiger Ausschuss „Oberirdische Gewässer und Küstengewässer“ (LAWA-AO)
unter Beteiligung des LAWA-AG und BLAK Abwasser

Obmann: Herr Prof. Dr. Martin Socher,
Sächsisches Staatsministerium für Umwelt und Landwirtschaft

Bearbeitet im Auftrag des LAWA-AO von

Dr. Friederike Vietoris (Leitung)	Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen
Mathias Eberle	Niedersächsisches Ministerium für Umwelt, Energie und Klimaschutz
Thomas Jung	Ministeriums für Umwelt, Landwirtschaft, Ernährung, Weinbau und Forsten Rheinland-Pfalz
Markus Lehmann	Landesanstalt für Umwelt, Naturschutz und Messungen Baden-Württemberg
Dr. Viktor Mertsch	Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Na- tur- und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen
Dr. Volker Mohaupt	Umweltbundesamt
Dr. Arnold Quadflieg	LAWA-AG Obmann Hessisches Ministerium für Umwelt, ländlichen Raum und Verbraucherschutz
Matthias Rehfeld-Klein	Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umwelt Berlin
Dr. Kerstin Röske	Sächsisches Staatsministerium für Umweltschutz und Landwirtschaft
Dr. Manfred Sengl	Bayerisches Landesamt für Umwelt
Prof. Dr. Thomas Ternes	Bundesanstalt für Gewässerkunde
Dr. Rüdiger Wolter	Umweltbundesamt

LAWA-AO Geschäftsstelle
Ministerium für Landwirtschaft und Umwelt
des Landes Sachsen-Anhalt
Leipziger Straße 58
39112 Magdeburg

Magdeburg, Januar 2016

Vorwort

Die Umweltminister haben das Thema „Mikroschadstoffe“ unter anderem auf der 81. Umweltministerkonferenz beraten und die Länder und den Bund um aktuelle Informationen zur bundesweiten Einschätzung der Bedeutung von Mikroschadstoffen gebeten.

Die Ständigen Ausschüsse „Oberirdische Gewässer und Küstengewässer“ (LAWA-AO), „Grundwasser und Wasserversorgung“ (LAWA-AG), der BLAK Abwasser und die FGG Rhein wurden daher von der 147. LAWA-Vollversammlung am 27./28.03.2014 gebeten, unter Federführung des LAWA-AO den von der 81. Umweltministerkonferenz zu Mikroschadstoffen geforderten Bericht unter Einbeziehung vorhandener Daten und vorliegender Auswertungen des Bundes, der Länder und Flussgebiete zu erstellen. In Ergänzung bittet die LAWA mit Umlaufbeschluss 05/2014 die beiden Ständigen Ausschüsse des LAWA-AO und LAWA-AG gemeinsam unter Federführung des LAWA-AO zu prüfen, ob und inwieweit ein bundesweites Untersuchungsprogramm auf Human- und Tierarzneimittel in Oberflächengewässern und im Grundwasser sinnvoll ist.

Die Ergebnisse beider Aufträge waren bis zur 150. LAWA Vollversammlung im Herbst 2015 vorzulegen.

Vor diesem Hintergrund wurde die LAWA Kleingruppe „Mikroschadstoffe in Gewässern“ gebildet. Die Mitglieder/innen wurden über den LAWA AO, den LAWA AG und den BLAK Abwasser benannt.

Im Rahmen des Arbeitsauftrags sollten folgende Fragen der Umweltministerkonferenz beantwortet werden:

1. Informationen zur Einschätzung der Bedeutung von Mikroschadstoffen, insbesondere der in der OGewV nicht geregelten Schadstoffe,
2. Darstellung der Belastungssituation in Gewässern
3. Ob und inwieweit ist ein bundesweites Untersuchungsprogramm auf Human- und Tierarzneimittel in Oberflächengewässern und im Grundwasser sinnvoll?

Für die Beantwortung der o.g. Fragen der Umweltministerkonferenz und der LAWA Vollversammlung wurden der aktuelle Kenntnisstand exemplarisch anhand von Beispielsubstanzen/-gruppen zusammengefasst und bestehende Kenntnislücken aufgezeigt. Dies ist bis zum Herbst 2015 für die beiden Stoffgruppen „Human- und Tierarzneimittel“ bzw. „Haushalts- und Industriechemikalien“ erfolgt. Nun erfolgt die Vorlage des Gesamtberichtes inklusive des Kapitels für die Stoffgruppe „Biozide und Pflanzenschutzmittel“.

Zu 1. Einschätzung der Bedeutung von Mikroschadstoffen

„Mikroschadstoffe“ sind seit mehr als zehn Jahren national und international Gegenstand fachlicher und umweltpolitischer Debatten sowie der Forschung. Darüber hinaus wird das Thema auch zunehmend in der Öffentlichkeit wahrgenommen. Als Synonyme für „Mikroschadstoffe“ werden auch die Begriffe „Mikroverunreinigungen“ oder „Spurenstoffe“ verwendet.

Die Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR) beschreibt die Thematik „Mikroverunreinigungen“ in ihrer „Strategie Mikroverunreinigungen“ wie folgt: „Dabei handelt es sich um Stoffe, die in sehr geringen Konzentrationen in unseren Gewässern vorkommen. Einige dieser Stoffe können bereits in sehr niedrigen Konzentrationen nachteilige Wirkungen auf die aquatischen Ökosysteme haben und / oder die Gewinnung von Trinkwasser aus dem

Rohwasser negativ beeinflussen. Bei diesen Stoffen handelt es sich z.B. um Rückstände von Pflanzenschutzmitteln, Arzneimitteln und Körperpflegeprodukten“ (IKSR 2010).“

1a. Human- und Tierarzneimittel

Humanarzneimittel sind ein unverzichtbarer Bestandteil des heutigen Lebens. In Deutschland werden in der Humanmedizin über 2.300 Arzneimittelwirkstoffe mit geschätzten jährlichen Verbrauchsmengen von mehr als 30.000 Tonnen verkauft. Etwa die Hälfte der Humanarzneimittelwirkstoffe ist nach Information des Umweltbundesamtes als potenziell umweltrelevant einzustufen, weil sie toxisch und nicht leicht abbaubar sind. Der Verbrauch dieser rund 1.200 Humanarzneimittelwirkstoffe mit möglicher Umweltrelevanz lag im Jahr 2012 bei 8.120 t (UBA 2014). In der Tiermedizin sind ca. 600 Wirkstoffe zugelassen, wobei viele Tierarzneimittelwirkstoffe auch in der Humanmedizin verwendet werden. Antibiotika machen den Großteil der abgegebenen Tierarzneimittel aus. Human- und Tierarzneimittelwirkstoffe haben als biologisch aktive Substanzen grundsätzlich ein (öko)toxikologisches Potenzial.

Aktuelle Studien in Deutschland belegen, dass viele Humanarzneimittelwirkstoffe, deren Metabolite (von Mensch oder Tier ausgeschiedene) und Transformationsprodukte (Bildung in Abwasserreinigung, Umwelt, Wasseraufbereitung) in Oberflächengewässern, Grundwässern und Trinkwässern nachweisbar sind.

Arzneimittelwirkstoffe sind aufgrund ihrer vielfach hohen Polarität in der Trinkwasseraufbereitung häufig nur mit erheblichem Aufwand zu entfernen und können daher bis in das Trinkwasser gelangen. Ein erhöhtes Eintragsrisiko besteht dort, wo Oberflächenwasser in Wechselwirkung mit Grundwasser steht oder für die Grundwasseranreicherung genutzt wird, und wo dieses angereicherte Grundwasser bzw. Uferfiltrat als Rohwasser für die Trinkwassergewinnung verwendet wird. Auch in der Abwasserbehandlung ist die Entfernung polarer und biologisch schwer abbaubarer Arzneimittelwirkstoffe nur mit erhöhtem Aufwand zu realisieren.

1b. Haushalts- und Industriechemikalien

Die seitens der Kleingruppe beispielhaft betrachteten Haushalts- und Industriechemikalien sind hinsichtlich der Relevanzbetrachtung grob in zwei Gruppen einzuteilen.

Die Stoffe der ersten Gruppe (das Tensid PFOS aus der Gruppe der Per- / Polyfluorierten Chemikalien (PFC), die Flammschutzmittel Polybromierte Diphenylether (PBDE) und Hexabromcyclododecan (HBCDD)) sind ubiquitär in der Umwelt zu finden, schlecht abbaubar und weisen ein hohes Akkumulationspotenzial auf. Sie sind auf europäischer Ebene durch die Richtlinie 2008/105/EG bzw. Richtlinie 2013/39/EU bereits als prioritäre Stoffe geregelt und mit Umweltqualitätsnormen belegt.

Die zweite Stoffgruppe aus dem Bereich der Haushalts- und Industriechemikalien (das Lösungsmittel Diglyme, der chemische Ausgangsstoff Bisphenol A, die Korrosionsschutzmittel Benzotriazole, weitere Flammschutzmittel wie Phosphorsäureester sowie Duftstoffe) sind meist im Wasserrecht nicht geregelt, werden aber mehr oder weniger regelmäßig in Oberflächengewässern nachgewiesen.

1c. Biozide und Pflanzenschutzmittel

Die Gruppe der Pestizide umfasst Pflanzenschutzmittel und Biozide. Pflanzenschutzmittel werden großflächig und in verhältnismäßig großen Mengen in die Umwelt ausgebracht und sind entsprechend häufig im Grundwasser wie in den Oberflächengewässern nachweisbar. Aber auch Biozide gelangen aufgrund ihres Einsatzspektrums in die Umwelt. Die hier beispielhaft betrachteten Wirkstoffe decken die verschiedenen Anwendungsbereiche ab: Biozide, Fungizide, Herbizide und Insektizide. Von den Pflanzenschutzmitteln sind Herbizide und Fungizide bezüglich der Absatz- und Einsatzmengen besonders relevant.

In die Relevanzbetrachtungen wurden neben den Wirkstoffen auch die Metabolite einbezogen, da diese im Grundwasser wie auch in Oberflächengewässern häufig gefunden werden. Einige Pflanzenschutzmittel sind bereits in der Oberflächengewässerverordnung (2011) geregelt oder werden zum Teil – wie das Biozid Terbutryn - neu in die novellierte Oberflächengewässerverordnung (2016) aufgenommen.

Insbesondere in Gebieten, in denen Uferfiltrat für die Trinkwassergewinnung verwendet wird, ist verstärkt auf die Konzentration von Pestiziden und Metaboliten im Rohwasser zu achten; ggf. sind entsprechende Aufbereitungsschritte bei der Trinkwasseraufbereitung zu implementieren und/ oder Minderungsmaßnahmen bzgl. des Eintrages in Oberflächengewässer zu veranlassen.

Zu 2. Darstellung der Belastungssituation

Einleitend ist anzumerken, dass Monitoringdaten für Oberflächengewässer zu im Wasserrecht nicht geregelten Mikroschadstoffen zwar in vielen Bundesländern vorliegen, diese jedoch aufgrund der unterschiedlichen Fragestellungen mit unterschiedlichen Zielsetzungen erhoben und berichtet wurden. Auf dieser Basis ist derzeit eine deutschlandweite einheitliche Darstellung der Belastungssituation der Oberflächengewässer nicht möglich.

Für die Beantwortung der Fragen der Umweltministerkonferenz erfolgte daher eine Fokussierung auf die beiden größten deutschen Flusseinzugsgebiete Rhein und Elbe. Es erscheint plausibel, diese Erkenntnisse auch auf andere Flussgebiete zu übertragen.

Eine bundesweite einheitliche Darstellung der Belastungssituation für das Grundwasser ist für die beispielhaft betrachteten Arzneimittel sowie Haushalts- und Industriechemikalien ebenfalls derzeit nicht möglich, da für fast alle betrachteten Stoffe flächendeckende Untersuchungen im Grundwasser fehlen.

2a. Human- und Tierarzneimittel

Humanarzneimittelwirkstoffe

Aktuelle Monitoringdaten und Studien in Deutschland belegen, dass viele Humanarzneimittelwirkstoffe, deren Metabolite und Transformationsprodukte in Oberflächengewässern, Grundwässern und Trinkwässern oberhalb von 0,1 µg/l nachweisbar sind. Neben Monitoringuntersuchungen wurden in einigen Bundesländern auch Stoffflussmodellierungen durchgeführt. Mittels dieser Modellierungen konnten für ausgewählte Arzneimittel die Größenordnungen der Konzentrationen und Frachten von Fließgewässern gut abgeschätzt werden.

Während Humanarzneimittelwirkstoffe in abwasserbeeinträchtigten Oberflächengewässern quasi ubiquitär vorgefunden werden, liegt nach derzeitigem Kenntnisstand keine flächenhafte Belastung des Grundwassers vor.

Insbesondere Humanarzneimittelwirkstoffe mit hohen Einsatzmengen und mäßiger bis schlechter biologischer Abbaubarkeit, teilweise auch deren Metabolite und die mikrobiologisch gebildeten Transformationsprodukte, werden ganzjährig und in einwohnerspezifischen Mengen über kommunale Kläranlagen in die aquatische Umwelt eingetragen. Der Eintrag erfolgt in erster Linie über den bestimmungsgemäßen Gebrauch, zu einem geringeren, aber nicht zu vernachlässigenden Teil auch über eine unzulässige Entsorgung von Arzneimittelresten über die Toilette oder den Ausguss. In Einzelfällen können auch produktionsbedingte Einträge bedeutsam sein. Für das Rheineinzugsgebiet und teilweise auch für das Flussgebiet der Elbe liegen entsprechende Daten vor.

Soweit das Grundwasser betroffen ist, werden Humanarzneimittelwirkstoffe ebenfalls vorwiegend über den Abwasserpfad, entweder direkt z.B. durch undichte Kanäle oder

(Klein)Kläranlagen, durch Abwasserverregnung oder indirekt z.B. über Uferfiltrat aus abwasserbeeinflussten Oberflächengewässern eingetragen. Insbesondere, wenn Trinkwasser aus Uferfiltrat gewonnen wird, sind Arzneimittel, Metabolite und Transformationsprodukte im Rohwasser von Trinkwassergewinnungsanlagen nachweisbar und können daher bis ins Trinkwasser gelangen, wenn keine weitergehende Aufbereitung (z.B. Aktivkohlebehandlung) erfolgt. Einige polare Mikroschadstoffe – wie z.B. die Röntgenkontrastmittel – werden auch mit dieser weitergehenden Aufbereitung nur unvollständig entfernt.

Tierarzneimittelwirkstoffe

Tierarzneimittelwirkstoffe können über die Ausbringung von Gülle und Jauche sowie von Gärresten auf landwirtschaftliche Böden und von dort je nach Substanz- und Bodeneigenschaften in das Grundwasser bzw. durch Abschwemmungen oder über Drainagen in die Oberflächengewässer gelangen. Für Tierarzneimittelwirkstoffe liegen derzeit keine umfassenden Erkenntnisse vor. Aufgrund der Eintragspfade und bisheriger Untersuchungen ist allerdings davon auszugehen, dass Tierarzneimittelwirkstoffe nur bei sehr ungünstigen Bedingungen in relevanten Mengen in das oberflächennahe Grundwasser und noch seltener in die Oberflächengewässer gelangen.

Bewertung des Vorkommens

Nur für wenige *Human- bzw. Tierarzneimittelwirkstoffe* liegen ökotoxikologisch abgeleitete Bewertungsmaßstäbe vor. Eine Bewertung der Belastung der Gewässer durch Arzneimittel kann daher nur exemplarisch für ausgewählte Wirkstoffe erfolgen. Wie Gewässeruntersuchungen und durchgeführte Modellierungen zeigen, weist das breit angewandte Schmerzmittel Diclofenac in Bezug auf den ökotoxikologisch abgeleiteten UQN-Vorschlag in Abhängigkeit des Anteils an gereinigtem Abwasser weitverbreitete Überschreitungen in deutschen Fließgewässern auf. In deutlich geringerem Ausmaß werden Überschreitungen von UQN-Vorschlägen durch die Wirkstoffe Clarithromycin und in Einzelfällen auch durch Sulfamethoxazol in Fließgewässern mit extrem hohem Abwasseranteil festgestellt. Bei Carbamazepin wird in konventionell gereinigtem Abwasser eine Konzentration im Bereich des UQN-Vorschlags vorgefunden, sodass Überschreitungen in kleinen Gewässern mit extrem hohem Abwasseranteil nicht ausgeschlossen werden können. Für viele – auch mengenmäßig bedeutsame – Arzneistoffe sowie für die meisten Metabolite und für nahezu alle Transformationsprodukte fehlen jedoch entsprechende ökotoxikologische Bewertungen.

Die in Fließgewässern vorgefundenen Konzentrationen an verschiedenen Arzneimittelwirkstoffen (z.B. Metformin, Gabapentin) und Röntgenkontrastmitteln (z.B. Iopamidol, Iomeprol) sowie deren Metaboliten (z.B. Valsartansäure, DHHCarbamazepin) und Transformationsprodukten (z.B. Carboxy-Acyclovir) überschreiten verbreitet und bereits auch in Fließgewässern mit vergleichsweise geringem Abwasseranteil den von den europäischen Wasserversorgern angestrebten Zielwert von 0,1 µg/l (IAWR et al. 2013).

2b. Haushalts- und Industriechemikalien

Für die bereits als prioritäre Stoffe geregelten PFOS, PBDE und HCBDD ist die Überschreitung der Biota-Umweltqualitätsnormen in Fischen zu erwarten bzw. bereits nachgewiesen. Diese Stoffe werden künftig im Oberflächengewässer-Monitoring gemäß Wasserrahmenrichtlinie bzw. Oberflächengewässerverordnung regelmäßig bundesweit untersucht.

Die Konzentrationen der exemplarisch betrachteten Haushalts- und Industriechemikalien, die nicht im Wasserrecht geregelt sind, liegen in den Oberflächengewässern meist unter den Werten, bei denen nach jetzigem Stand des Wissens nachteilige Auswirkungen auf aquatische Organismen erwartet werden. Anders sieht es für das Schutzgut Trinkwasser aus. Für diese Stoffe wird eine Überschreitung der Leitwerte der europäischen Wasserversorger im Gewässer immer wieder beobachtet (z.B. Benzotriazole).

Meist werden die hier exemplarisch betrachteten Stoffe im Grundwasser nur im Rahmen von Schadensfällen oder Hot Spot Untersuchungen analysiert – und dann wie z.B. die Per- /

Polyfluorierten Chemikalien oder Bisphenol A auch nachgewiesen. Diese Untersuchungen lassen aber keine Aussagen für die generelle Relevanz dieser Stoffe im Grundwasser zu.

2c. Pflanzenschutzmittel und Biozide

Die Belastungssituation der Oberflächengewässer und des Grundwassers mit Pflanzenschutzmitteln und deren Metaboliten sowie mit Bioziden stellt sich in Abhängigkeit von den betrachteten Schutzgütern sehr unterschiedlich dar.

Die Konzentrationen der exemplarisch betrachteten Pestizide liegen in den Oberflächengewässern meist unterhalb der Werte, bei denen nach jetzigem Stand des Wissens nachteilige Auswirkungen auf aquatische Organismen erwartet werden. Ausnahmen stellen hier vor allem das Insektizid Imidacloprid sowie das Herbizid Nicosulfuron dar. Hier wurde bundesweit im Zeitraum von 2009 – 2013 an mehr als 10% der untersuchten Messstellen eine Überschreitung des vorgeschlagenen UQN-Jahresmittelwertes (JD-UQN-V) beobachtet. Vereinzelt bzw. lokal werden Überschreitungen der JD-UQN-V für das Herbizid Flufenacet und die Insektizide Thiacloprid und Thiamethoxam sowie die Biozide Terbutryn und Triclosan beobachtet. Die betrachteten Fungizide überschreiten nur vereinzelt die JD-UQN-V.

Anders sieht es aus, wenn man die Messwerte in Oberflächengewässern in Bezug auf das Schutzgut Trinkwasser bewertet. Für diese Stoffe wird eine Überschreitung der Leitwerte der europäischen Wasserversorger im Gewässer (0,1 µg/l) für einige Stoffe recht häufig beobachtet. Bei den ausgewählten Indikatorstoffen sind hier v.a. Glyphosat, AMPA und die Metabolite der Wirkstoffe Metazachlor und Metolachlor - Metazachlorsulfonsäure und Metolachlorsulfonsäure - zu nennen. Diese Substanzen sind bundesweit an etwa 40% bis 60% der untersuchten Messstellen in Konzentrationen oberhalb von 0,1 µg/l zu finden.

Generell sei darauf hingewiesen, dass hinsichtlich Pestiziden für kleinere Gewässer nach wie vor Daten fehlen.

Im Gegensatz zum Oberflächengewässer werden im Grundwasser, u.a. wegen langer Verweil- und Fließzeiten, häufig andere Pestizide gefunden. Die im Oberflächengewässer häufig nachgewiesenen Pestizide sind im Grundwasser, bezogen auf die Konzentrationsgrenze 0,1 µg/l, meist nur untergeordnet oder lokal von Belang. So ist die Zahl der positiven Befunde z.B. für Glyphosat und die hier betrachteten Insektizide im Grundwasser relativ gering.

Biozidprodukte, die über keine Zulassung als Pflanzenschutzmittel verfügen oder verfügt haben, sollten verstärkt in die Betrachtungen im Oberflächen- und Grundwassermonitoring einbezogen werden.

Zu 3. Bundesweites Untersuchungsprogramm (für Arzneimittelwirkstoffe)?

Ein zusätzliches bundesweites breit angelegtes Untersuchungsprogramm zu Arzneimittelwirkstoffen wie beispielsweise das Screening 2000/ 2001 (oder auch weiterer im Wasserrecht nicht geregelter Mikroschadstoffe) im Oberflächengewässer ist aus Sicht der Kleingruppe nicht notwendig, da bereits viele Monitoringdaten im Bereich Oberflächengewässer, Aus- und Bewertungen sowie Modellierungen vorliegen. Es bestehen aber nach wie vor Erkenntnislücken, die am besten über ein strategisches bundeseinheitliches Vorgehen (siehe unten) zu schließen wären.

Ein bundesweites flächendeckendes Untersuchungsprogramm zur Ermittlung der Grundwasserbelastung durch Arzneimittelwirkstoffe ist aus Sicht der Kleingruppe ebenfalls nicht erforderlich. Es wird allerdings empfohlen, Arzneimittel in den Regionen verstärkt zu untersuchen, an denen ein erhöhtes Eintragsrisiko besteht. Ein erhöhtes Eintragsrisiko besteht beispielsweise dort, wo Grundwasser in engem Kontakt mit Oberflächengewässern steht, die durch Arzneimittel belastet sind und an denen Uferfiltrat gewonnen wird. Ebenso in Sied-

lungsgebieten, in denen Abwasser aus undichten Kanalsysteme in das Grundwasser infiltrieren kann, in Gebieten, in denen Abwasser verrieselt bzw. Klärschlamm ausgebracht wird, bzw. wo hohe Mengen an Gülle oder Gärresten auf landwirtschaftliche Flächen ausgebracht werden.

Bei der Auswahl der zu untersuchenden Arzneimittel ist zu berücksichtigen, dass die Grundwassergängigkeit der verschiedenen Arzneimittelwirkstoffe sehr unterschiedlich ist.

Um effiziente und adäquate Vermeidungsstrategien ergreifen zu können, ist der Transportweg des Stoffeintrags in das Grundwasser (Uferfiltrat, undichte industrielle oder kommunale Kanalisation, diffuse Einträge etc.) möglichst genau anzugeben. Entsprechend sind die Grundwasser-Monitoringprogramme an die Erkenntnisse über die Kausalkette des Eintrags von Mikroschadstoffen in das Grundwasser anzupassen.

Strategisches Vorgehen im Bereich Oberflächengewässer

Insgesamt zeigen die Auswertungen der Kleingruppe, dass es eines zwischen dem Bund und den Ländern abgestimmten strategischen Ansatzes zur Identifizierung und Priorisierung gewässerrelevanter Mikroschadstoffe, wie beispielsweise der Humanarznei- und Tierarzneimitteln, sowie eines koordinierten Vorgehens beim Monitoring und Austausch von Ergebnissen von gesetzlich bislang nicht geregelten Mikroschadstoffen bedarf.

Teilweise erfolgt dies über die Flussgebietsgemeinschaften bzw. die Gremien des LAWA AO, jedoch meist bezogen auf Sondermessprogramme. Des Weiteren fehlen meist Daten für kleinere Fließgewässer, in denen sich die Belastungssituation durchaus anders darstellen kann.

Bausteine hierfür können im Bereich Oberflächengewässer sein:

- Zusammenstellung der Kenntnisse aus Daten der Zulassung und der gemeldeten Immissionsdaten der Länder:

Seit 2012 stellt das UBA jährlich aktualisierte Stofflisten zusammen zu:

- Stoffen mit Gewässerrelevanz
- Kandidaten mit mutmaßlicher Gewässerrelevanz (noch keine Messdaten verfügbar, aber Gewässerrelevanz vermutet)
- Streichkandidaten (Messdaten liegen vor, Stoffe haben aber keine mengenmäßige und/oder ökotoxikologische Relevanz)

Folgenden Daten liegen hierfür zugrunde:

- Verbrauchsdaten und -tendenzen der letzten 10 Jahre,
- Arzneimittelwirkstoffe, die ein Risiko für die Umwelt darstellen, bekannt aus der regulatorischen Bewertung seit 2005,
- Monitoringdaten der Länder, die jährlich an das UBA gemeldet werden und
- Auswertung von Daten zum Umweltverhalten und Ökotoxizität aus Vollzugsunterlagen, Forschungsprojekten und öffentlich zugänglichen Referenzen

Diese Datenzusammenstellungen sollten vom UBA fortgeführt werden.

- Weiterentwicklung vorhandener nationaler strategischer Ansätze

Es bedarf der Fortschreibung der LAWA Rahmenkonzeption VII „Spezifische Schadstoffe gemäß Anhang VIII, WRRL, Teil A Strategiepapier“ um den nationalen strategischen Ansatz zur Identifizierung und Priorisierung gewässerrelevanter Mikroschadstoffe wie Arzneistoffe weiter zu entwickeln. Dabei ist auch die Vorgehensweise zur Auswahl der prioritären Stoffe auf EU-Ebene, zur Auswahl von Stoffen für die europäische „Beobachtungsliste“ und zur Auswahl von Stoffen für die Anlage 5 der OGewV zu be-

rücksichtigen inklusive einer Ableitung von Umweltqualitätsnormvorschlägen durch das UBA.

- Koordinierung eines bundesweiten Monitorings zur Schaffung einer repräsentativen Datengrundlage und zur Verfolgung langfristiger Trends:
 - Für die im regelmäßigen Turnus entsprechend Punkt 2 (RAKON VII) priorisierten und ausgewählten Wirkstoffe, Metabolite und Transformationsprodukte mit hoher Gewässerrelevanz (Mengenaspekt, ökotoxikologischer Aspekt) soll ein bundesweit abgestimmtes Monitoringprogramm an ausgewählten, repräsentativen Messstellen durchgeführt werden. Ziel hierbei ist es, für die begrenzte Anzahl priorisierter Wirkstoffe in allen deutschen Flussgebietseinheiten ein repräsentatives Belastungsbild zu erhalten und langfristige Trends verfolgen zu können (z.B. entsprechend der Vorgehensweise der IKSR am Rhein mit der „Rheinstoffliste“). Hierfür könnten die in Deutschland für die Beobachtungsliste gemäß RL 2013/39/EU ausgewählten Monitoringstellen an Oberflächengewässern herangezogen und längerfristig untersucht werden. Gleichzeitig sind repräsentative Uferfiltrat- und Grundwassermessstellen in das Monitoringprogramm einzubeziehen.
 - Ein enger Informationsaustausch der bei der Überwachung der Oberflächengewässer bzw. des Grundwassers gewonnenen Erkenntnisse zu Arzneimitteln, Metaboliten und Transformationsprodukten ist anzustreben.
 - Für hoch priorisierte Wirkstoffe, Metabolite oder Transformationsprodukte, für die bislang keine entsprechenden Methoden verfügbar sind, bedarf es der Entwicklung sensitiver Analyseverfahren. Hier wären entsprechende Forschungsvorhaben seitens des Bundes anzustrengen.
- Erarbeitung und Pflege von Eingangsdaten für Modellierung:
 - Für viele Arzneimittelwirkstoffe kann die Monitoringfrequenz reduziert werden, wenn die Möglichkeit zur Modellierung der Gewässerkonzentrationen besteht. Für einige Arzneimittelwirkstoffe wurden in einzelnen Bundesländern bzw. einzelnen Regionen Deutschlands bereits einwohnerspezifische Emissionsfaktoren für kommunale Kläranlagen abgeleitet, die grundsätzlich auf andere Gebiete übertragbar sind. Die Ableitung und regelmäßige Überprüfung von Emissionsfaktoren für gewässerrelevante Wirkstoffe, Metabolite und Transformationsprodukte sollten im Rahmen des europäischen strategischen Ansatzes für Arzneimittel weiter verfolgt werden.

Literatur

Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR) (2010) - Strategie für Siedlungs- und Industrieabwässer, IKSR-Bericht Nr. 181. www.iksr.org.

IAWR, IAWD, AWE, AWWR, RIWA (2013): Europäisches Fließgewässermemorandum zur qualitativen Sicherung der Trinkwassergewinnung. http://www.iawr.org/docs/publikation_sonstige/efg-memorandum_2013.pdf

Umweltbundesamt (UBA) (2014): Arzneimittel in der Umwelt – vermeiden, reduzieren, überwachen, Hintergrundpapier April 2014

https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/09.04.2014_hintergrundpapier_arzneimittel.pdf

Inhalt

Vorwort.....	3
1 Einleitung	16
1.1 Was sind „Mikroschadstoffe“?	16
1.2 Erläuterung der Vorgehensweise.....	17
1.3 Exemplarische Substanzgruppen und Beispielsubstanzen.....	20
1.4 Weitere Aktivitäten zum Thema Mikroschadstoffe auf LAWA-Ebene.....	21
1.5 Literatur	21
2 Arzneimittel / Tierarzneimittel / Röntgenkontrastmittel (RKM) / Transformationsprodukte.....	22
2.1 Zusammenfassung	22
2.2 Ausgangslage für die Berichterstellung	23
2.3 Einleitung	24
2.4 Relevanzanalyse.....	28
2.4.1 Humanarzneimittel (Wirkstoffe).....	28
2.4.2 Iodierte Röntgenkontrastmittel	33
2.4.3 Tierarzneimittel.....	35
2.5 Vorkommen in Oberflächenwässern.....	36
2.6 Vorkommen in Grundwässern	44
2.7 Modellierung der Fließgewässerbelastungen	48
2.8 Literatur	50
3 Ausgewählte Industrie- und Haushaltschemikalien	52
3.1 Zusammenfassung	52
3.2 Einleitung	53
3.3 Relevanzanalyse.....	55
3.3.1 Diglyme.....	55
3.3.2 Bisphenol A	57
3.3.3 Flammschutzmittel	60
3.3.4 PFC.....	67
3.3.5 Korrosionsschutzmittel (Benzotriazole)	75
3.3.6 Duftstoffe.....	78
3.4 Literatur	81
4 Pestizide	83
4.1 Zusammenfassung	83
4.2 Einleitung	84

4.2.1	Literatur	87
4.3	PSM-Belastung des Grundwassers gemäß LAWA Bericht 2015	88
4.3.1	Literatur	92
4.4	Relevanzanalyse	93
4.4.1	AMPA und Glyphosat (Totalherbizid)	93
4.4.2	Flufenacet, Nicosulfuron und Sulcotrion (weitere Herbizide)	100
4.4.3	Fenpropimorph und Tebuconazol (Fungizide)	106
4.4.4	Neonikotinoide	110
4.4.5	Metabolite	114
4.4.6	Terbutryn und Triclosan (Biozide)	120
5	Kenntnisdefizite und Empfehlungen	129
	Anhang A - Fallbeispiele	133

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Stoffflussanalyse für Humanarzneimittel (IKSR 2010).....	25
Abbildung 2-2: Transformation von Arzneistoffen im urbanen Wasserkreislauf (modifiziert nach DWA 2014)	27
Abbildung 2-3: Übersicht über die im Jahr 2012 in Deutschland meistverbrauchten Humanarzneimittelwirkstoffe mit Umweltrelevanz (UBA 2014b)	28
Abbildung 2-4: Vergleich der Jahresmittelwerte 2011 - 2013 mit UQN-Vorschlägen der Arzneimittel an LAWA-Messstellen (UBA 2015 b)	30
Abbildung 2-5: Biotransformation des Virustatikums Aciclovir zu Carboxy-Aciclovir in der biologischen Abwasserbehandlung.	30
Abbildung 2-6: Oxidation von Carboxy-Aciclovir zu N-(4-carbamoyl-2-imino-5-oxoimidazolidin) formamido-N-Methoxyessigsäure (COFA), das eine Toxizität gegenüber Leuchtbakterien und Grünalgen zeigt.	31
Abbildung 2-7: Übersicht über die in den Jahren 2003-12 in Deutschland meistverbrauchten iodhaltigen Röntgenkontrastmittel (Quelle: IMS Health 2014; Zusammenstellung: UBA)	33
Abbildung 2-8: Jahresmittelwerte ausgewählter Humanarzneimittel 2013 im Längsverlauf des Rheins sowie größerer Zuflüsse (in µg/l, IKSR 2014)	37
Abbildung 2-9: Jahresmittelwerte weiterer, mengenmäßig bedeutsamer Humanarzneimittel 2013 im Längsverlauf des Rheins sowie größerer Zuflüsse (in µg/l, IKSR 2014)	38
Abbildung 2-10: Zusammenhang zwischen Abwasseranteilen und mittleren Konzentrationen verschiedener Arzneimittelwirkstoffe in Fließgewässern Baden-Württembergs (UM BW und LUBW 2014).....	39
Abbildung 2-11: Zusammenhang zwischen Abwasseranteilen und mittleren Konzentrationen verschiedener Arzneimittelwirkstoffe sowie den Metaboliten N-Acetyl-4-aminoantipyrin und Guanylarnstoff in Fließgewässern Baden-Württembergs (UM BW und LUBW 2014).....	39
Abbildung 2-12: Jahresmittelwerte ausgewählter Röntgenkontrastmittel in 2013 im Längsverlauf des Rheins sowie größerer Zuflüsse (in µg/l, IKSR 2014)	40
Abbildung 2-13: Jahresmittelwerte ausgewählter Humanarzneimittel 2011 im Längsverlauf der Elbe von Schmilka bis Cuxhaven in µg/l; Werte kleiner BG = BG).....	42
Abbildung 2-14: Risikoquotient von Diclofenac in den Gewässern direkt unterhalb der Einleitstellen der Kläranlagen bei Niedrigwasser. Als Qualitätskriterium wurde der zwischenzeitlich überholte Wert von 0,1 µg/l verwendet (Götz et al. 2012]. Mit dem heute gültigen UQN-V von 0,05 µg/l erhöht sich der Risikoquotient um den Faktor 2.	49
Abbildung 2-15: Risikoquotient von Diclofenac in den Gewässern direkt u.h. der Einleitstellen der Kläranlagen bei Niedrigwasser. Als Qualitätskriterium wurde 0,5 µg/l verwendet. (NRW 2012)	49
Abbildung 2-16: Relative Verteilung der Überschreitungen des für die Trinkwassergewinnung geforderten Zielwertes von 0,1 µg/l in 641 Gewässern Nordrhein-Westfalens (Götz et al. 2012). Hinweis: Benzotriazol ist ein Antikorrosionsschutzmittel und kein Arzneimittelwirkstoff (siehe Kapitel 3).	50
Abbildung 3-1: Stoffflussanalyse für Industriechemikalien (aus: IKSR 2012)	54
Abbildung 3-2: Diglyme Maximal (Max)- und Mittelwerte (MW) von 2009 bis 2012 (aus IKSR 2014)	56
Abbildung 3-3: TCPP - Maximal (Max)- und Mittelwerte (MW) von 2009 bis 2012 (aus IKSR 2014)	64
Abbildung 3-4: TCEP - Maximal (Max)- und Mittelwerte (MW) von 2009 bis 2012 (aus IKSR 2014)	64
Abbildung 3-5: Häufigkeiten, Mittelwerte und Maximalkonzentrationen ausgewählter Flammenschutzmittel in der Ruhr bei Essen-Rellinghausen (BG = Bestimmungsgrenze; aus AWWR (2014)).	65
Abbildung 3-6: Emissionsorientiertes Stoffflussdiagramm für PFOS (UBA 2014a).	69
Abbildung 3-7: PFOS Maximal (Max)- und Mittelwerte (MW) von 2009 bis 2012 (aus IKSR (2014))	71

Abbildung 3-8: Mittlere PFC-Konzentrationen im nordrheinwestfälischen Rhein-Abschnitt von 2008 bis 2012 (Quelle: Daten LANUV)	71
Abbildung 3-9: Ergebnisse zu PFOS aus der Umweltprobenbank (UQN Vergleich sowie Trend)	72
Abbildung 3-10: Häufigkeiten, Mittelwerte und Maximalkonzentrationen der Benzotriazole in der Ruhr bei Essen-Rellinghausen (BG = Bestimmungsgrenze; aus: AWWR 2014).....	77
Abbildung 4-1: Inlandsabsatz von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen von 2004 bis 2013 (BVL 2014)	84
Abbildung 4-2: Häufigkeitsverteilung der PSM-Befunde in oberflächennah verfilterten Messstellen im Grundwasser Deutschlands für verschiedene Zeiträume	88
Abbildung 4-3: Häufigkeitsverteilung der nicht relevanten Metaboliten in oberflächennah verfilterten Messstellen im Grundwasser Deutschlands.....	90
Abbildung 4-4: Zeitliche Entwicklung der Häufigkeitsverteilung von Glyphosat-Funden im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands	98
Abbildung 4-5: PSM-Metaboliten an der Vils-Messstelle /Grafenmühle im Jahr 2011 (72h-Mischproben)	118
Abbildung 4-6: PSM-Metaboliten an der Elbe-Messstelle Schmilka für die Jahre 2010 bis 2013	118
Abbildung 4-7: Emissionsorientiertes Stoffflussdiagramm Terbutryn (UBA 2014).....	121
Abbildung 4-8: Emissionsorientiertes Stoffflussdiagramm Triclosan (UBA 2014).....	123
Abbildung 4-9: Umwandlung von Triclosan (pKa = 7,9) in 2,8-Dichlordibenzodioxin (2,8-DCDD). Zwischenschritte der Reaktion sind nicht dargestellt.	125
Abbildung 4-10: Konzentrationen von Terbutryn und dessen TP im Kläranlagenablauf und Oberflächengewässern (Probenahmestellen Nr.1 Hengstbach vor KA Dreieich, 2 KA Dreieich, 3 Schwarzbach nach KA Dreieich, 4 Gerathsbach, 5 Bieber, 6 Weschnitz, 7 Winkelbach). Die Probenahme fand am 28.06.2012 statt. Die hervorgehobene Markierung stellt die Umweltqualitätsnorm im Jahresdurchschnitt (JD-UQN) der UQN-RL für Terbutryn dar (Luft et al. 2014).	126

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1: Übersicht über die im Text verwendeten Relevanzkriterien inklusive Erläuterungen.....	18
Tabelle 2-1: Auf ökotoxikologischer Basis abgeleitete UQN-Vorschläge des UBA (Stoffdatenblätter des UBA, 2015), gesundheitliche Orientierungswerte (UBA, 2013a) sowie Zielwerte der europäischen Trinkwasserversorger (IAWR et al. 2013)	29
Tabelle 2-2: Konzentrationen [$\mu\text{g/l}$] von CBZ, OXC, DiOHCBZ, 10OHCBZ und ihren Transformationsprodukte in einer Kläranlage, Oberflächenwasser (in Klammern der Anteil des Abwassers) sowie einer Trinkwasseraufbereitungsanlage (Kaiser et al. 2014)	32
Tabelle 2-3: Verbrauchsmengen in Deutschland für alle zugelassenen RKM	33
Tabelle 2-4: Gesundheitliche Orientierungswerte (UBA 2013a) sowie Zielwerte der europäischen Trinkwasserversorger für RKM (IAWR et al. 2013) für RKM	34
Tabelle 2-5: Konzentrationen [ng/l] und 95%-Konfidenzintervalle von RKM und ausgewählten biologischen Transformationsprodukte im Trinkwasser von drei deutschen Wasserversorgern (WV). Die Angaben in Klammern stellen die Bestimmungsgrenzen dar (BG).	34
Tabelle 2-6: Positive Befunde an ausgewählten Arzneistoffen im Elbeinzugsgebiet für den Untersuchungszeitraum 2009 bis 2013 über der Bestimmungsgrenzen (BG), n: Anzahl der untersuchten Proben	41
Tabelle 2-7: Schwankungsbreite der Jahresmittelwerte bzw. Jahresmittelwert in $\mu\text{g/l}$ für ausgewählte Röntgenkontrastmittel an Messstellen im Elbegebiet im Zeitraum 2009 bis 2013	43
Tabelle 2-8: Anzahl der Jahresmittelwerte im Zeitraum 2009 bis 2013 (n) und Anzahl der Überschreitungen des JD-UQN-Vorschlags ($n > \text{UQN-V}$) für Diclofenac an ausgewählten Messstellen	43
Tabelle 2-9: Arzneimittel incl. RKM, die 2013 in Konzentrationen von mehr als $0,1 \mu\text{g/l}$ im Grundwasser nachgewiesen wurden.....	44
Tabelle 3-1: Übersicht über im Text verwendete Relevanzkriterien für Diglyme.....	55
Tabelle 3-2: Übersicht über im Text verwendete Relevanzkriterien für Bisphenol A	58
Tabelle 3-3: Untersuchungsergebnisse ausgewählter Messstellen im Elbeinzugsgebiet für Bisphenol A in ng/l (Datenprotal der FGG ELBE, http://www.fgg-elbe.de/elbe-datenportal.html); k.D.-keine Daten).	59
Tabelle 3-4: PNEC für Phosphorsäureester.....	62
Tabelle 3-5: Übersicht über im Text verwendete Relevanzkriterien für Flammschutzmittel...63	63
Tabelle 3-6: Übersicht über im Text verwendete Relevanzkriterien für PFOS.....70	70
Tabelle 3-7: Auswertung von Schadensfällen in NRW aus 2011 für PFC [ng/l]	74
Tabelle 3-8: Übersicht über im Text verwendete Relevanzkriterien für Benzotriazol.....76	76
Tabelle 3-9: Name, CAS- und EC-Nr. sowie Produktionsvolumina der in deutschen Gewässern untersuchten Duftstoffe.....	79
Tabelle 3-10: Ausgewählte phys.-chem. Eigenschaften sowie Daten über Bioakkumulation, biologischen Abbau und aquatische Ökotoxikologie (Quelle: ECHA, REACH-Registrierungsdossiers).....	79
Tabelle 4-1: Häufig nachgewiesene PSM-Wirkstoffe und Metaboliten im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands (Rangfolge nach Anzahl der Messstellen mit Befund $> 0,1 \mu\text{g/l}$; 2009 bis 2012)	89
Tabelle 4-2: Nicht relevante Metaboliten im oberflächennahen Grundwasser: Länderübersicht und Gesamtergebnis für Deutschland für den Zeitraum 2009 bis 2012.	91
Tabelle 4-3: Übersicht über im Text verwendete Relevanzkriterien für Glyphosat	94
Tabelle 4-4: Übersicht über im Text verwendete Relevanzkriterien für AMPA	95
Tabelle 4-5: Übersicht über die Ergebnisse einer Abfrage zu Monitoringdaten 2009 – 2013 bei den Bundesländern über den LAWA EK Stoffe bzgl. AMPA und Glyphosat in Oberflächengewässern.....	96
Tabelle 4-6: Übersicht über im Text verwendete Relevanzkriterien für Flufenacet.....	101
Tabelle 4-7: Übersicht über im Text verwendete Relevanzkriterien für Nicosulfuron.....	101
Tabelle 4-8: Übersicht über im Text verwendete Relevanzkriterien für Sulcotrion.....	102

Tabelle 4-9: Übersicht über die Ergebnisse einer Abfrage zu Monitoringdaten 2009 – 2013 bei den Bundesländern über den LAWA EK Stoffe	102
Tabelle 4-10: Übersicht über die Ergebnisse einer Abfrage zu Monitoringdaten 2009 – 2013 bei den Bundesländern über den LAWA EK Stoffe	103
Tabelle 4-11: Übersicht über die Ergebnisse einer Abfrage zu Monitoringdaten 2009 – 2013 bei den Bundesländern über den LAWA EK Stoffe	103
Tabelle 4-12: Übersicht über im Text verwendete Relevanzkriterien für Fenpropimorph	107
Tabelle 4-13: Übersicht über im Text verwendete Relevanzkriterien für Tebuconazol	107
Tabelle 4-14: Übersicht über die Ergebnisse einer Abfrage zu Monitoringdaten 2009 – 2013 bei den Bundesländern über den EK Stoffe bzgl. Fenpropimorph und Tebuconazol in Oberflächengewässern.....	108
Tabelle 4-15: Übersicht über im Text verwendete Relevanzkriterien für Neonicotinoide	111
Tabelle 4-16: Übersicht über die Ergebnisse einer Abfrage zu Monitoringdaten 2009 – 2013 bei den Bundesländern über den LAWA EK Stoffe bzgl. vier Neonicotinoid-Wirkstoffen in Oberflächengewässern.....	112
Tabelle 4-17: GOW-Werte nicht relevanter Metabolite des Herbizid Wirkstoffes Metazachlor (UBA, BfR, 2012).....	115
Tabelle 4-18: GOW-Werte nicht relevanter Metabolite des Herbizid Wirkstoffes S-Metolachlor (UBA, BfR, 2012).....	115
Tabelle 4-19: Übersicht über die Ergebnisse einer Abfrage zu Monitoringdaten 2009 – 2013 bei den Bundesländern über den EK Stoffe bzgl. Metazachlorsulfonsäure und Metolachlorsulfonsäure in Oberflächengewässern	117
Tabelle 4-20: Übersicht über im Text verwendete Relevanzkriterien für Terbutryn	124
Tabelle 4-21: Übersicht über im Text verwendete Relevanzkriterien für Triclosan	125
Tabelle 4-22: Übersicht über die Ergebnisse einer Abfrage zu Monitoringdaten 2009 – 2013 (Triclosan: inkl. 2014) bei den Bundesländern über den LAWA EK Stoffe in Oberflächengewässern.....	125

1 Einleitung

1.1 Was sind „Mikroschadstoffe“?

„Mikroschadstoffe“, sind seit mehr als 10 Jahren national und international Gegenstand fachlicher und umweltpolitischer Debatten sowie der Forschung. Darüber hinaus wird das Thema auch zunehmend in der Öffentlichkeit wahrgenommen. Als Synonyme werden auch die Begriffe „Mikroverunreinigungen“ oder „Spurenstoffe“ verwendet. Hier in diesem Bericht wird im Folgenden der Begriff „Mikroschadstoffe“ benutzt.

Die Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR) beschreibt die Thematik „Mikroverunreinigungen“ in ihrer „Strategie Mikroverunreinigungen“ wie folgt: „Dabei handelt es sich um Stoffe, die in sehr geringen Konzentrationen in unseren Gewässern vorkommen. Einige dieser Stoffe können bereits in sehr niedrigen Konzentrationen nachteilige Wirkungen auf die aquatischen Ökosysteme haben und / oder die Gewinnung von Trinkwasser aus dem Rohwasser negativ beeinflussen. Bei diesen Stoffen handelt es sich z.B. um Rückstände von Pflanzenschutzmitteln, Arzneimitteln und Körperpflegeprodukten“ (IKSR 2010).

Die Stoffpalette, die demnach zu den Mikroschadstoffen gezählt werden kann, ist umfassend und kann auf verschiedenste Weise unterteilt werden, u.a. nach der Anwendung der Stoffe, den chemischen Stoffklassen bzw. der Wirkung.

Eine mögliche Unterteilung nach der Anwendung der Stoffe sieht wie folgt aus:

- Pflanzenschutzmittel: u.a. Herbizide (z.B. Diuron, Isoproturon, Glyphosat), Insektizide (z.B. Neonikotinoide), Fungizide (z.B. Fenpropimorph, Tebuconazol),
- Biozide: u.a. Terbutryn und Triclosan
- Arzneimittel: u.a. Ibuprofen, Metoprolol, Carbamazepin und Diclofenac
- Synthetische Hormone: u.a. 17-alpha-Ethinylöstradiol, 17-beta-Östradiol
- Diagnostisch eingesetzte Humanarzneistoffe/ Röntgenkontrastmittel: u.a. Diatrizoat/ Amidotrizoesäure, Iomeprol und Iopamidol
- Komplexbildner: u.a. NTA, EDTA und DTPA
- Flammschutzmittel: u.a. Phosphorsäure-tris-(2-chlorpropyl)ester
- Weitere Industriechemikalien: u.a. Lösungsmittel wie Diglyme; der chemische Ausgangsstoff Bisphenol A, das Korrosionsschutzmittel Benzotriazol oder Per-/Polyfluorierte organische Verbindungen (PFC)
- ...

Betrachtet werden die aus anthropogenen Quellen stammenden Stoffe / Stoffklassen.

Die Gruppe der Arzneimittelwirkstoffe wurde im Rahmen eines gemeinsamen Untersuchungsprogramms des Bundes und der Länder 2000 und 2001 eingehend untersucht. Hierdurch konnte für Deutschland erstmals ein repräsentatives Bild über die Belastung der aquatischen Umwelt durch die Messung von rund 40 Arzneistoffen ermittelt werden. Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigten, dass Arzneistoffe in deutschen Oberflächengewässern ubiquitär nachweisbar sind (BLAC 2003).

Daraufhin fasste die Umweltministerkonferenz auf ihrer 61. Sitzung am 19./20. November 2003 den Beschluss, dass Arzneistoffe in den Untersuchungsprogrammen zur Überwachung der Umwelt erheblich stärker berücksichtigt werden sollen. Dementsprechend haben die Länder ausgewählte Arzneistoffe in ihre Landesmessprogramme aufgenommen bzw. projektbezogene Untersuchungen durchgeführt. Im Fokus standen hierbei vor allem die seitens der Bund-/Länderarbeitsgemeinschaft Chemikaliensicherheit (BLAC 2003) zur weiteren Untersuchung vorgeschlagenen Stoffe.

Im Einzugsgebiet des Rheins wurden neben den Arzneistoffen weitere Mikroschadstoffe in den Fokus genommen. Die 14. Rheinministerkonferenz hat am 18. Oktober 2007 die IKSR

beauftragt eine „Strategie zur Verringerung und Vermeidung von Mikroverunreinigungen aus der Siedlungsentwässerung und aus anderen (diffusen) Quellen“ in den Rhein und seine Nebengewässer auszuarbeiten. Die Strategie „Mikroverunreinigungen“ und die insgesamt sieben Auswertungsberichte zu verschiedenen Stoffgruppen wird von der Internationalen Kommission zum Schutze des Rheins (IKSR) auf ihrer Internetseite veröffentlicht. Auf der 15. Rheinministerkonferenz am 28. Oktober 2013 wurden auf Basis der erarbeiteten Berichte und Erkenntnisse neue Beschlüsse zur Reduzierung der Stoffbelastung gefasst (http://www.iksr.org/fileadmin/user_upload/Dokumente_de/Kommunikues/Ministerkonferenz_2013.pdf).

Eine bundesweite Übersicht über die zwischenzeitlich gewonnenen Erkenntnisse oder aktuelle, flussgebietsweise bzw. bundesweit koordinierte Untersuchungsprogramme zu Mikroschadstoffen fehlen bislang.

1.2 Erläuterung der Vorgehensweise

Um den umfangreichen Arbeitsauftrag in kurzer Zeit bearbeiten zu können, wurde folgende generelle Vorgehensweise in der Kleingruppe vereinbart und von der 45. LAWA AO Sitzung in Bautzen bestätigt:

- Da die Stoffpalette, die zu den Mikroschadstoffen gezählt werden kann sehr umfassend ist, wurde beschlossen exemplarisch drei Stoffgruppen näher zu betrachten: Arzneistoffe, Industrie- und Haushaltschemikalien sowie Pestizide (Biozide und Pflanzenschutzmittel).
- Aus diesen drei großen Stoffgruppen wurden wiederum anhand vorliegender Erkenntnisse und Monitoringdaten exemplarisch Untergruppen gebildet (z.B. Human- und Tierarzneistoffe – siehe Punkt A3). Für diese Untergruppen wurden repräsentative Stoffe ausgewählt, für die die Gewässerrelevanz der jeweiligen Stoffgruppe exemplarisch beschrieben wurde.
- Die Stoffbetrachtungen erfolgen überwiegend für Stoffe, die noch nicht in der Oberflächengewässerverordnung (2011) gesetzlich geregelt sind.
- Bezüglich der Belastungssituation der Gewässer werden v.a. Oberflächengewässer und Grundwasser betrachtet, jedoch nicht Küsten- und Meeresgewässer.
- Für die Erstellung des Berichts werden aktuelle Monitoringdaten einschließlich Stoffflussmodellierungen ab 2009 herangezogen. In Ausnahmefällen wird auf ältere Daten zurückgegriffen. Dies ist durch Angaben der Quellen bzw. des Untersuchungszeitraums dokumentiert.
- Der / Die Auswertungs- / Synthesebericht der IKSR wird / werden zu Grunde gelegt; es erfolgt eine Aktualisierung und Ergänzung um weitere Flussgebiete (v.a. FGG Elbe und teilweise Donau) sowie Grundwasser. Mit der Fokussierung auf die FGG Elbe, Rhein und Donau ist ein Großteil des Bundesgebietes erfasst. Nur für die Pflanzenschutzmittel gibt es keine entsprechende Auswertungsberichte seitens der IKSR. Hier wurde daher eine Datenerhebung bei den Bundesländern für ausgewählte Pflanzenschutzmittel durchgeführt.
- Als Bewertungskriterien für die geforderte Relevanzabschätzung der in den Oberflächengewässern bzw. Grundwässern nachgewiesenen Mikroschadstoffen werden Kriterien für die Schutzgüter Oberflächenwasser, Grundwasser und Trinkwasser genutzt, die auf Basis ökologischer oder humantoxikologischer und trinkwasserhygienischer Testverfahren bzw. Überlegungen abgeleitet wurden (siehe Tabelle 1-1). Dies sind u.a. Umweltqualitätsnormen (UQN) und Umweltqualitätsnormvorschläge des Umweltbundesamtes bzw. der europäischen Kommission, Predicted No Effect Concentrations (PNECaquat), Vorgaben der Grundwasserverordnung, Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS) für das Grundwasser sowie ergänzend das Memorandum der europäischen Wasserversorger (IAWR et al. 2013). GOW Werte werden im Allgemeinen für das Schutzgut Oberflächengewässer nicht berücksichtigt, jedoch für

das Schutzgut Grund- und Trinkwasser, wenn keine Grenzwerte gemäß TrinkwV und keine Trinkwasserleitwerte vorhanden sind (siehe Tabelle 1-1).

- Zusätzlich werden Informationen zur Persistenz der Stoffe und Wissen über Transformationsprodukte und Metabolite wie auch Verbrauchs- und Anwendungsmengen berücksichtigt, soweit diese vorliegen und zur Beurteilung relevant sind.

Tabelle 1-1: Übersicht über die im Text verwendeten Relevanzkriterien inklusive Erläuterungen

Relevanzkriterium	Erläuterung	Schutzziel / Geltungsbereich	Vorgabe für die Ableitung der Relevanzkriterien / Quelle
Umweltqualitätsnorm-Vorschläge	Auf Basis ökotoxikologischer Untersuchungen gemäß europäischer Vorgaben abgeleitete Vorschläge für Qualitätsziele Konsolidierte Vorschläge seitens UBA bzw. KOM für die Aufnahme in europäische und nationale Gesetzgebungen	Schutzziel: guter ökologischer bzw. chemischer Zustand Geltungsbereich: Oberflächenwasser Grundwasser	Seit 2011 auf Basis Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards – TGD EQS (EC, Technical Report 2011 - 055)
Predicted No Effect Concentrations (PNEC) gemäß REACH Verordnung	Hilfsgröße für die Risikoabschätzung, auf Basis ökotoxikologischer Untersuchungen, z.B. a) im Rahmen UQN Ableitung (Vorstufe) b) abgeleitete Werte im Rahmen des REACH Prozesses	Schutzziel: a) guter ökologischer bzw. chemischer Zustand b) REACH: „hohes Schutzniveau für die Umwelt“ Geltungsbereich: Oberflächenwasser, eingeschränkt Grundwasser	a) TGD EQS (s.o.) b) Anhang I Nr. 3 der REACH-Verordnung, REACH Guidance Dokumente http://guidance.echa.europa.eu/guidance_de.htm .
Leitwerte aus dem Memorandum der europäischen Trinkwasserversorger	Zielwerte die eine Trinkwassergewinnung mit naturnahen Verfahren ermöglichen / „Schutz der Rohwasserressource Oberflächengewässer für die Trinkwassergewinnung“	Schutzziel: in den genutzten Fließgewässern eine Gewässerqualität erreichen, die es erlaubt, mit lediglich naturnahen Aufbereitungsverfahren Trinkwasser zu gewinnen. Geltungsbereich: Oberflächenwasser	IAWR et al Memorandum (2013)
Gesundheitlicher Orientierungswert (GOW)	Auf Basis humantoxikologischer Untersuchungen gemäß Vorgaben des UBA abgeleitete Orientierungswerte sowie Vorschläge für Orientierungswerte im Trinkwasser	Schutzziel: Sicherung der menschlichen Gesundheit, Gefährdungsabwehr auf unsicherer Datengrundlage Geltungsbereich:	Dieter, UBA (2011); UBA (2013), Statusbericht Reine Ruhr (MKULNV,2014)

		Trinkwasser	
Fortsetzung - Tabelle 1-1: Übersicht über die im Text verwendeten Relevanzkriterien inklusive Erläuterungen			
Relevanzkriterium	Erläuterung	Schutzziel / Geltungsbereich	Vorgabe für die Ableitung der Relevanzkriterien / Quelle
Trinkwasserleitwerte LW (WHO, UBA, BfR)	<p>Trinkwasserleitwerte, Ableitungsschema analog zur Trinkwasserverordnung</p> <p>Das BfR berechnet zum Beispiel Trinkwasserleitwerte für in Deutschland zugelassene Pflanzenschutzmittelwirkstoffe auf der Basis von ADI-Werten, d.h. auf Grundlage von der Dosis, die ohne gesundheitliches Risiko täglich ein Leben lang aufgenommen werden kann (ADI = acceptable daily intake).</p>	<p>Schutzziel: Höchstkonzentration des betreffenden Stoffes im Trinkwasser, die ein Leben lang ohne Gesundheitsschädigung aufgenommen werden kann</p> <p>Geltungsbereich: Trinkwasser</p>	WHO Guidelines sowie: Veröffentlichungen des BfR, des UBA und der Trinkwasserkommission
Grundwasserschwellenwerte gemäß GrwV (2010), Anlage 2	Bei Einhaltung der Schwellenwerte sollen die wesentlichen Funktionen des Grundwassers gewährleistet sein, d.h. Nutzung als Trinkwasser, Nutzung für andere Zwecke sowie keine signifikante Beeinträchtigung von grundwasserabhängigen aquatischen und terrestrischen Ökosystemen.	<p>Schutzziel: guter chemischer Zustand des Grundwassers</p> <p>Geltungsbereich: Grundwasser</p>	Anhang II der europäischen GWRL enthält allgemeine Leitlinien für die Festlegung von Schwellenwerten.
Geringfügigkeitsschwellenwerte der LAWA (GFS)	GFS ist die Konzentration, bei der trotz Erhöhung der Stoffgehalte gegenüber regionalen Hintergrundwerten keine relevanten ökotoxischen Wirkungen auftreten können und die Anforderungen der Trinkwasserverordnung oder entsprechend abgeleiteter Werte eingehalten werden. Bei Überschreitungen der GFS-Werte liegt eine nachteilige Veränderung der Grundwasserbeschaffenheit vor. Ableitung der Geringfügigkeitsschwellenwerte auf Basis human- und ökotoxi-	<p>Schutzziel: im erweiterten Sinne ebenfalls „guter chemischer Zustand des Grundwassers“</p> <p>Geltungsbereich: Grundwasser</p>	LAWA, 2004 und LAWA, 2014 (Entwurf)

	kologischer Daten		
--	-------------------	--	--

Ergänzend sei darauf hingewiesen, dass die Gewässer unabhängig von ökonomischen Interessen oder den gesundheitlichen Auswirkungen zu schützen sind. Das entspricht zum einem dem im Grundgesetz verankerten Staatsziel „Umweltschutz“ und dem europäischen und deutschem Wasserrecht. Ein anspruchsvoller Schutz der Gewässer ist auch aus Vorsorgegründen gerechtfertigt. Denn unser Wissen über mögliche Wirkungen von Gewässererschmutzungen und -belastungen ist immer noch sehr lückenhaft (Krautzberger 2015).

Ziel des nun vorliegenden Berichtes ist es, im Rahmen der Bearbeitung des oben genannten Arbeitsauftrages den aktuellen Kenntnisstand anhand von Beispielsubstanzen zusammenzufassen und bestehende Kenntnislücken aufzuzeigen sowie die unter A.2 genannten Arbeitsaufträge zu bearbeiten.

Hierfür ist es aber nicht notwendig, und in der zur Verfügung stehenden Zeit auch nicht leistbar, eine umfängliche Bestandsaufnahme zu den drei Stoffgruppen zusammen zustellen.

1.3 Exemplarische Substanzgruppen und Beispielsubstanzen

Da auch zu den ausgewählten Substanzgruppen noch etlichen Substanzen zählen, werden in den Textteilen B bis D folgende Beispielsubstanzen für diese drei Gruppen exemplarisch betrachtet:

- Arzneimittel (Antibiotika, Antiepileptika, Schmerzmittel, Antidiabetikum wie Metformin), Röntgenkontrastmittel sowie deren Transformationsprodukte und Metabolite
- Industrie- und Haushaltschemikalien (PFC, Duftstoffe, Flammschutzmittel (Phosphorsäureester sowie PBDE), Korrosionsschutzmittel, das Lösungsmittel Diglyme (Bis(2-methoxyethyl)ether), und der Weichmacher Bisphenol A)
- Pflanzenschutzmittel (Fenpropimorph, Flufenacet, Glyphosat und sein Abbauprodukt AMPA, Neonikotionide, Nicosulfuron, Sulcotrion und Tebuconazol), Biozide (Terbutryn und Triclosan) und deren Metabolite (Metazachlorsulfonsäure und Metolachlorsulfonsäure)

Allein diese Reduzierung auf letztendlich einzelne mehr oder weniger repräsentative Beispielsubstanzen für diese drei Stoffgruppen verdeutlicht das Dilemma, vor dem die Behörden im Bereich der Gewässeruntersuchung und -bewertung stehen: Welche Mikroschadstoffe sind gewässerrelevant? Anhand welcher Maßstäbe sind diese zu identifizieren und priorisieren? Mit welchen analytischen Methoden erfasse ich tatsächlich das relevante Spektrum für das jeweilige Einzugsgebiet? (aktuelle Beispiele: Hillebrecht et al. 2015, Hensen et al. 2015)

Neue analytische Methoden wie ein Screening mittels suspected target und non-target Screening Methoden können hier ggf. neue Wege aufzeigen. Die IKSR ist hier 2013 mit ihrer Sonderuntersuchung „Orbitrap“ entlang des Rheins erste Schritte gegangen. Einzelne Bundesländer und die BfG setzen ebenfalls ergänzend diese neuen analytischen Methoden ein.

Vielfach offene Fragen sind: Über welche Transportwege (punktuelle Einleitungen, Uferfiltrat, undichte Kanalisationen, diffuse Quellen etc.) erfolgt der Stoffeintrag in die Gewässer? Welche Vermeidungsstrategien sind wirksam und auszuwählen? Wie bewerte ich die summarische Wirkung der gemeinsam in einem Gewässer gefundenen Stoffe?

1.4 Weitere Aktivitäten zum Thema Mikroschadstoffe auf LAWA-Ebene

Die Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) hat auf der 148. Vollversammlung am 4./5.9.2014 beschlossen, dass in einer Kleingruppe der vorhandene Kenntnisstand zu Verfahren, Wirkung, Kosten und Auswirkungen einer 4. Reinigungsstufe zusammenfassend dargestellt werden soll. Der Beschluss basiert auf einem Beschluss der Umweltministerkonferenz. Die UMK hat bereits 2006 anlässlich der 67. Umweltministerkonferenz folgenden Beschluss gefasst:

- Die Umweltministerkonferenz begrüßt, dass die Entwicklung von Technologien zur Elimination von Spurenschadstoffen und Arzneimitteln bei kommunalen Kläranlagen so weit vorangeschritten ist, dass die Verfahren jetzt in der Praxis erprobt werden können. Die UMK steht daher einem Einsatz der weitergehenden Technik in den Ländern in begründeten Einzelfällen positiv gegenüber. Die Umweltministerkonferenz legt besonderen Wert darauf, dass dies in erster Linie über Anreizsysteme und weniger über das Ordnungsrecht erfolgen soll.
- Die UMK beauftragt die LAWA, den Ausbau der Kläranlagen, die zur Elimination von Spurenschadstoffen und Arzneimitteln in den einzelnen Ländern ausgebaut werden, mit einem Untersuchungsprogramm im Rahmen der LAWA zu begleiten.
- Die Umweltministerinnen und -minister, -senatorin und -senatoren der Länder bitten die Bundesregierung, auf europäischer und nationaler Ebene darauf hinzuwirken, dass bei Neu- oder Ersatzentwicklung von Wirkstoffen der Arzneimittel verstärkt auf deren umweltverträgliche Eigenschaften Wert gelegt wird.

Die Kleingruppe unter Vorsitz von NRW besteht aus Vertretern der Länder Bayern, Berlin, Brandenburg, Hamburg, Hessen, Rheinland-Pfalz, Sachsen-Anhalt, Thüringen sowie des Bundes. Die erste Sitzung der Kleingruppe hat im Januar 2015 stattgefunden. Es ist beabsichtigt den Bericht dieser Kleingruppe in 2015 fertigzustellen. Der inhaltliche Austausch und die Abstimmung der Arbeiten dieser Kleingruppe mit der Kleingruppe „Mikroschadstoffe in Gewässern“ erfolgt.

1.5 Literatur

- Deutscher Bundestag (2012): Antwort der Bundesregierung auf die Kleine Anfrage der Abgeordneten Dorothea Steiner, Nicole Maisch, Birgitt Bender, weiterer Abgeordneter und der Fraktion BÜNDNIS 90/DIE GRÜNEN – Drucksache 17/10914 – Anthropogene Spurenstoffe in der Umwelt. Berlin.
- Dieter, H. (2011): Grenzwerte, Leitwerte, Orientierungswerte, Maßnahmenwerte. Aktuelle Definitionen und Höchstwerte. Umweltbundesamt.
- European Commission (2011): Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards - Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC) - Guidance Document Nr. 27 UBA 2014
- Hillebrecht C., Palm, W.U., Hensen, B., Steffen, D. (2015): Konzentration, Einträge und Frachten von Stickstoffheterocyclen in niedersächsische Oberflächengewässer.
http://www.nlwkn.niedersachsen.de/portal//search.php?_psmand=26&q=landesweite+Untersuchungen
- IAWR, IAWD, AWE, AWWR, RIWA (2013): Europäisches Fließgewässermemorandum zur qualitativen Sicherung der Trinkwassergewinnung.
http://www.iawr.org/docs/publikation_sonstige/efg-memorandum_2013.pdf
- Hensen, B., Palm, W.U., Hillebrecht C., Steffen, D. (2015): Konzentrationen von vasodilatierenden Substanzen in Kläranlagenabläufen und Oberflächengewässern.
http://www.nlwkn.niedersachsen.de/portal//search.php?_psmand=26&q=Hensen&searchMode=0&searchType=0
- Krautzberger, M. (2015): Gewässer in Not! Politik braucht Wissenschaft. 48. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft. 1/1 – 1/2.

Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV) (2014): Programm Reine Ruhr zur Strategie einer nachhaltigen Verbesserung der Gewässer- und Trinkwasserqualität in Nordrhein-Westfalen.

http://www.umwelt.nrw.de/extern/epaper/2014/programm_reine_ruhr/#/1/ (Stand 21.02.2015)

Umweltbundesamt (UBA) (2013). Grenzwerte, Leitwerte, Orientierungswerte, Maßnahmenwerte, <http://www.umweltbundesamt.de/dokument/grenzwerte-leitwerte-orientierungswerte>

2 Arzneimittel / Tierarzneimittel / Röntgenkontrastmittel (RKM) / Transformationsprodukte

2.1 Zusammenfassung

Humanarzneimittel sind ein unverzichtbarer Bestandteil des heutigen Lebens. In Deutschland werden in der Humanmedizin über 2.300 Arzneimittelwirkstoffe mit geschätzten jährlichen Verbrauchsmengen von mehr als 30.000 Tonnen verkauft. Etwa die Hälfte der Humanarzneimittelwirkstoffe ist nach Informationen des Umweltbundesamtes (UBA) als potenziell umweltrelevant einzustufen, weil sie toxisch und nicht leicht abbaubar sind. Der Verbrauch dieser rund 1.200 Humanarzneimittelwirkstoffe mit möglicher Umweltrelevanz lag im Jahr 2012 bei 8.120 t. In der Tiermedizin sind ca. 600 Wirkstoffe zugelassen, wobei viele Tierarzneimittelwirkstoffe auch in der Humanmedizin verwendet werden. Antibiotika machen den Großteil der abgegebenen Tierarzneimittel aus. Human- und Tierarzneimittelwirkstoffe haben als biologisch aktive Substanzen grundsätzlich ein (öko)toxikologisches Potenzial.

Aktuelle Studien in Deutschland belegen, dass viele **Humanarzneimittelwirkstoffe** sowie deren Metabolite (von Mensch oder Tier ausgeschiedene) und Transformationsprodukte (Bildung in Abwasserreinigung, Umwelt, Wasseraufbereitung) in Oberflächengewässern, Grundwässern und Trinkwässern nachweisbar sind. Während Humanarzneimittelwirkstoffe in abwasserbeeinträchtigten Oberflächengewässern quasi ubiquitär vorgefunden werden, liegt nach derzeitigem Kenntnisstand keine flächenhafte Belastung des Grundwassers vor. Die vorliegenden Belastungen des Grundwassers sind vermutlich auf punkt- oder linienförmige Einträge durch belastete Fließgewässer, undichte Abwasserleitungen, undichte Deponien etc. zurückzuführen.

Insbesondere Humanarzneimittelwirkstoffe mit hohen Einsatzmengen und mäßiger bis schlechter biologischer Abbaubarkeit, teilweise auch deren Metabolite und die mikrobiologisch gebildeten Transformationsprodukte, werden ganzjährig und in einwohnerspezifischen Mengen über kommunale Kläranlagen in die aquatische Umwelt eingetragen. Der Eintrag erfolgt in erster Linie über den bestimmungsgemäßen Gebrauch, zu einem geringeren, aber nicht zu vernachlässigenden Teil, auch über eine unzulässige Entsorgung von Arzneimittelresten über die Toilette oder den Ausguss. In Einzelfällen können auch produktionsbedingte Einträge bedeutsam sein. Für das Rheineinzugsgebiet und teilweise auch für das Flussgebiet der Elbe liegen entsprechende Daten vor. Insofern ist davon auszugehen, dass diese Erkenntnisse auch auf andere Flussgebiete übertragbar sind. Eine flächenhafte Darstellung der bundesweiten Belastungssituation der Oberflächengewässer war aber aufgrund der sehr unterschiedlichen Daten- und Berichtslage in den einzelnen Bundesländern nicht möglich.

Soweit das Grundwasser betroffen ist, werden Humanarzneimittelwirkstoffe ebenfalls vorwiegend über den Abwasserpfad, entweder direkt durch undichte Kanäle oder (Klein)Kläranlagen, durch Abwasserverregnung oder indirekt über Uferfiltrat aus abwasserbeeinflussten Oberflächengewässern eingetragen. Insbesondere, wenn Trinkwasser aus Uferfiltrat gewonnen wird, sind Arzneimittel, Metabolite und Transformationsprodukte im Rohwasser von Trinkwassergewinnungsanlagen nachweisbar und können daher bis ins Trinkwasser gelangen, wenn keine weitergehende Aufbereitung (z.B. Aktivkohlebehandlung) erfolgt. Einige polare Mikroschadstoffe – wie z.B. die Röntgenkontrastmittel – werden auch mit dieser weitergehenden Aufbereitung nur unvollständig entfernt.

Tierarzneimittelwirkstoffe können über die Ausbringung von Gülle und Jauche sowie von Gärresten auf landwirtschaftliche Böden und von dort je nach Substanz- und Bodeneigenschaften in das Grundwasser bzw. durch Abschwemmungen oder über Drainagen bei Starkregenereignissen in die Oberflächengewässer gelangen. Für Tierarzneimittelwirkstoffe liegen derzeit keine umfassenden Erkenntnisse vor. Aufgrund der bisherigen Kenntnisse wird derzeit davon ausgegangen, dass Tierarzneimittelwirkstoffe nur bei sehr ungünstigen Bedingungen in relevanten Mengen in die Gewässer gelangen und daher von lokaler Bedeutung sind. In erster Linie dürfte das Grundwasser betroffen sein. Hier wurden allerdings speziell nach worst-case Bedingungen ausgesuchte Messstellen beprobt. Die Untersuchungsergebnisse des oberflächennahen Grundwassers ergaben an sechs Standorten in Niedersachsen, drei Standorten in NRW und zwei Standorten in Schleswig Holstein einen Nachweis an Sulfonamiden, zumeist nur in sehr niedrigen Konzentrationen.

Zur Verbesserung der Datenlage und Erweiterung der Kenntnisse über Wirkzusammenhänge werden derzeit in Niedersachsen zwei Projekte zum Thema Tierarzneimittel im Grundwasser durchgeführt.

Nur für wenige **Human- bzw. Tierarzneimittelwirkstoffe** liegen ökotoxikologisch abgeleitete Bewertungsmaßstäbe vor. Eine Bewertung der Belastung der Gewässer durch Arzneimittel kann daher nur exemplarisch für ausgewählte Wirkstoffe erfolgen. Wie Gewässeruntersuchungen und durchgeführte Modellierungen zeigen, weist das breit angewandte Schmerzmittel Diclofenac in Bezug auf ökotoxikologisch abgeleitete UQN-Vorschläge in Abhängigkeit des Anteils an gereinigtem Abwasser weitverbreitete Überschreitungen in deutschen Fließgewässern auf. In deutlich geringerem Ausmaß werden Überschreitungen von UQN-Vorschlägen durch die Wirkstoffe Clarithromycin und in Einzelfällen auch durch Sulfamethoxazol in Fließgewässern mit extrem hohem Abwasseranteil festgestellt. Für Carbamazepin werden in konventionell gereinigtem Abwasser Konzentrationen im Bereich des UQN-Vorschlags vorgefunden, sodass Überschreitungen in kleinen Gewässern mit extrem hohem Abwasseranteil nicht ausgeschlossen werden können. Für viele – auch mengenmäßig bedeutsame – Arzneistoffe sowie für die meisten Metabolite und für nahezu alle Transformationsprodukte fehlen jedoch entsprechende ökotoxikologische Bewertungen.

Die in Fließgewässern vorgefundenen Konzentrationen an verschiedenen Arzneimittelwirkstoffen (z.B. Metformin, Gabapentin) und Röntgenkontrastmitteln (z.B. Iopamidol, Iomeprol) sowie deren Metabolite (z.B. Valsartansäure, DHHCarbamazepin) und Transformationsprodukte (z.B. Carboxy-Acyclovir) überschreiten verbreitet und bereits auch in Fließgewässern mit vergleichsweise geringem Abwasseranteil den seitens der europäischen Wasserversorger angestrebten Zielwert von 0,1 µg/l (IAWR et al. 2013).

Diese Stoffe sind aufgrund ihrer vielfach hohen Polarität in der Trinkwasseraufbereitung nur schwer zu entfernen und können daher bis in das Trinkwasser gelangen. Ein erhöhtes Eintragsrisiko besteht dort, wo Oberflächenwasser für die Grundwasseranreicherung genutzt wird und wo dieses angereicherte Grundwasser bzw. Uferfiltrat als Rohwasser für die Trinkwassergewinnung verwendet wird.

2.2 Ausgangslage für die Berichterstellung

Bislang wurde der Verbleib in der Umwelt nur für einen Bruchteil der Wirkstoffe und eine sehr begrenzte Anzahl an Metaboliten untersucht. Im Rahmen eines gemeinsamen Untersuchungsprogrammes des Bundes und der Länder in 2000 und 2001 konnte für Deutschland erstmals ein repräsentatives Bild über die Belastung der aquatischen Umwelt durch die Messung von rund 40 Arzneistoffen ermittelt werden. Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigten, dass Arzneistoffe in deutschen Oberflächengewässern ubiquitär nachweisbar sind (BLAC 2003).

Daraufhin fasste die Umweltministerkonferenz auf ihrer 61. Sitzung den Beschluss, dass Arzneistoffe in den Untersuchungsprogrammen zur Überwachung der Umwelt erheblich stärker berücksichtigt werden sollen. Dementsprechend haben die Länder ausgewählte Arznei-

stoffe in Landesmessprogramme aufgenommen bzw. projektbezogene Untersuchungen durchgeführt. Im Fokus standen hierbei vor allem die seitens des BLAC 2003 zur weiteren Untersuchung vorgeschlagenen Stoffe.

Die 14. Rheinministerkonferenz hat am 18. Oktober 2007 die IKSР beauftragt, eine Strategie zur Verringerung und Vermeidung von Mikroverunreinigungen aus der Siedlungsentwässerung und aus anderen (diffusen) Quellen in den Rhein und seine Nebengewässer auszuarbeiten. Die Strategie „Mikroverunreinigungen“ (IKSR 2013) und die insgesamt sieben Auswertungsberichte zu verschiedenen Stoffgruppen wurden von der Internationalen Kommission zum Schutze des Rheins (IKSR) auf ihrer Internetseite veröffentlicht (www.iksr.org).

Der vorliegende Bericht baut auf den Auswertungsberichten zu den Humanarzneimitteln (IKSR 2010) und den Röntgenkontrastmitteln (IKSR 2011) auf. In Ergänzung hierzu wurden aktuelle Fachberichte verschiedener Bundesländer, vom UBA und der BfG ausgewertet. Hierdurch konnte der Kenntnisstand sowohl um weitere Flussgebiete als auch zu weiteren Wirkstoffen ergänzt werden. Gegenstand der Betrachtungen ist primär der Wasserpfad (Kläranlagen, Oberflächengewässer, Grundwasser).

Eine umfassende Literaturrecherche zu Monitoringdaten aus Deutschland und dem europäischen Ausland im Jahr 2010 ergab, dass für 274 Arzneistoffe (Human- und Veterinärpharmaka, darunter 27 Metaboliten) Nachweise in der Umwelt vorliegen (IWW 2011]. Eine Aktualisierung dieses Berichts wird derzeit vom IWW im Auftrag des UBA erarbeitet, mit einer Veröffentlichung der Ergebnisse ist 2016 zu rechnen.

Eine bundesweite Übersicht über die zwischenzeitlich gewonnenen Erkenntnisse oder aktuelle, bundesweit koordinierte Untersuchungsprogramme fehlen bislang. Im vorliegenden Bericht werden der aktuelle Kenntnisstand zusammengefasst und bestehende Kenntnislücken aufgezeigt. Für die Erstellung des Berichts werden aktuelle Daten ab 2009 herangezogen. In Ausnahmefällen wird auf ältere Daten zurückgegriffen. Dies ist durch Angaben der Quellen bzw. des Untersuchungszeitraums dokumentiert.

2.3 Einleitung

Human- und Tierarzneimittelwirkstoffe sind in der Regel biologisch aktive Substanzen, sodass sie vielfach ein produktinhärentes (öko)toxikologisches Potenzial aufweisen. Viele Arzneistoffe werden im Körper metabolisiert. Die Metabolisierung der Arzneimittelwirkstoffe führt in der Regel zu einer deutlichen Polaritätserhöhung, sodass die Metabolite sehr viel leichter über Harn und Galle ausgeschieden werden.

Humanarzneimittel gelangen nach der Anwendung unverändert bzw. metabolisiert über Urin und Fäkalien in das Abwasser von Haushalten, Betrieben und Krankenhäusern. Ein weiterer Eintrag in das Abwasser erfolgt durch unsachgemäße Entsorgung von Arzneimittelresten über die Toilette (Abbildung 2-1). Eine neue Studie des Instituts für sozial-ökologische Forschung mit einer Befragung von 2000 repräsentativ ausgewählten Personen hat ergeben, dass fast die Hälfte der Bevölkerung flüssige Arzneimittelreste mehr oder weniger oft über die Spüle oder die Toilette ins Abwasser entsorgt (Götz 2014).

In Deutschland reinigen die Kläranlagen ca. 95 % des kommunalen und vermutlich nahezu 100 % des klinischen Abwassers. Schätzungsweise 1-3 % des kommunalen Abwassers werden bei Starkregen über Mischwasserüberläufe in die Oberflächengewässer abgeschlagen. Der Eintrag von Abwasser in die Oberflächengewässer von Haushalten, die nicht an die kommunale Kanalisation angeschlossen sind, wird auf unter 2 % geschätzt. Dieser Abwasseranteil wird überwiegend in Kleinkläranlagen gereinigt. Krankenhäuser, Alten- und Pflegeheime sowie Reha-Kliniken können im Einzelfall lokal besondere Emittenten von Arzneistoffen darstellen. Aktuelle Untersuchungen in Baden-Württemberg (BW) zeigen im Allgemeinen

keinen generellen Zusammenhang der Gewässerbelastung mit Arzneimitteln und Krankenhäusern im Einzugsgebiet. Sie lassen aber einen deutlichen Zusammenhang zwischen der Anzahl der Röntgenpraxen im Einzugsgebiet und den gemessenen Konzentrationen an Röntgenkontrastmittel (RKM) in Kläranlagen erkennen (UM BW und LUBW 2014). RKM werden zwar ausschließlich in Röntgenpraxen und Krankenhäusern appliziert, deren Ausscheidung erfolgt mittlerweile jedoch primär in den Haushalten.

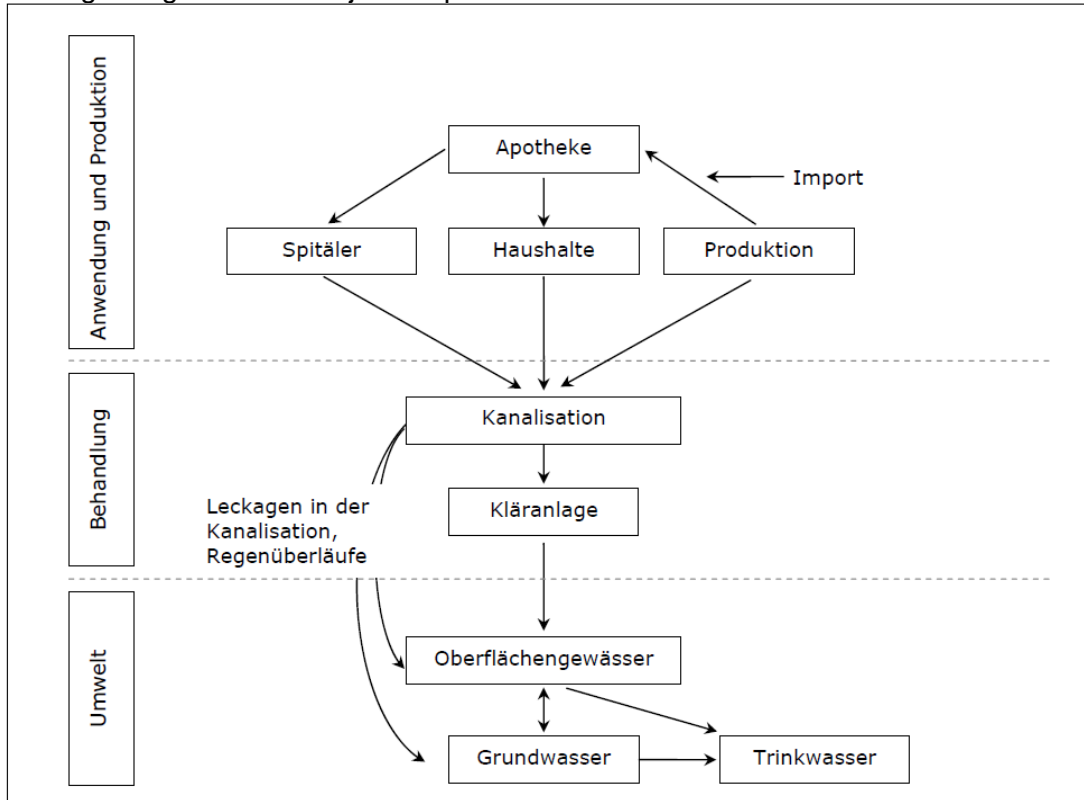


Abbildung 2-1: Stoffflussanalyse für Humanarzneimittel (IKSR 2010)

In Einzelfällen sind spezifische Arzneistoffbelastungen von Grundwässern und Oberflächengewässern Einträge aus der Pharmaindustrie zuzuordnen. Für das RKM Iopromid wurde z.B. in Nordrhein-Westfalen für das Jahr 2005 der Anteil der Frachten aus industriellen Direktleitungen auf ca. 10% geschätzt (IKSR 2010); bei den anderen untersuchten RKM waren die Anteile aus Direktleitungen dagegen unerheblich. Prasse et al. (2010) konnten zeigen, dass die Belastung des Rheins mit dem Virostatikum Oseltamivir im Jahre 2009 zum Großteil auf den Eintrag eines Produzenten aus der Schweiz zurückzuführen war.

Bis auf wenige Ausnahmen wird somit die Belastung der Oberflächengewässer mit Arzneistoffen durch den Eintrag mit dem häuslichen Abwasser über kommunale Kläranlagen verursacht. Die Eliminierung von manchen Arzneistoffen ist selbst in den modernen nährstoffeliminierenden Kläranlagen mit einem Schlammalter von über 10 Tagen äußerst gering (Joss et al. 2005). Die Entfernungsrates der Arzneistoffe ist jedoch substanzspezifisch. Beispielsweise werden die Schmerzmittel Ibuprofen und Paracetamol zu über 90% eliminiert, während das RKM Diatrizoat und das Antiepileptikum Carbamazepin nicht eliminiert werden (Ternes et al. 2004). Der biologische Abbau in den Kläranlagen ist in der Regel nicht vollständig. Vielmehr führt er zur Bildung stabiler Transformationsprodukte (siehe unten), die dann ihrerseits im Kläranlagenablauf nachweisbar sind (DWA-Themen 2014). Manche Arzneistoffe werden bereits im menschlichen Körper zu stabilen Metaboliten abgebaut (Beispiel Schmerzmittel Metamizol). Über den Auslauf kommunaler Kläranlagen wird daher ständig ein breites Spektrum an Humanarzneistoffen, deren Metaboliten und Transformationsprodukten in Konzentrationen von teilweise deutlich über 1 µg/l in die Oberflächengewässer eingetragen.

Aus nahezu allen medizinischen Indikationsgruppen liegen positive Nachweise in aquatischen Umweltmatrizes vor. Hierzu zählen beispielsweise Lipidsenker, Antiepileptika, Anti-phlogistika, Antibiotika, Betablocker, Antidiabetika, Antidepressiva, Hormone und Virustatika. Iodierte RKM stellen eine spezielle Gruppe der Humanarzneimittel dar, weil sie keine pharmakologische Wirkung besitzen, nicht metabolisiert und vom Menschen zu über 90% unverändert ausgeschieden werden.

Eine ganze Reihe von zugelassenen **Tierarzneimittelwirkstoffen**, wie z.B. das Antibiotikum Sulfamethoxazol, wird auch als Humanarzneimittelwirkstoffe verwendet. Aufgrund der zunehmenden Antibiotikaresistenzen sollte die Verwendung von Humanantibiotika als Tierarzneimittel jedoch auf ein absolutes Minimum begrenzt sein. **Tierarzneimittelwirkstoffen** gelangen primär über die Gülle- und Jauchebearbeitung sowie mit Gärresten auf landwirtschaftliche Böden und von dort, je nach Substanz- und Bodeneigenschaften, in das Grundwasser bzw. durch Abschwemmungen oder über Drainagen bei Starkregenereignissen von güllebehandelten Flächen und Viehweiden in die Oberflächengewässer.

Eine weitere, jedoch mengenmäßig untergeordnete Quelle von Tierarzneimittelwirkstoffen stellen Fischzuchtanlagen dar. Deren Wässer müssen regelmäßig ausgetauscht werden, wobei das „gebrauchte“ Antibiotika-belastete Wasser häufig in Oberflächengewässer eingeleitet wird. Allerdings ist derzeit nur das Antibiotikum "Borgal" mit der Wirkstoffkombination Sulfadimethoxin / Trimethoprim für die Forelleneier-Aufzucht zugelassen, jeglicher weiterer Antibiotika-Einsatz ist nur durch Umwidmung anderer Wirkstoffe durch Tierärzte möglich. Zusätzlich kann die Entsorgung von Bädern und Lösungen, die zur Behandlung von Ektoparasitenbefall bei Haustieren und in der Viehzucht verwendet werden, zu Umweltbelastungen mit Ektoparasitika führen.

Eine ganze Reihe von zugelassenen **Tierarzneimittelwirkstoffen**, wie z.B. das Antibiotikum Sulfamethoxazol, wird auch als Humanarzneimittelwirkstoffe verwendet. Aufgrund der zunehmenden Antibiotikaresistenzen sollte die Verwendung von Humanantibiotika als Tierarzneimittel jedoch auf ein absolutes Minimum begrenzt sein.

Metabolite und Transformationsprodukte

Im vorliegenden Teilbericht "Arzneimittel" werden sowohl die unveränderten Wirkstoffe als auch die davon abgeleiteten Substanzen diskutiert. Die im Arzneimittel enthaltenen, aktiven Substanzen werden als Wirkstoffe bezeichnet. Die innerhalb des Körpers gebildeten Substanzen werden in diesem Bericht als Metabolite und alle nachfolgend in Kläranlagen, der Umwelt oder Wasserwerken gebildeten Substanzen als Transformationsprodukte bezeichnet. Die zumeist unbekanntesten Transformationsprodukte können an mehreren Stellen im urbanen Wasserkreislauf entstehen (Abbildung 2-2). Bereits im Kanalsystem, vor allem aber in den biologischen Stufen der Kläranlagen werden viele organische Stoffe, wie auch teilweise die Arzneistoffe, zu beträchtlichen Anteilen transformiert. D.h. der Ausgangsstoff wird in einen oder mehrere neue Stoffe umgewandelt, die als Transformationsprodukte bezeichnet werden. Diese Transformationsprodukte sind häufig polarer als die Ausgangssubstanz und daher besser grund- und trinkwassergängig. In Oberflächengewässern können weitere Transformationsprodukte gebildet werden. Vor allem in Seen können photolabile Arzneistoffe (z.B. Diclofenac) transformiert werden. Bei der Trinkwassergewinnung gibt es einige Prozesse, die verstärkt zur mikrobiellen Transformation der Arzneistoffe führen. Hierzu zählt beispielsweise die Uferfiltration. Die Desinfektion, bei der starke chemische Oxidationsmittel verwendet werden, ist sogar in der Lage, extrem persistente Verbindungen wie ausgewählte RKM zu oxidieren. Die bei der Desinfektion der Trinkwasseraufbereitung entstehenden Transformationsprodukte werden in der Literatur auch als Desinfektionsnebenprodukte bezeichnet.

Da die organischen Substanzen im Wasserkreislauf nur in den seltensten Fällen vollständig mineralisiert, also im Wesentlichen zu Kohlenstoffdioxid und Wasser umgesetzt werden,

nimmt die Anzahl der biotisch und abiotisch gebildeten Transformationsprodukte vom Abwasser bis hin zum Trinkwasser ständig zu. Allerdings nehmen die Konzentrationen der einzelnen Transformationsprodukte und des Arzneistoffes ab. Die entstehenden Transformationsprodukte haben teilweise völlig andere physikochemische und (öko)toxikologische Eigenschaften als die Ausgangsstoffe. In wenigen Fällen, z.B. bei Bildung von Konjugaten, ist die Transformation der Arzneistoffe reversibel.

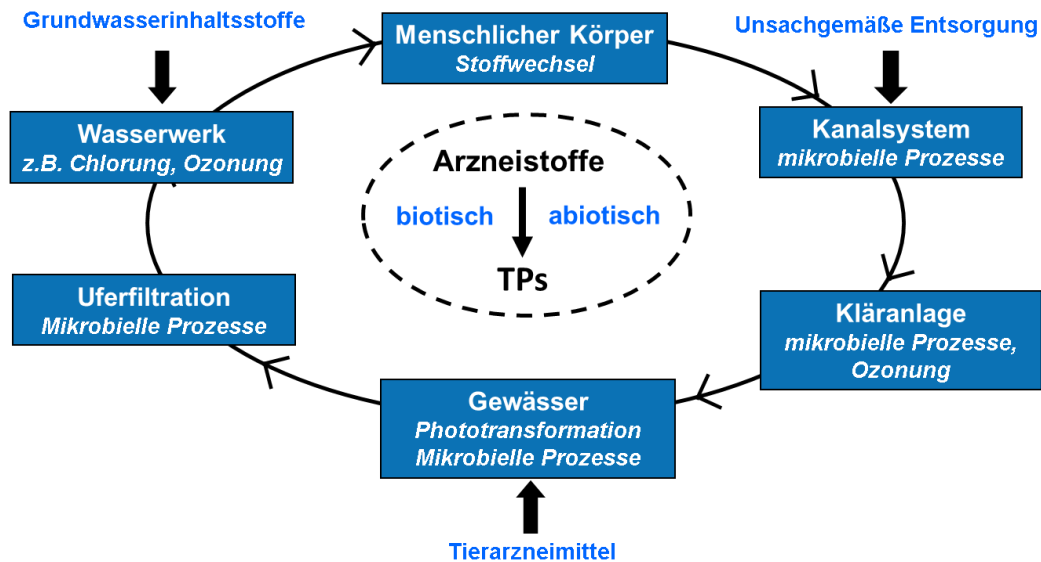


Abbildung 2-2: Transformation von Arzneistoffen im urbanen Wasserkreislauf (modifiziert nach DWA 2014)

Trinkwassergewinnung

Arzneistoffe sowie deren Metabolite und Transformationsprodukte werden im Rohwasser von Trinkwassergewinnungsanlagen und teilweise sogar im Trinkwasser nachgewiesen. Dies ist insbesondere dann zu beobachten, wenn nach der Uferfiltration keine weitergehende Aufbereitung (z.B. Aktivkohlebehandlung) erfolgt. Die Menge an Arzneimitteln, die über den Trinkwasserpfad aufgenommen werden kann, liegt deutlich unter den therapeutisch verabreichten Dosen. Die Wasserwerke an Rhein, Ruhr, Elbe und Donau haben in Form eines gemeinsamen Memorandums einen Zielwert von $0,1 \mu\text{g/l}$ für Arzneimittelwirkstoffe und Metabolite in Oberflächengewässern definiert, aus denen Trinkwasser gewonnen wird (IAWR et al. 2013). Dieser Zielwert wird allerdings sogar im Rhein oder in der Donau oberhalb der Iller durch einige Arzneistoffe und deren Metabolite und Transformationsprodukte (z.B. Metformin und dessen Metabolit Guanylarnstoff) überschritten (IKSR 2010, UM BW und LUBW 2014). Hierdurch wird die Wasseraufbereitung aus Oberflächenwasser erschwert. Im Sinne des Minimierungsgebotes zur Einhaltung der Anforderungen der Oberflächengewässerverordnung § 7, Abs. 1 (OGewV 2011) sind u.a. kosteneffiziente Maßnahmen an den Eintragsquellen zu diskutieren, um die Belastung der Gewässer mit Arzneistoffen zu senken.

RKM sind im Rohwasser von Wasserwerken enthalten und werden daher häufig auch im Trinkwasser nachgewiesen. Dies gilt beispielsweise für den Niederrhein und den Deltarhein. Da RKM sehr polar sind, werden sie weder bei der Uferfiltration, noch mittels Aktivkohlefiltration vollständig entfernt. Durch biologische Prozesse sowie durch Ozonung (Behandlung mit dem starken Oxidationsmittel Ozon) werden die Konzentration zwar für einige RKM verringert, allerdings entstehen zahlreiche iodierte Transformationsprodukte, die ihrerseits im Trinkwasser nachweisbar sind. Die mittleren Konzentrationen einiger RKM liegen in den Gewässern z.T. deutlich über dem Zielwert der Wasserversorger von $0,1 \mu\text{g/l}$ bzw. über dem

trinkwasserhygienischen Zielwert des UBA von ebenfalls 0,1 µg/l (UM BW und LUBW 2014, IKSR 2010).

2.4 Relevanzanalyse

2.4.1 Humanarzneimittel (Wirkstoffe)

2.4.1.1 Eintragsmengen

Humanarzneimittel sind ein unverzichtbarer Bestandteil des heutigen Lebens. In Deutschland werden in der Humanmedizin über 2.300 Arzneimittelwirkstoffe mit geschätzten jährlich Verbrauchsmengen von mehr als 30.000 Tonnen verkauft. Die Hälfte davon sind nach Auswertung des Umweltbundesamtes als potenziell umweltrelevant einzustufen, weil sie toxisch und nicht leicht abbaubar sind (UBA 2014b). Der Verbrauch dieser rund 1.200 Humanarzneimittelwirkstoffe mit möglicher Umweltrelevanz lag im Jahr 2012 bei 8.120 t. Dabei entfällt 2/3 des Verbrauchs auf sogenannte Blockbuster (> 80 t) (siehe Abbildung 2-3). Die einzelnen Wirkstoffe wie das Schmerzmittel Ibuprofen oder das Antidiabetikum Metformin liegen derzeit sogar über 1000 t/a. Dies entspricht rechnerisch für diese Stoffe einer Menge von je rund 12 g/Person/Jahr. Viele der Arzneistoffe liegen über einer jährlichen Verbrauchsmenge von 10 t/a. In der Schweiz beträgt der durchschnittliche Verbrauch der Top 40 Humanarzneimittel etwa 100 mg/Person/Tag (Daten aus der Schweiz). Aufgrund der demographischen Entwicklung (Zunahme des Anteils älterer Menschen) ist in Deutschland in den nächsten Jahrzehnten mit einem deutlichen Anstieg des Arzneimittelverbrauches zu rechnen. Aktuelle Auswertungen der Verbrauchszahlen von IMS Health durch das Umweltbundesamt zeigen einen Anstieg der umweltrelevanten Wirkstoffe von 6.200 t im Jahr 2002 um mehr als 20% in 10 Jahren (UBA, 2014b). In den Niederlanden wird beispielsweise bis 2020 eine Zunahme des Humanarzneimittelkonsums um 20% erwartet.

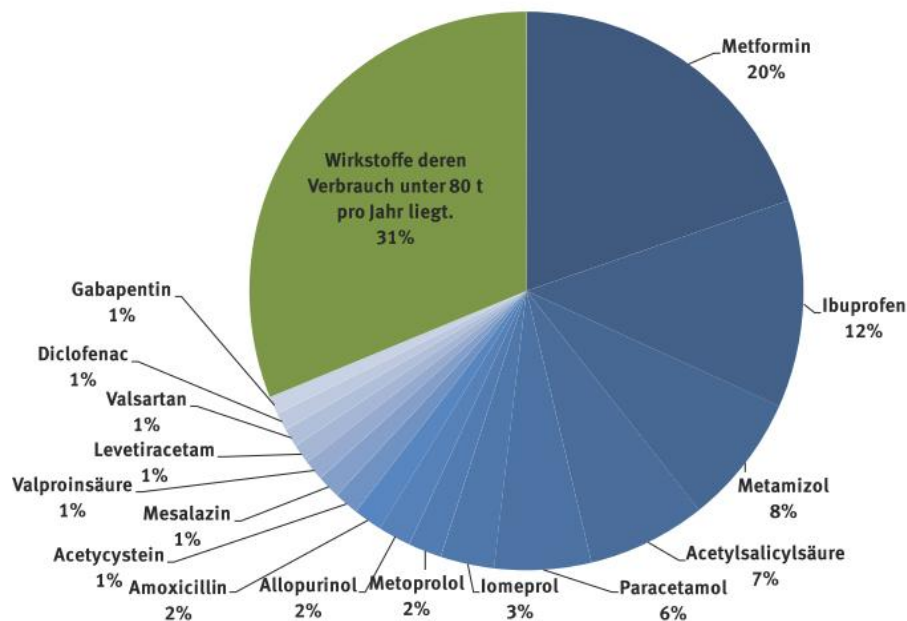


Abbildung 2-3: Übersicht über die im Jahr 2012 in Deutschland meistverbrauchten Humanarzneimittelwirkstoffe mit Umweltrelevanz (UBA 2014b)

2.4.1.2 Umweltauswirkungen

Arzneistoffe wurden als biologisch aktive Verbindungen entwickelt, von denen einige auch bei relativ niedrigen Konzentrationen (< 1 µg/l) (öko)toxikologische Wirkungen auf aquati-

sche Organismen verursachen. Wie Ergebnisse aus verschiedenen publizierten Labor- und Freilandstudien zeigen, sind vor allem Vertreter der Schmerzmittel, Hormone, Antibiotika, Antidepressiva und Beta-Blocker ökotoxikologisch relevant. Weder in Deutschland noch in den Nachbarstaaten gibt es rechtlich verankerte Umweltqualitätsnormen für Arzneimittelwirkstoffe. Für Einzelstoffe liegen jedoch Umweltqualitätsnorm-Vorschläge (UQN-V) vor, die nach den Regeln der Wasserrahmenrichtlinie (European Commission 2011) für das Schutzgut „aquatische Lebensgemeinschaft“ abgeleitet wurden. Auch stehen für einige Arzneistoffe sogenannte PNEC-Werte (Predicted No Effect Concentration) zur Verfügung. Dies sind die Umweltkonzentrationen, bei denen keine negativen Wirkungen auf aquatische Organismen durch diese Stoffe erwartet werden. Für viele Arzneistoffe und vor allem für deren Metabolite und Transformationsprodukte liegen jedoch derzeit keine ökotoxikologisch abgeleiteten Richtwerte vor. In Zulassungsverfahren müssen umfangreiche Daten zu Umweltauswirkungen vorgelegt werden. Diese können aus Urheberrechtsgründen derzeit nicht für die UQN-Ableitung genutzt werden. Eine Versagung der Zulassung aus Umweltgründen ist bei Humanarzneimitteln allerdings nicht möglich.

Eine Zusammenstellung der verfügbaren Bewertungskriterien für ausgewählte Arzneimittelwirkstoffe findet sich in Tabelle 2-1. Hierbei ist zu beachten, dass es sich ausschließlich um Einzelstoffbewertungen handelt. Eine summarische Bewertung der Arzneimittelwirkstoffe (sowie der anderen vorkommenden Mikroschadstoffe) ist derzeit nicht möglich. Arzneimittelwirkstoffe, deren Metabolite und Transformationsprodukte in Oberflächengewässern kommen gemeinsam mit anderen Umweltchemikalien in sehr komplexen Mischungen vor; summarische Effekte sind bei den Einzelstoffbewertungen aber nicht enthalten.

Tabelle 2-1: Auf ökotoxikologischer Basis abgeleitete UQN-Vorschläge des UBA (Stoffdatenblätter des UBA, 2015), gesundheitliche Orientierungswerte (UBA, 2013a) sowie Zielwerte der europäischen Trinkwasserversorger (IAWR et al. 2013)

Wirkstoff	JD-UQN-Vorschlag [µg/l]	ZHK-UQN-Vorschlag [µg/l]	GOW [µg/l]	Zielwerte europäische Trinkwasserversorger [µg/l]
Carbamazepin	0,5	2000	0,3	0,1
Diclofenac	0,05	-	0,3	0,1
Sulfamethoxazol	0,6	3		0,1
Clarithromycin	0,1	0,6		0,1
Erythromycin	0,2	2		0,1
Metoprolol	43	180		0,1
Bezafibrat	2,0	760		0,1

Die höchsten der in den deutschen Gewässern nachweisbaren Konzentrationen einiger Humanarzneimittelwirkstoffe liegen über den Vorschlägen für die jeweiligen Umweltqualitätsnormen (Abbildung 2-4). Beispielsweise übertreffen die in den Fließgewässern nachweisbaren Konzentrationen des Antiphlogistikums Diclofenac sehr häufig den derzeitigen UQN-Vorschlag von 0,05 µg/l, teilweise sogar um ein Vielfaches. Auch für das Antiepileptikum Carbamazepin und das Antibiotikum Clarithromycin kommt es – wenn auch bei deutlich weniger Fließgewässern – zu UQN-Überschreitungen, vor allem bei Fließgewässern mit besonders hohen Anteilen an gereinigtem Abwasser. Für das Antibiotikum Sulfamethoxazol wurden Ablaufkonzentrationen in kommunalen Kläranlagen gemessen, die im Bereich des UQN-Vorschlages liegen. Dies deutet darauf hin, dass bei Niedrigwasserabflüssen und Gewässern mit einem hohen Abwasseranteil auch für diesen Arzneistoff UQN-Überschreitungen nicht auszuschließen sind.

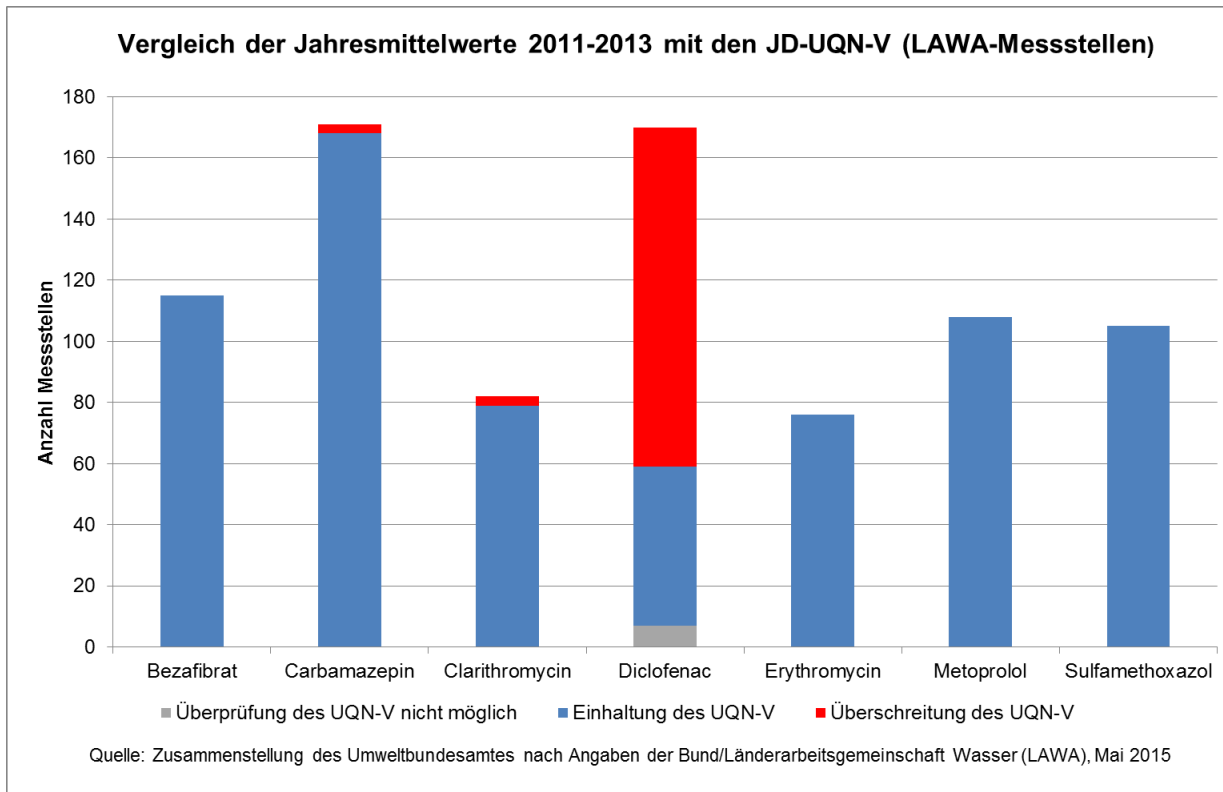


Abbildung 2-4: Vergleich der Jahresmittelwerte 2011 - 2013 mit UQN-Vorschlägen der Arzneimittel an LAWA-Messstellen (UBA 2015 b)

2.4.1.3 Transformationsprodukte

Viele Arzneistoffe werden sowohl in der Umwelt oder auch in technischen Prozessen der Abwasserreinigung oder der Trinkwasseraufbereitung durch biotische und / oder abiotische Reaktionen chemisch verändert (transformiert) (DWA, 2014). Nachfolgend wird die Bildung von Transformationsprodukten im urbanen Wasserkreislauf am Beispiele des Virustatikums Aciclovir und den Metaboliten des Antiepileptikums Carbamazepin verdeutlicht.

Aciclovir

Das Virustatikum Aciclovir wird in Kontakt mit Belebtschlamm zu einem einzigen Transformationsprodukt, nämlich zu Carboxy-Aciclovir, umgewandelt (Abbildung 2-5). Carboxy-Aciclovir ist sowohl in Oberflächengewässern mit Konzentrationen von bis zu 2 µg/l sowie im Grundwasser (bis zu 250 µg/l) als auch im Trinkwasser (bis 40 µg/l) nachweisbar. Die im Vergleich zu Aciclovir erhöhte Polarität des Transformationsproduktes führt - wie auch die Transformation vieler anderer Arzneistoffe - zu einer verstärkten Grund- und Trinkwassergängigkeit.

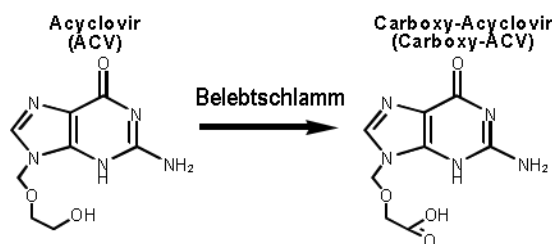


Abbildung 2-5: Biotransformation des Virustatikums Aciclovir zu Carboxy-Aciclovir in der biologischen Abwasserbehandlung.

Carboxy-Aciclovir ist eine sehr stabile Substanz, die (mikro)biologisch nicht weiter transformiert bzw. abgebaut wird. Lediglich durch starke Oxidationsmittel (z.B. Ozon), wie sie zur Trinkwasseraufbereitung oder in der weitergehenden Abwasserreinigung eingesetzt werden, kann Carboxy-Aciclovir weiter reagieren. In der Ozonung wird das biologisch gebildete Carboxy-Aciclovir unter den üblichen in der Wasseraufbereitung vorherrschenden Behandlungsbedingungen (pH 7-8) zu dem stabilen Oxidationsprodukt COFA (N-(4-carbamoyl-2-imino-5-oxoimidazolidin)formamido-N-Methoxyessigsäure) transformiert (Prasse et al. 2012). Diese Substanz war in der Chemie bislang völlig unbekannt, sodass noch nicht einmal eine CAS-Nummer existierte. COFA wurde auch im Trinkwasser eines Wasserversorgers nach einer Aufbereitung über Ozon und Aktivkohle im unteren Nanogrammereich je Liter nachgewiesen. Außerdem kann COFA auch bei der Ozonung von Abwasser mit beträchtlichen Konzentrationen (über 1 µg/l) entstehen. Durch die verwendete granulierten biologisch-aktive Aktivkohlefiltration (GAC) und biologisch-aktive Sandfilter konnte COFA nicht entfernt werden, wie Ergebnisse des BMBF-Projektes TransRisk verdeutlichen. In einem Toxizitätsassay mit *Vibrio fischeri* wurde eine Bakterientoxizität (Abbildung 2-6, Prasse et al. 2012) und mit Grünalgen eine Algentoxizität (Ternes et al. 2015) für COFA ermittelt. Weiter Ergebnisse toxikologischer Tests liegen derzeit nicht vor, sodass derzeit weder eine toxikologische noch eine umfassende ökotoxikologische Bewertung erfolgen kann.

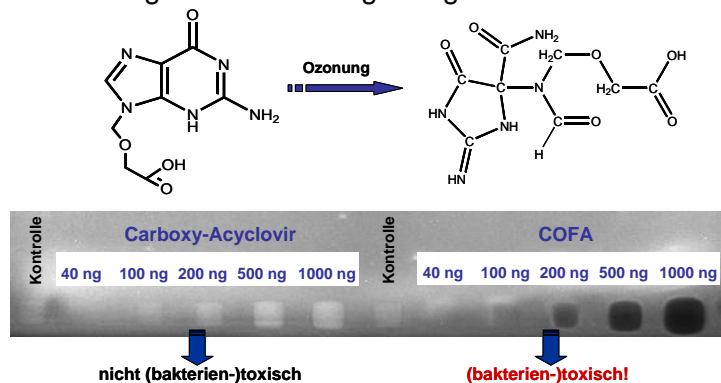


Abbildung 2-6: Oxidation von Carboxy-Aciclovir zu N-(4-carbamoyl-2-imino-5-oxoimidazolidin)formamido-N-Methoxyessigsäure (COFA), das eine Toxizität gegenüber Leuchtbakterien und Grünalgen zeigt.

Carbamazepin-Metabolite

Carbamazepin (CBZ) wird in der Medizin zur Behandlung von Epilepsien und bipolaren Störungen eingesetzt. Die derzeitigen Verschreibungsmengen in Deutschland liegen bei ca. 50 t/a. Es ist bekannt, dass CBZ in Kläranlagen und in der Umwelt biologisch nicht abgebaut wird. Daher werden Konzentrationsmessungen von CBZ in Umweltstudien oftmals als Maß für den Anteil an gereinigtem Abwasser in Oberflächengewässern verwendet. Das Antiepileptikum Oxcarbazepin (OXC) wird in Deutschland derzeit in geringeren Mengen von ca. 12 t (in 2012) verschrieben. Seine Verschreibungsmengen werden aufgrund der geringeren Nebenwirkungen im Vergleich zu CBZ vermutlich weiter zunehmen. Beide Arzneimittel werden im menschlichen Körper zu 70 bzw. 98 % metabolisiert und daher größtenteils als Humanmetabolite über den Urin ausgeschieden. Der Hauptmetabolit von Carbamazepin, das 10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin (DiOHCBZ), wurde sowohl in Kläranlagenabläufen als auch in Fließgewässern und sogar in Trinkwasser nachgewiesen (Kaiser et al. 2014). Teilweise liegen die Konzentrationen dieses Metaboliten über denen des Wirkstoffs. Auch der Hauptmetabolit von OXC, das 10,11-Dihydro-10-hydroxycarbamazepin (10OHCBZ), kann in den Abläufen kommunaler Kläranlagen und Fließgewässern nachgewiesen werden.

In Belebtschlamm wurden die nachfolgend genannten Transformationsprodukte identifiziert: 1-(2-Benzoesäure)-(1H,3H)-Quinazolin-2,4-dion (BaQD), 1-(2-Benzoesäure)-(1H,3H)-quinazolin-2-on (BaQM), 9-Aldehyd-Acridin, 9-Carboxyl-Acridine (9-CA-ADIN), Hydroxy-9-

CA-ADIN, Acridon (ADON) und 11-Ketooxcarbazepin. Es zeigte sich, dass alle drei Ausgangsverbindungen DiOHCBZ, 10OHCBZ und OXC zu denselben oder sehr ähnlichen Transformationsprodukten abgebaut wurden (Kaiser et al. 2014). Ein deutlicher Unterschied wurde jedoch im Intensitätsmuster der einzelnen Transformationsprodukte beobachtet. Während BaQD als Haupttransformationsprodukt von DiOHCBZ identifiziert wurde, war 9-CA-ADIN das Haupttransformationsprodukt von OXC.

Die identifizierten Transformationsprodukte von DiOHCBZ, 10OHCBZ und OXC konnten sowohl in Kläranlagenabläufen (KA-Ablauf) als auch in Oberflächenwässern, Grund- und sogar im Trinkwasser nachgewiesen werden (Tabelle 2-2). Neben den Ausgangssubstanzen CBZ, DiOHCBZ, 10OHCBZ und OXC war vor allem 9-CA-ADIN mit bis zu 0,92 µg/l im KA-Ablauf und 0,19 µg/l im Trinkwasser nachweisbar. Eine Bewertung der Befunde ist derzeit aufgrund fehlender (öko)toxikologischer Daten nicht möglich.

Diese beiden Beispiele verdeutlichen, dass

- Transformationsprodukte (z.B. COFA) durch oxidative Verfahren wie Ozonung gebildet werden, die aufgrund ihrer hohen Polarität und Stabilität weder mikrobiologisch noch durch Sorption an Aktivkohle vollständig entfernt werden können,
- Transformationsprodukte wie 9-CA-Acridin durch mikrobielle Verfahren gebildet werden, die grund- und trinkwasserrelevant sind,
- aufgrund fehlender Daten derzeit eine umfassende toxikologische und ökotoxikologische Bewertung der Belastungen mit Transformationsprodukten weder für die Oberflächengewässer noch für das Trinkwasser möglich ist.

Tabelle 2-2: Konzentrationen [µg/l] von CBZ, OXC, DiOHCBZ, 10OHCBZ und ihren Transformationsprodukte in einer Kläranlage, Oberflächenwasser (in Klammern der Anteil des Abwassers) sowie einer Trinkwasseraufbereitungsanlage (Kaiser et al. 2014)

	n	CBZ	DiOHCBZ	10 OHCBZ	OXC	BaQD	9-CA-ADIN	ADON
KA Zulauf	2	1,5	5,0	1,6	0,043	0,16	0,70	<BG
KA Ablauf	2	1,5	3,4	1,4	0,027	0,14	0,92	<BG
Oberflächenwasser								
Rhein	3	0,08	0,14	0,046	0,027	<BG	<BG	<BG
Lippe	3	0,22	0,51	0,19	<BG	<BG	0,099	<BG
kleiner Kanal	3	0,065	0,13	0,029	<BG	<BG	0,051	<BG
kleiner Fluss (90 % KA-Ablauf)	3	0,89	2,0	0,82	0,23	0,074	0,30	<BG
kleiner Fluss (> 90 % KA-Ablauf)	3	0,66	1,9	0,63	0,10	<BG	0,27	0,027
Wasserwerk								
Rohwasser	3	0,21	0,34	0,037	0,014	0,040	0,48	<BG
Trinkwasser	3	0,21	0,32	0,021	<BG	0,026	0,19	<BG

<BG: Konzentration unter der Bestimmungsgrenze

n: Anzahl der gemessenen Proben

Zur Bewertung der Umwelt- und Trinkwasserrelevanz einer Substanz müssen sowohl der Abbau der Arzneimittelwirkstoffe als auch der Abbau der Humanmetabolite in Kläranlagen und der aquatischen Umwelt und der Trinkwasseraufbereitung bekannt sein.

2.4.2 Iodierte Röntgenkontrastmittel

2.4.2.1 Eintragsmengen

Bei den iodierten RKM wird zwischen ionischen wie Diatrizoat und den nicht ionischen Verbindungen wie Iopromid, Iopamidol und Iomeprol unterschieden. Alle RKM sind extrem gut wasserlöslich und werden im menschlichen Körper nicht metabolisiert. Aufgrund des hohen und tendenziell steigenden Verbrauchs werden RKM im gesamten urbanen Wasserkreislauf nachgewiesen. Aktuelle Zahlen zeigen eine deutliche Steigerung des jährlichen Verbrauchs in Deutschland auf sogar über 250 t des Topsellers unter den RKM im Jahr 2012 (Abbildung 2-7, Tabelle 2-3) (UBA 2013b).

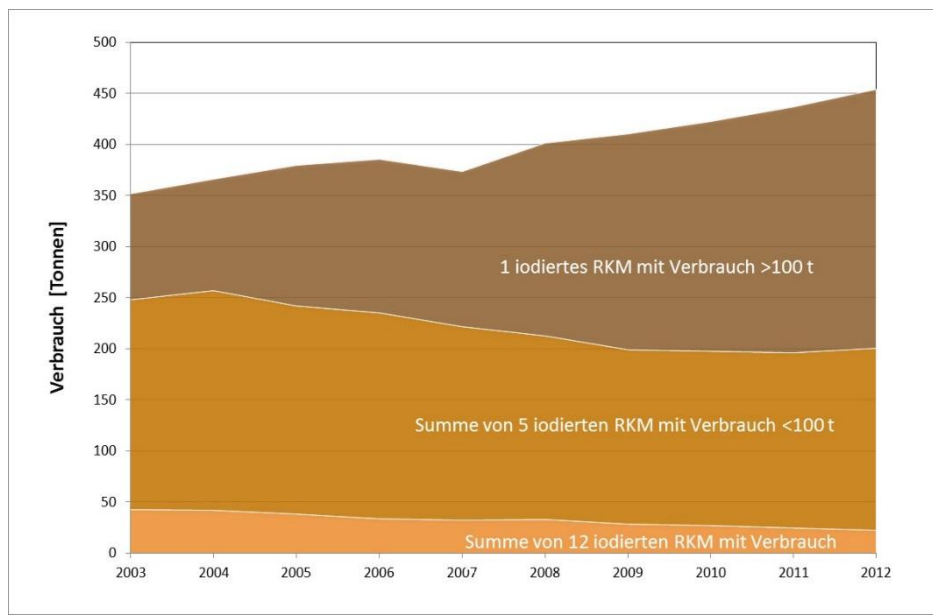


Abbildung 2-7: Übersicht über die in den Jahren 2003-12 in Deutschland meistverbrauchten iodhaltigen Röntgenkontrastmittel (Quelle: IMS Health 2014; Zusammenstellung: UBA)

Tabelle 2-3: Verbrauchsmengen in Deutschland für alle zugelassenen RKM

2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
352 t	366 t	380 t	386 t	374 t	402 t	410 t	423 t	437 t	454 t

2.4.2.2 Umweltauswirkungen

Nach Angaben des UBA zeigen die vorliegenden Daten, dass RKM ökotoxikologisch eher nicht relevant sind. Die Stoffe sind nicht genotoxisch und zeigen nachweislich kein neurotoxisches oder Keimzellen schädigendes Potenzial. Subchronische und chronische (lebenslange) Tierversuche fehlen bislang für alle RKM und es können auch (noch) keine lebenslang duldbaren Aufnahmemengen berechnet werden. Daher sind für RKM weder Umweltqualitätsnormen (UQN), noch Vorschläge für UQN vorhanden. Für Iopromid wurde ein PNEC-Wert von 6800 µg/l beschrieben (UBA 2012). Selbst in den Zuläufen von Kläranlagen waren derart hohe Konzentrationen nicht nachweisbar. Eine Akkumulation dieser extrem polaren Stoffe in Organismen ist nicht zu erwarten. Ihr häufiger Nachweis im Trinkwasser wird aus Sicht der Wasserversorger dennoch sehr kritisch bewertet, zumal durch Chlorung aus dem RKM Iopamidol toxische Transformationsprodukte entstehen können (siehe unten).

Tabelle 2-4: Gesundheitliche Orientierungswerte (UBA 2013a) sowie Zielwerte der europäischen Trinkwasserversorger für RKM (IAWR et al. 2013) für RKM

Wirkstoff	UQN-V [$\mu\text{g/l}$]	GOW [$\mu\text{g/l}$]	Zielwerte europäische Trinkwasserversorger [$\mu\text{g/l}$]
lopromid	-	1	0,1
lopamidol	-	1	0,1
lomeprol	-	1	0,1

2.4.2.3 Transformationsprodukte

Insgesamt wurden durch *mikrobiologische* Umsetzungen 46 Transformationsprodukte der nichtionischen RKM lomeprol, lopromid, lohexol und lopamidol identifiziert (Kormos et al. 2010). Eine Messkampagne in einer konventionellen Kläranlage mit einem Schlammalter von über 10 Tagen ergab, dass lohexol, lomeprol und lopromid zu mehr als 80% und lopamidol zu etwa 35% transformiert wurden (Kormos et al., 2011). Insgesamt wurden 26 der zuvor identifizierten Transformationsprodukte im Kläranlagenablauf und 35 Transformationsprodukte in Oberflächengewässern detektiert. Sowohl die Uferfiltration als auch die Grundwasseranreicherung veränderten signifikant das Muster der nachweisbaren Transformationsprodukte, in dem sie zu einer Erhöhung des Anteils der Transformationsprodukte führten, die gegen Ende des Abbauweges gebildet werden. Die polaren Transformationsprodukte, wie z.B. lohexol TP599, lomeprol TP643, lopromid TP701A und lopromid TP643, werden - wenn überhaupt - nur unvollständig bei der Trinkwasseraufbereitung (z.B. durch Aktivkohlebehandlung) entfernt. Demzufolge konnten einige Transformationsprodukte der RKM in Grund- und Trinkwasser in Konzentrationen von über 0,1 $\mu\text{g/l}$ nachgewiesen werden (Tabelle 2-5). Für das Transformationsprodukt lomeprol TP687 wurde im Trinkwasser sogar eine Maximalkonzentration von 0,5 $\mu\text{g/l}$ ermittelt.

Tabelle 2-5: Konzentrationen [ng/l] und 95%-Konfidenzintervalle von RKM und ausgewählten biologischen Transformationsprodukte im Trinkwasser von drei deutschen Wasserversorgern (WV). Die Angaben in Klammern stellen die Bestimmungsgrenzen dar (BG).

	Diatrizaot	lohexol	lohexol TP657	lomeprol	lomeprol TP761*	lomeprol TP745*	lomeprol TP701	lomeprol TP687*	lomeprol TP643	lomeprol TP629
WV1	130 \pm 10	<BG (3)	8 \pm 1	<BG(3)	<BG (1)	<BG (3)	7 \pm 1	<BG (1)	480 \pm 40	2 \pm 1
WV2	91 \pm 7	<BG (3)	7 \pm 1	11 \pm 2	7 \pm 4	380 \pm 60	120 \pm 20	500 \pm 60	250 \pm 20	400 \pm 40
WV4	55 \pm 23	<BG (1)	13 \pm 1	<BG (3)	<BG (3)	<BG (3)	9.4; 8.1	21 \pm 2	35 \pm 12	53 \pm 12
	lopromid	lopromid TP805A*	lopromid TP759	lopromid TP701A	lopromid TP701B	lopromid TP643	lopamidol	lopamidol TP791	lopamidol TP773*	lopamidol TP761
WV1	<BG (3)	<BG (3)	<BG(3)	40 \pm 11	<BG (1)	19 \pm 4	20; 15	<BG (1)	<BG (1)	<BG (1)
WV2	21 \pm 12	18 \pm 1	260 \pm 11	170 \pm 4	40 \pm 8	40 \pm 1	270 \pm 30	42 \pm 4	30 \pm 8	29 \pm 9
WV4	<BG (3)	<BG (10)	3 \pm 2	22 \pm 6	7 \pm 2	13 \pm 3	7 \pm 1	<BG (3)	<BG (3)	<BG (3)

Das RKM lopamidol gehört wegen seiner Persistenz und Polarität zu den anthropogenen Stoffen, die vergleichsweise häufig in den Rohwässern der Wasserwerke nachweisbar sind. lopamidol wird weder bei der Uferfiltration noch durch Aktivkohlefiltration zu nennenswerten Anteilen entfernt. Durch die Chlorung wird lopamidol jedoch zu erheblichen Anteilen transformiert. Die Transformation von lopamidol führte bei der Chlorung zu einer verstärkten Bildung von Iodo-Trihalomethanen und Iodo-Essigsäuren, die bekanntermaßen stark geno-

toxisch und / oder zytotoxisch für Zellen höherer Organismen sind. Nach Aufkonzentrierung von gechlortem Iopamidol-haltigen Wasser steigt in Abhängigkeit von TOC und Chlordosis die Anzahl der DNA-Schäden in CHO-Zellen (Ovarienzellen von Hamstern) stark an (Duirk et al. 2011). D.h. aus dem toxikologisch völlig unbedenklichen Iopamidol können durch Chlorung Transformationsprodukte entstehen, die ein hohes toxisches Potenzial besitzen. Des Weiteren konnten eine Reihe höhermolekularer Transformationsprodukte nachgewiesen werden, deren Toxizität völlig unbekannt ist (Wendel et al. 2014). Aufgrund der gebildeten Nitro- und Anilin-Gruppen sowie des Austauschs von Iod gegen Chlor ist jedoch nicht auszuschließen, dass auch einige dieser höhermolekularen Transformationsprodukte ein hohes toxisches Potenzial besitzen.

Diese beiden Beispiele verdeutlichen, dass

- biologische Prozesse (wie Belebtschlammbehandlung, Uferfiltration) zur Bildung einer Vielzahl zumeist unbekannter polarer Transformationsprodukte von RKM führen, obwohl die RKM im menschlichen Stoffwechsel nicht transformiert werden,
- in Grund- und Trinkwässern die RKM und deren mikrobiologische Transformationsprodukte in relativ hohen Konzentrationen auftreten können,
- eine toxikologisch völlig unbedenkliche Substanz, wie Iopamidol, durch die Chlorung zu Transformationsprodukten, die genotoxisch sind, reagieren kann.

2.4.3 Tierarzneimittel

2.4.3.1 Eintragsmengen

In der Tiermedizin sind ca. 600 Wirkstoffe zugelassen, wobei viele der im Gewässer nachgewiesenen Tierarzneimittel auch in der Humanmedizin verwendet werden (LfU 2008).

Obwohl Tierärzte die Medikamentenabgabe in Form von Arzneimittelanwendungs- und -abgabebelegen bereits seit einigen Jahren dokumentieren und Landwirte die Behandlungen in ihre Stallbücher eintragen müssen, sind verlässliche Zahlen zu Verschreibungs- und Anwendungsmengen von Tierarzneimitteln in Deutschland selten und schwer erhältlich, da die vor Ort erhobenen Daten nicht zusammengeführt werden. Seit 2011 sind pharmazeutische Unternehmen und Großhändler verpflichtet die Abgabemengen zu erfassen und zu melden. Antibiotika machen den Großteil der abgegebenen Tierarzneimittel aus. Im Jahr 2013 wurden 454 t Tetrazykline, 473 t Penicilline, 152 t Sulfonamide, 126 t Makrolide, 125 t Polypeptid-Antibiotika und rund 125 t Antibiotika weiterer Wirkstoffgruppen abgegeben (BVL 2014).

2.4.3.2 Umweltauswirkungen

Für einen Teil der Tierarzneimittelwirkstoffe liegen PNEC-Werte für Oberflächengewässer vor. Wie Ergebnisse von publizierten Labor- und Freilandstudien zeigen, sind vor allem Vertreter der Antiparasitika und Antibiotika ökotoxikologisch relevant. (UBA 2014b). In Zulassungsverfahren müssen seit 2001 umfangreiche Daten zu Umweltauswirkungen vorgelegt werden. Diese können aber aus Urheberrechtsgründen nicht für die UQN-Ableitung genutzt werden. Die Versagung einer Zulassung aus Umweltgründen ist bei Tierarzneimittelwirkstoffen möglich.

In Grundwässern wurden selbst für „worst-case“-Messstellen bei einer Untersuchung von 23 Antibiotika bzw. Antiparasitika nur in wenigen Fällen zumeist sehr niedrige Konzentrationen an Sulfonamiden gefunden. Ein ubiquitärer Eintrag in das oberflächennahe Grundwasser konnte somit nicht nachgewiesen werden (UBA 2014a).

2.4.3.3 Transformationsprodukte

Über die Nachweise von Transformationsprodukten von Tierarzneimitteln in Grundwässern liegen zu wenige Informationen vor, daher wird hier nicht weiter darauf eingegangen.

2.5 Vorkommen in Oberflächenwässern

Aufgrund hoher Einsatzmengen in Deutschland und meist mäßiger bis schlechter biologischer Abbaubarkeit werden Arzneimittelwirkstoffe, deren Metabolite und die mikrobiologisch gebildeten Transformationsprodukte ganzjährig und flächendeckend über kommunale Kläranlagen in die aquatische Umwelt eingetragen. In Oberflächengewässern werden sie in Konzentrationen von wenigen Nanogramm je Liter (ng/l) bis zu einigen Mikrogramm je Liter ($\mu\text{g/l}$) nachgewiesen. Die Konzentrationen stehen wie zuvor beschrieben in direktem Zusammenhang zu den Verbrauchsmengen, dem Metabolismus im Körper, der Transformation / Sorption in Kläranlagen und Oberflächengewässern sowie der Verdünnung in Oberflächengewässern.

Mittlerweile wurden weit über hundert Wirkstoffe unterschiedlicher Indikationsgruppen sowie einige ausgewählte Metaboliten und Transformationsprodukte in Oberflächengewässern und auch im gereinigten Abwasser analysiert. Viele dieser Substanzen werden in deutschen Fließgewässern regelmäßig nachgewiesen (UBA, 2012). Umfangreichere Datenbestände liegen aus mehreren deutschen Flussgebieten insbesondere für RKM und solchen Arzneimittelwirkstoffen vor, die vom BLAC 2003 zur weiteren Untersuchung empfohlen wurden. Hierzu zählen Lipidsenker (z.B. Bezafibrat), Antiepileptika (z.B. Carbamazepin), Antiphlogistika (z.B. Diclofenac, Ibuprofen), Antibiotika (z.B. Sulfamethoxazol, Clarithromycin, Trimethoprim, Erythromycin) und Betablocker (z.B. Metoprolol, Sotalol). Aktuelle Ergebnisse aus mehreren Bundesländern belegen, dass auch Vertreter weitere Indikationsgruppen wie Antidiabetika (z.B. Metformin), Antidepressiva (z.B. Venlafaxin), Virustatika (z.B. Aciclovir) oder AT1-Antagonisten (z.B. Valsertan) ubiquitär in deutschen Fließgewässern in vergleichsweise hohen Konzentrationen (bis in den $\mu\text{g/l}$ -Bereich) nachweisbar sind (IKSR 2014, UM BW und LUBW 2014, IKSD, 2015).

Die untersuchten Fließgewässer umfassen die großen Flüsse mit mittleren Abflüssen (MQ) von über $500 \text{ m}^3/\text{s}$ (Rhein, Elbe, Donau, etc.) wie auch sehr kleine Bäche mit weniger als $10 \text{ m}^3/\text{s}$. Der Anteil von kommunalem Abwasser bei MQ reicht von $< 1\%$ bis zu $> 40\%$, also von sehr gering bis zu sehr hoch.

Hierbei ist zu betonen, dass aufgrund der hohen jährlichen Verbrauchsmengen keine der untersuchten Abwasserproben und Fließgewässer frei von Arzneimittelrückständen war (Abb. 5.1.1). Die Konzentrationsbereiche in den Fließgewässern werden im Wesentlichen durch den Anteil an gereinigtem Abwasser bestimmt (siehe Abb. 5.1.1). Daher werden in kleineren Gewässern, die einen besonders hohen Abwasseranteil aufweisen, die höchsten Konzentrationen nachgewiesen.

Nachfolgend wird die Belastungssituation lediglich exemplarisch für eine Auswahl von Stoffen dargestellt, die in mehreren Bundesländern bzw. der IKSR untersucht wurden.

Die höchsten Konzentrationen an Arzneistoffen, deren Metaboliten und Transformationsprodukte finden sich in der Regel

- in den Gewässern, die einen hohen Anteil an gereinigtem kommunalem Abwasser aufweisen
- in Einzelfällen in Gewässern bzw. Gewässerabschnitten, an denen Arzneimittelwirkstoffe punktuell über Produktionsbetriebe eingetragen werden.

2.5.1.1 Belastungssituation im Rheineinzugsgebiet

Eine breite Übersicht über die im Rhein und seinen großen Zuflüssen nachweisbaren Arzneistoffe liefert das in 2013 durchgeführte Sonderuntersuchungsprogramm der IKSR. Hierin wurden der Rhein im Längsverlauf sowie die größeren Zuflüsse (Neckar, Main, Mosel) mittels einer neu entwickelten Analysenmethode basierend auf der LC-Orbitrap-MS-Detektion u.a. auf 91 Arzneistoffe und auf Metaboliten untersucht. Hierbei wurden insgesamt 55 Arzneistoffe sowie Metabolite oberhalb der analytischen Bestimmungsgrenzen von 0,001 – 0,2 µg/l nachgewiesen. 19 Arzneistoffe und 6 Metabolite wurden an allen Messstellen detektiert. Exemplarisch sind die Ergebnisse für Carbamazepin, Diclofenac und Sulfamethoxazol in Abbildung 2-8 dargestellt.

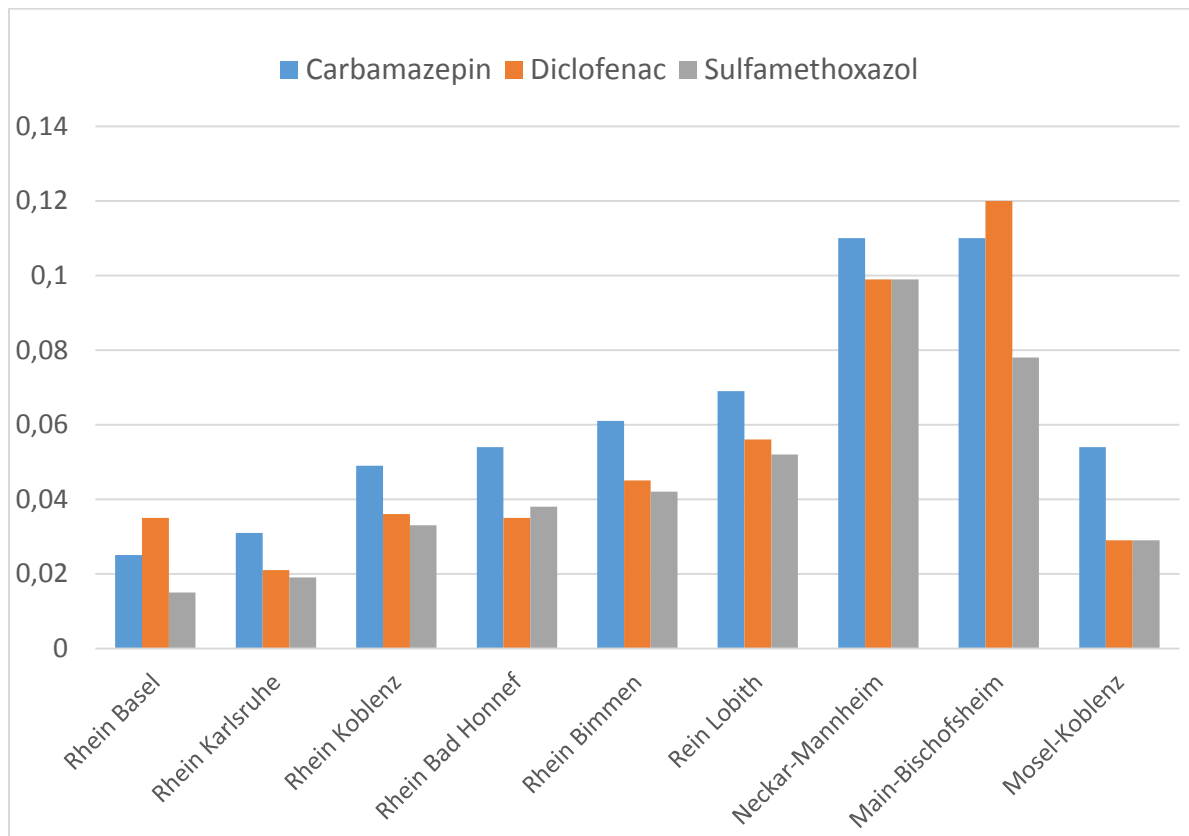


Abbildung 2-8: Jahresmittelwerte ausgewählter Humanarzneimittel 2013 im Längsverlauf des Rheins sowie größerer Zuflüsse (in µg/l, IKSR 2014)

Die Wirkstoffe Metformin, Hydrochlorothiazid, Gabapentin und Valsartan sowie die Metabolite Furosemid, Valsartansäure, 4-Formylaminoantipyrin, N-Acetyl-4-aminoantipyrin und Atenololsäure wiesen die insgesamt höchsten Konzentrationen auf mit Maxima über 0,3 µg/l sowie zur Verfügung gestellte Untersuchungsdaten). Für die Wirkstoffe Metformin, Hydrochlorothiazid, Gabapentin und Valsartan sind die Ergebnisse in

Abbildung 2-9 dargestellt (IKSR 2014).

Insgesamt zeigt sich, dass die Arzneimittelwirkstoffgehalte im Längsverlauf des Rheins vom Hochrhein bei Basel bis zur deutsch-niederländischen Grenze bei Lobith mit zunehmendem Abwasseranteil deutlich ansteigen. Höhere Konzentrationen weisen die Zuflüsse Neckar und Main auf, welche gegenüber dem Rhein höhere Abwasseranteile aufweisen (siehe

Abbildung 2-9).

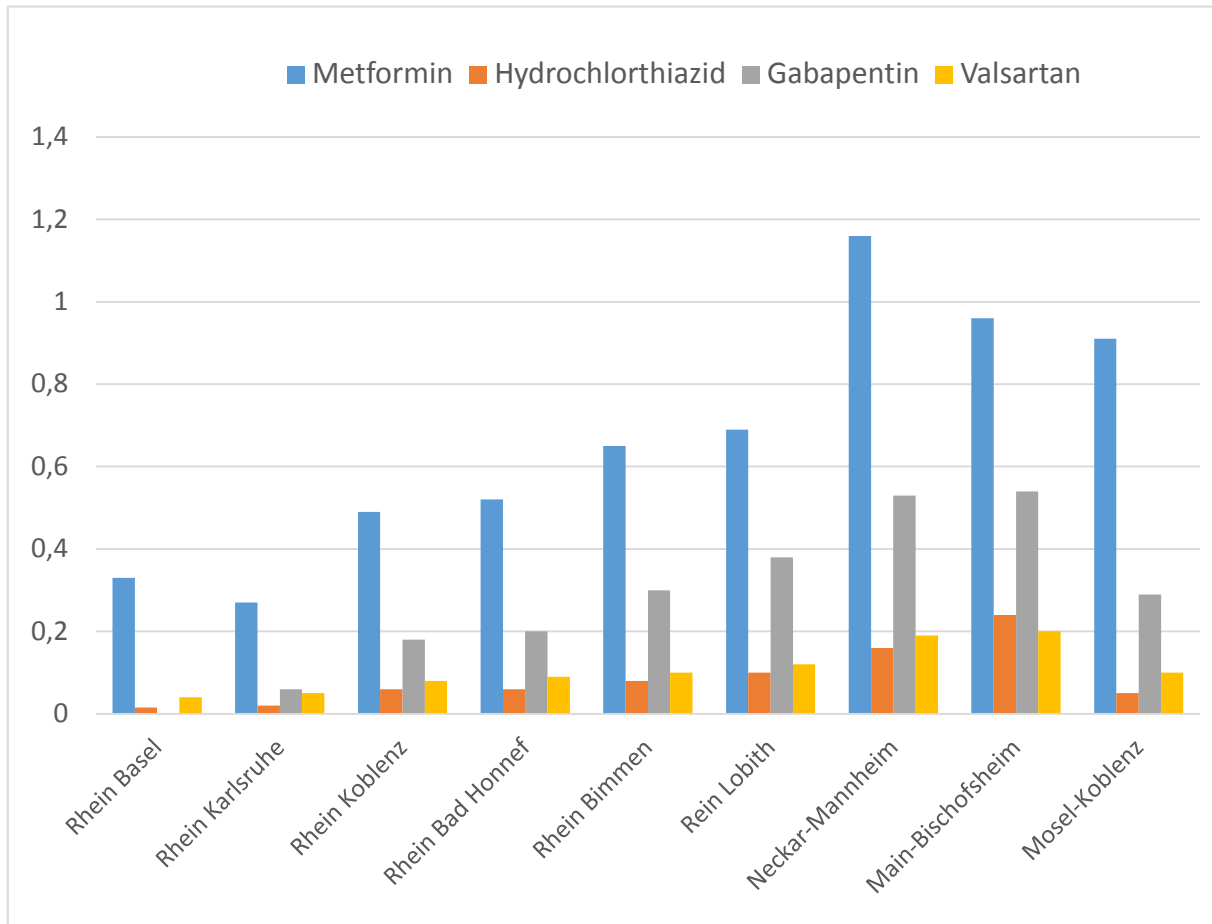


Abbildung 2-9: Jahresmittelwerte weiterer, mengenmäßig bedeutsamer Humanarzneimittel 2013 im Längsverlauf des Rheins sowie größerer Zuflüsse (in µg/l, IKS 2014)

Im Einzugsgebiet des Rheins wurden in jüngster Zeit z.B. durch Baden-Württemberg in 2012/2013 insgesamt 19 Messstellen über ein Jahr hinweg monatlich auf 15 Arzneimittelwirkstoffe und vier Metaboliten untersucht (UM BW und LUBW 2014). Die repräsentativ ausgewählten Messstellen decken eine breite Spannbreite der auch in kleineren Fließgewässern vorhandenen Abwasseranteile ab, sodass der Zusammenhang zwischen Abwasseranteil im Gewässer und Konzentrationsniveau der Arzneimittel bzw. Metabolite herausgearbeitet werden kann (siehe Abbildung 2-10 und Abbildung 2-11).

Die in Baden-Württemberg durchgeführten Untersuchungen belegen zudem, dass Metformin, Gabapentin, Hydrochlorothiazid, die Metaboliten des Schmerzmittels Metamizol N-Acetyl-4-aminoantipyrin und N-Formyl-4-aminoantipyrin sowie 10,11-Dihydro-10,11-dihydroxy-carbamazepin flächendeckend in hohen Konzentrationen im gereinigten Abwasser und in den Fließgewässern nachgewiesen werden können. In den Kläranlagenabläufen lagen die Gehalte im Mittel deutlich über 1 µg/l. Für Guanylarnstoff, dem Metabolit von Metformin, wurde sogar ein Medianwert von 38 µg/l ermittelt.

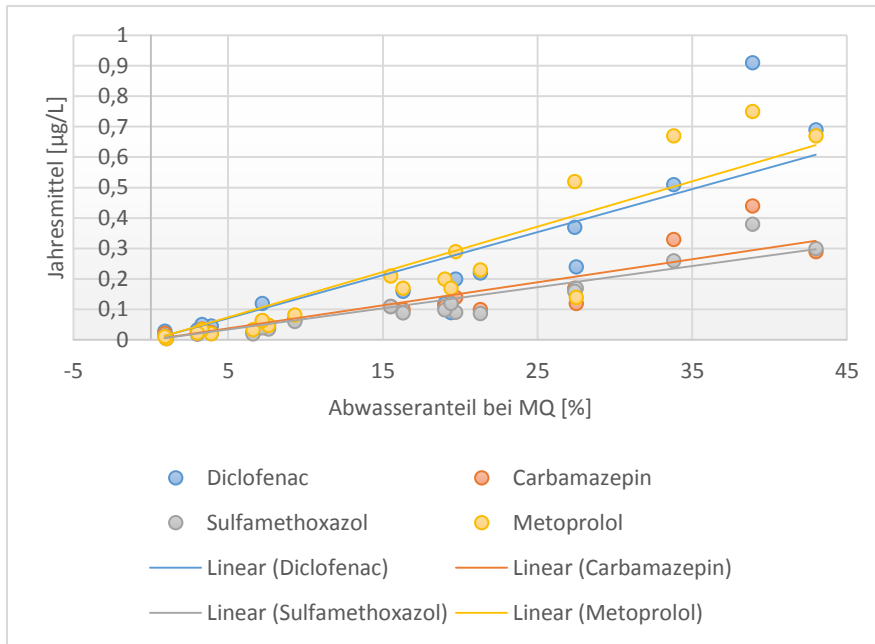


Abbildung 2-10: Zusammenhang zwischen Abwasseranteilen und mittleren Konzentrationen verschiedener Arzneimittelwirkstoffe in Fließgewässern Baden-Württembergs (UM BW und LUBW 2014)

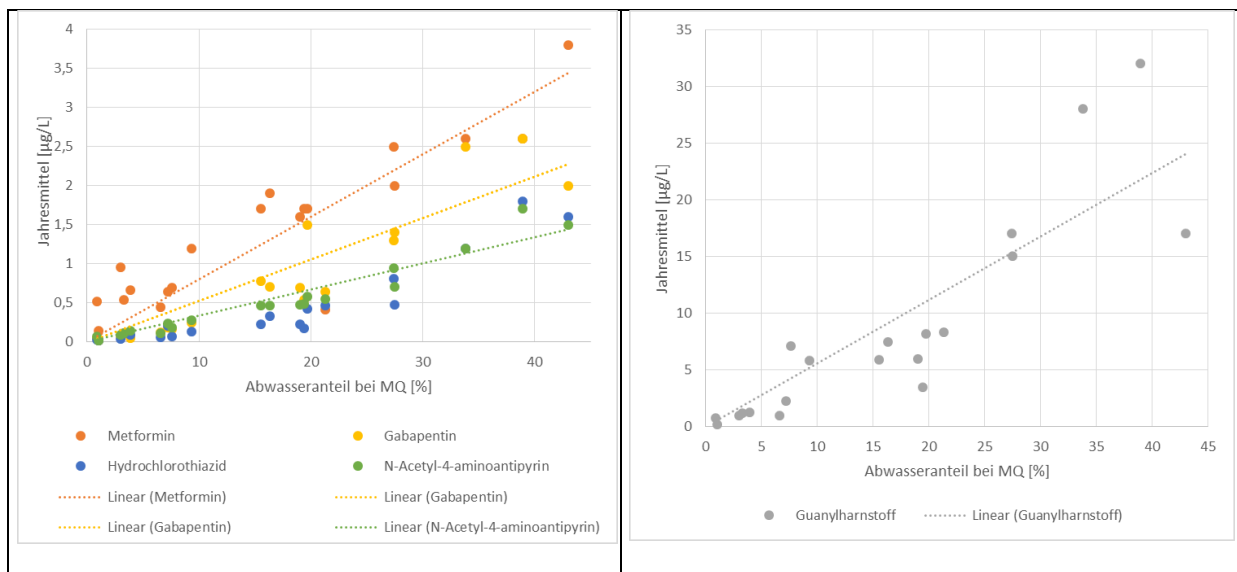


Abbildung 2-11: Zusammenhang zwischen Abwasseranteilen und mittleren Konzentrationen verschiedener Arzneimittelwirkstoffe sowie den Metaboliten N-Acetyl-4-aminoantipyrin und Guanylarnstoff in Fließgewässern Baden-Württembergs (UM BW und LUBW 2014).

Auch das Konzentrationsniveau an RKM steigt im Rhein im Fließverlauf vom Hochrhein bis zur Mündung kontinuierlich an (siehe Abbildung 2-12 (IKSR 2014)). Bei Basel liegen die mittleren Konzentrationen bei den meisten RKM noch unter 0,1 µg/l. Am Niederrhein und am Deltarhein liegen die Konzentrationen meist zwischen 0,2 und 0,5 µg/l. Maximal wurden im Rhein Konzentrationen bis 1,3 µg/l festgestellt. In einzelnen Gewässern mit extrem hohen Abwasseranteilen wie z.B. Emscher oder Lippe sind teilweise Konzentrationen von bis zu 10 µg/l nachweisbar.

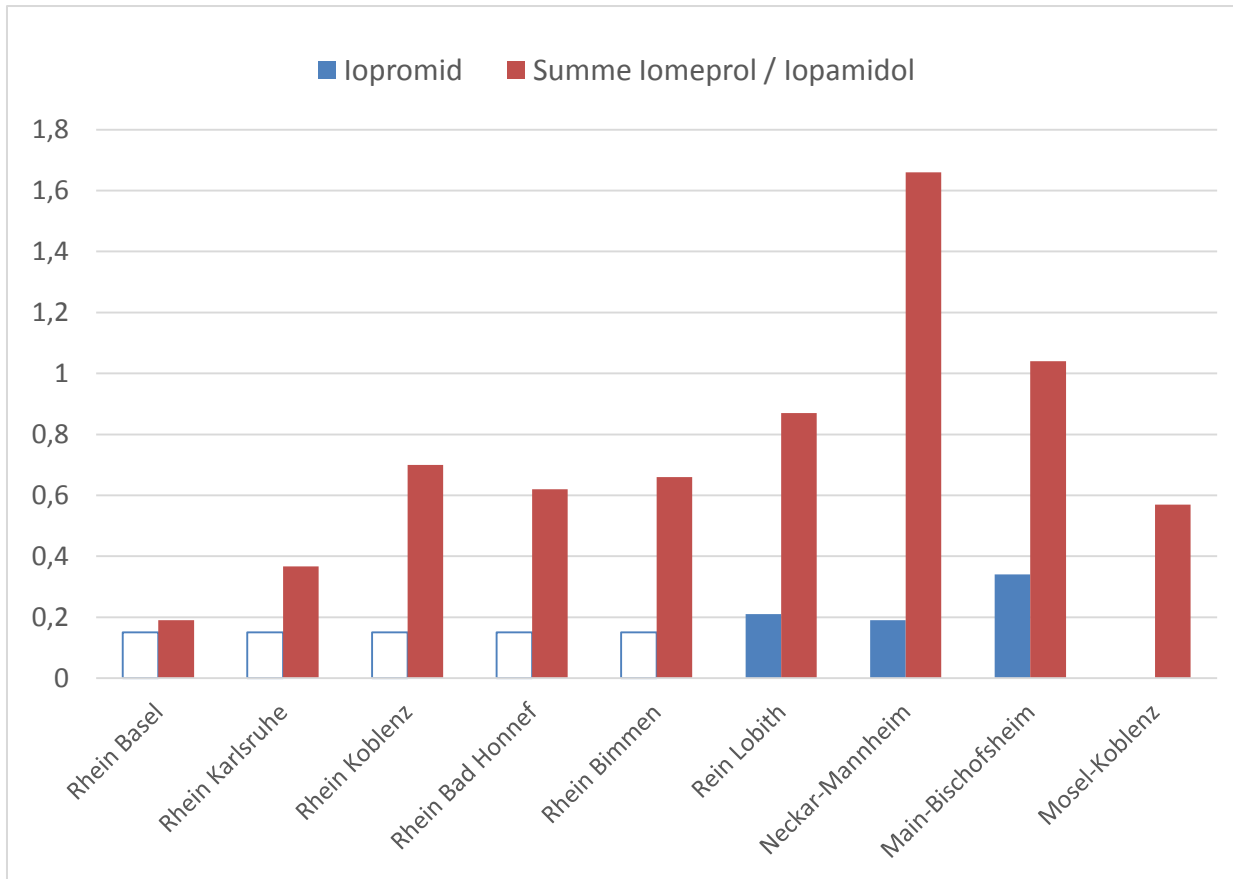


Abbildung 2-12: Jahresmittelwerte ausgewählter Röntgenkontrastmittel in 2013 im Längsverlauf des Rheins sowie größerer Zuflüsse (in µg/l, IKSR 2014)

RKM werden im Auslauf kommunaler Kläranlagen in Konzentrationen zwischen 0,02 und 165 µg/l nachgewiesen, bei Kläranlagen mit erhöhtem Anteil Klinikabwasser in Konzentrationen zwischen 0,5 und >100 µg/l (IKSR 2011). In einer Untersuchung des LANUV NRW in 2010 wurden im Ablauf einer kleineren Kläranlage, die keine Abwässer aus Kliniken aufbereitet, nachweisbare (hohe) Konzentrationen von Iopamidol (3,8 µg/l), Iopromid (0,35 µg/l) und Iomeprol (2,6 µg/l) ermittelt (IKSR 2011). Bei geringer Verdünnung können die Konzentrationen in Abwässern aus Kläranlagen zu hohen Konzentrationen in kleinen Flüssen führen. Beispielsweise wurden im hessischen Winkelbach bis zu 100 µg/l Diatrizoat gemessen (IKSR 2011).

Bewertung der Befunde auf Grundlage von UQN-Vorschlägen

Im Rheineinzugsgebiet werden Überschreitungen der UQN-Vorschläge (siehe Tabelle 2-1) insbesondere durch den Schmerzmittelwirkstoff Diclofenac weitverbreitet vorgefunden. Selbst im Rhein werden bereits im Hochrhein bei Basel Konzentrationen an Diclofenac vorgefunden, welche die Hälfte des UQN-Vorschlags überschreiten. Im weiteren Längsverlauf bis zur deutsch-niederländischen Grenze steigen die Konzentrationen bis in den Bereich des UQN-Vorschlags an. In den großen Zuflüssen Neckar und Main mit hohen Abwasseranteilen wird der UQN-Vorschlag deutlich überschritten. Bei den in Baden-Württemberg durchgeführten Untersuchungen im Rheineinzugsgebiet, welche insbesondere auch kleinere Fließgewässer mit hohen Abwasseranteilen mit einschlossen, wurden an rund 74% der Messstellen Überschreitungen des UQN-Vorschlags durch Diclofenac festgestellt.

Darüber hinaus werden im Rheineinzugsgebiet Überschreitungen von UQN-Vorschlägen, wenn auch in deutlich geringerem Ausmaß und nur in Gewässern mit hohen Abwasseranteilen, durch die Antibiotika Clarithromycin und in Einzelfällen durch Sulfomethoxazol beobachtet. So wurden bei den in Baden-Württemberg durchgeführten Untersuchungen Überschreitungen des UQN-Vorschlags durch Clarithromycin an drei Messstellen (entsprechend 16%

der Untersuchungsstellen) festgestellt. Bei Carbamazepin und Sulfamethoxazol werden zwar im gereinigten Abwasser Gehalte bis in den Bereich des UQN-Vorschlags gemessen, jedoch lagen die Konzentrationen in den untersuchten baden-württembergischen Gewässern durchweg unter den jeweiligen UQN-Vorschlägen. Bei Metoprolol lagen auch die Gehalte im konventionell gereinigten Abwasser sehr deutlich unter dem UQN-Vorschlag von 43 µg/l.

Das in Fließgewässern vorgefundene Konzentrationsniveau an verschiedenen Arzneimittelwirkstoffen (z.B. Metformin, Gabapentin) und RKM (z.B. Iopamidol, Iomeprol) überschreitet weitverbreitet und bereits auch in Fließgewässern mit vergleichsweise geringem Abwasseranteil den seitens der Wasserwerke angestrebten Zielwert von 0,1 µg/l. Die Aufbereitung zu Trinkwasser wird hierdurch erschwert, soweit Fließgewässer direkt oder zur Grundwasseranreicherung als Rohwasser für die Trinkwassergewinnung herangezogen werden.

2.5.1.2 Belastungssituation im Elbeeinzugsgebiet

Im Einzugsgebiet der Elbe wurden durch die Bundesländer Arzneimittel und RKM in unterschiedlichen Intensitäten im Zeitraum 2009 bis 2013 in ausgewählten Messkampagnen untersucht. Die Messintervalle reichen von vier Messungen bis zu 13 Messungen im Jahr. Die Anzahl der untersuchten bzw. dokumentierten Stoffe je Messstelle variieren zwischen drei bis zu über 30 Wirkstoffe. Insgesamt wurden im Elbegebiet ca. 200 Messstellen in den Jahren 2009 bis 2013 mindestens im Rahmen einer Jahresmesskampagne auf Humanarzneiwirkstoffe und / oder RKM analysiert. Die Tabelle 2-6 gibt einen statistischen Überblick für ausgewählte Stoffe im Untersuchungszeitraum.

Tabelle 2-6: Positive Befunde an ausgewählten Arzneistoffen im Elbeeinzugsgebiet für den Untersuchungszeitraum 2009 bis 2013 über der Bestimmungsgrenzen (BG), n: Anzahl der untersuchten Proben

Stoff	n	n>BG	% > BG
Diclofenac	2893	1711	59%
Carbamezepin	3121	2371	76%
Clarithromycin	907	384	42%
Erythromycin	1442	131	9%
Metropolol	2013	1463	73%
Roxythromycin	508	183	36%
Sulfamethoxazol	2161	1272	59%
Summe	13045	7515	58%

Wie in anderen Einzugsgebieten sind auch im Elbegebiet die Befunde an **Diclofenac** auffällig und repräsentieren im Sinne einer Leitsubstanz den Grad der Belastungen für immisionsgleiche Gewässerabschnitte. Die Anzahl der Messwerte über der Bestimmungsgrenze liegt im Elbegebiet bei insgesamt 58 % aller Befunde. Die höchsten Jahresmittelwerte für Diclofenac wurden in Berlin im mit Abwässern hochbelasteten Teltowkanal mit Werten von 1,1 bis 1,9 µg/l gemessen. Die Belastungen aus dem Großraum Berlin erstrecken sich bis in den Potsdamer Raum der Unteren Havel (Mittelwerte 0,2 µg/l bis 0,9 µg/l). Ebenso zeigen die Mittel- bzw. Unterläufe von Schwarzer Elster (Sachsen (SN)), Weißer Elster (SN, Sachsen-Anhalt (ST)), Saale (ST), Bode (ST) und Spree (Berlin (BE)) durchweg erhöhte Jahresdurchschnittswerte. Diese liegen im Bereich von 0,09 µg/l bis 0,3 µg/l. In diesen mäßig bis hochbelasteten Gewässern werden Maximalkonzentrationen von bis zu 0,8 µg/l gemessen (Schwarze Elster in SN). Der eigentliche Mündungspegel der Schwarzen Elster (ST bei Gorsdorf) wurde im Untersuchungszeitraum nicht untersucht. Die Alster in Hamburg repräsentiert einen typischen Verlauf der Abnahme von Konzentrationen im Längsverlauf in Ab-

hängigkeit vom Abwasseranteil und Verdünnungsgrad. Liegen die Größenordnungen der mittleren Konzentration in der abwasserbelasteten Ammersbek vor Einmündung in die Elbe bei Diclofenac noch im Bereich von 0,2 bis 0,6 µg/l, so sinken die mittleren Konzentrationen in der Elbe bei Haselknick auf rund 0,1 µg/l und kurz vor der Einmündung in die Elbe auf unter 0,01 µg/l. Neben Diclofenac zeigen Carbamazepin, Metropolol und Sulfamethoxazol hohe prozentuale Positivbefunde. Für Carbamazepin wurden ebenfalls im Berliner Teltowkanal die höchsten Befunde gemessen (MW 2010: 0,7 µg/l; Max 2010: 1,6 µg/l), gefolgt von der Weißen Elster in Schkeuditz (MW 2009: 0,39 µg/l) und der Ammersbek in Hamburg (MW 2009: 0,3 µg/l).

Der Elbestrom ist tendenziell geringer belastet als die größeren o.g. Zuflüsse. Auffällig sind die Befunde im Raum Magdeburg und Schnackenburg sowie in Hamburg (siehe Abbildung 2-13). Die Jahresmittelwerte in Magdeburg für Carbamezepin liegen im Zeitraum 2009 bis 2013 um 0,1 µg/l; der Höchstwert beträgt 0,34 µg/l (2010). Die höchsten Jahresmittelwerte bei Diclofenac werden im Elbelängsverlauf in Magdeburg mit Werten um 0,1 µg/l registriert; der gemessene Höchstwert an der Messstelle Magdeburg beträgt 0,39 µg/l. Die Belastungen im Raum Magdeburg sind vorrangig auf die Belastungen der Saale zurückzuführen. Der Zustrom über die Havel als größter Nebenfluss wirkt tendenziell eher verdünnend auf die Elbe. Die Belastung der Elbe unterhalb der Hamburger Kläranlage bei Seemannshöft liegt bei Diclofenac tendenziell um 30% höher als stromauf bei Zollenspieker. Bei den anderen Wirkstoffen (Carbamazepin, Erythromycin, Sulfamethoxazol) treten zwischen beiden Messstellen keine signifikanten Unterschiede auf. Die geringsten Belastungen werden am Mündungspegel Cuxhaven gemessen.

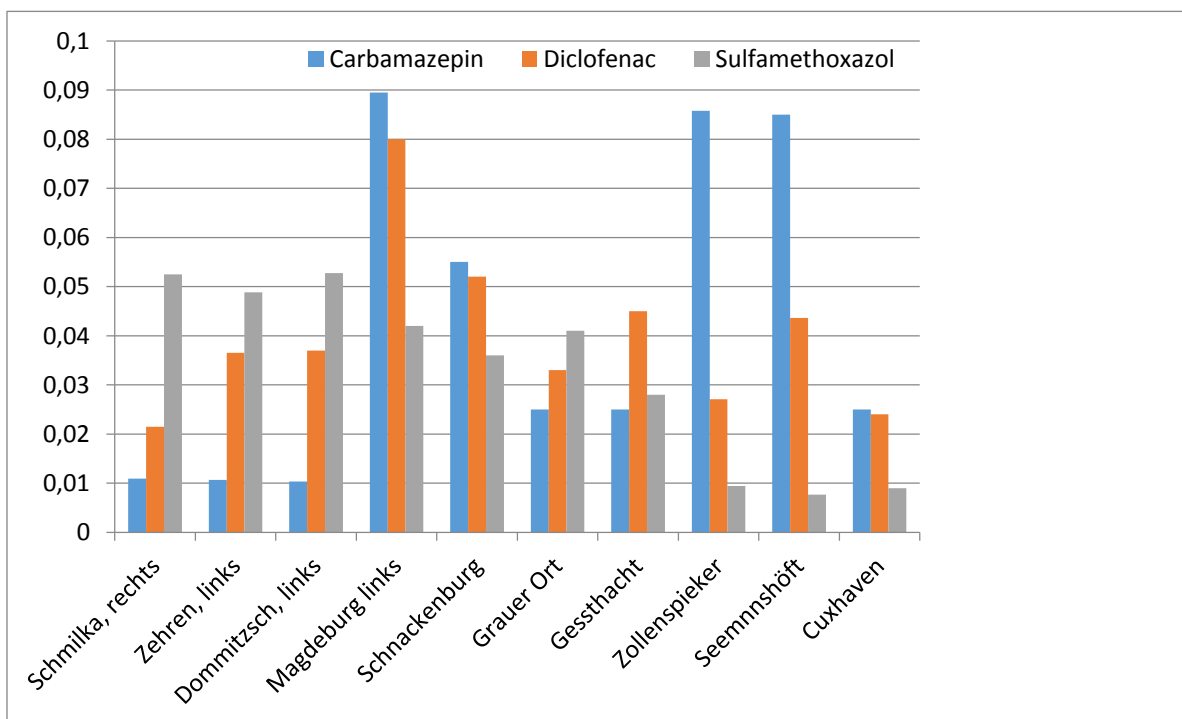


Abbildung 2-13: Jahresmittelwerte ausgewählter Humanarzneimittel 2011 im Längsverlauf der Elbe von Schmilka bis Cuxhaven in µg/l; Werte kleiner BG = BG)

Die Werte für RKM zeigen erwartungsgemäß ein ähnliches räumliches Belastungsbild. Die Tabelle 2-7 gibt einen Überblick über die Belastung ausgewählter Messstellen mit RKM.

Tabelle 2-7: Schwankungsbreite der Jahresmittelwerte bzw. Jahresmittelwert in µg/l für ausgewählte Röntgenkontrastmittel an Messstellen im Elbegebiet im Zeitraum 2009 bis 2013

		Iopromid	Iopamidol	Iomeprol	Iohexol
Schwarze Elster	Einlauf Senftenberger See	<0,05 - 0,16	<0,05 - 0,06	0,05 - 0,46	<0,05
Weißer Elster	uh. Elsterberg	0,10 - 0,31	1,22 - 1,65	0,62 - 1,11	<0,05
Weißer Elster	Schkeuditz	0,11 - 0,28	0,05 - 0,86	0,13 - 0,42	<0,05
Weißer Elster	Halle Ammendorf	0,23 - 0,46	0,18 - 0,81	-----	-----
Saale	Groß Rosenberg	0,20 - 0,32	0,25 - 0,68	-----	-----
Bode	Neugattersleben	0,13 - 0,18	0,03 - 0,08	-----	-----
Teltowkanal	Mündung	1,78 (2013)	2,11 (2013)	2,00 (2013)	0,21 (2013)
Elbe	Schmilka	<0,05-0,10	<0,05	0,31-0,45	<0,05-0,22
Elbe	Zehren	<0,05-0,12	<0,05-0,07	0,32-0,42	0,06-0,51
Elbe	Dommitzsch	0,05-0,12	<0,05-0,09	0,35-0,43	0,07-0,28
Elbe	Magdeburg, links	0,13 - 0,23	0,01 - 0,26	-----	-----
Elbe	Zollenspieker	0,08 - 0,15	0,14 - 0,20	0,30 - 0,40	0,03 - 0,05
Elbe	Seemannshöft	0,10 - 0,20	0,13 - 0,22	0,44 - 0,67	0,07 - 0,08

Bewertung der Befunde auf Grundlage von UQN-Vorschlägen

Detailliertere Bewertungen der Befunde beschränken sich für diesen Bericht auf ausgewählte, tendenziell höher belastete Messstellen im gesamten Einzugsgebiet und exemplarisch auf die Wirkstoffe der

Tabelle 2-8. Aus datentechnischen Gründen konnte keine Auswertung der Überschreitung des halben UQN-Vorschlags vorgenommen werden. Hier zeigt sich die besondere Relevanz von Diclofenac. An den Bewertungsmessstellen in den Nebengewässern wird der UQN-Vorschlag von 0,05 µg/l häufig überschritten; in der Stromelbe sind die Messstellen in Magdeburg, Schnackenburg und Seemannshöft auffällig. Wegen der geringen akuten Ökotoxizität wurde auf die Ableitung einer Zulässigen Höchstkonzentration (ZHK-UQN) für Diclofenac verzichtet.

Tabelle 2-8: Anzahl der Jahresmittelwerte im Zeitraum 2009 bis 2013 (n) und Anzahl der Überschreitungen des JD-UQN-Vorschlags (n>UQN-V) für Diclofenac an ausgewählten Messstellen

Gewässer	Probenahmestelle	N	n>UQN-V.
Schwarze Elster-4	Einlauf Senftenberger See	4	4
Weißer Elster	uh. Elsterberg	3	3
Weißer Elster	Schkeuditz	4	4
Weißer Elster	Halle Ammendorf	4	4
Saale	Groß Rosenberg	4	4
Bode	Neugattersleben	2	2
Teltowkanal	Mündung	3	3
Spree	Mündung	2	1
Elbe	Schmilka	5	0
Elbe	Zehren	5	0
Elbe	Dommitzsch	5	1
Elbe	Magdeburg	5	5
Elbe	Schnackenburg	5	0
Elbe	Grauer Ort	5	0

Gewässer	Probenahmestelle	N	n>UQN-V.
Elbe	Geesthacht	1	0
Elbe	Zollenspieker	5	0
Elbe	Seemannshöft	5	3
Elbe	Cuxhaven	1	0

Die Auswertungen für weitere Wirkstoffe ergaben mit einer Ausnahme keine Überschreitungen der derzeit vorliegenden UQN-Vorschläge. Lediglich im Teltowkanal (Berlin) wurde die UQN von Carbamazepin überschritten. Bei Clarithromycin, Erythromycin, Metoprolol und Sulfamethoxazol wurden im Untersuchungszeitraum 2009 bis 2013 keine Überschreitungen festgestellt. Der UQN-Vorschlag für Roxythromycin wird wegen des sehr hohen Ausgleichsfaktors von 1000 für eine Bewertung nicht herangezogen. Die UQN-Vorschläge für die ZHK-UQN wurden an keiner Messstelle überschritten.

Weitere beispielhafte Ergebnisse aus Niedersachsen sind im Anhang B II aufgeführt.

2.6 Vorkommen in Grundwässern

Grundwasser wird in Deutschland nicht routinemäßig auf Arzneimittel untersucht. In den letzten Jahren hat die Zahl der Bundesländer, die z.B. im Rahmen von Sonderuntersuchungsprogrammen Arzneimittel untersuchen, deutlich zugenommen. Im Jahr 2013 haben insgesamt 15 Bundesländer Grundwasser auf Arzneimittel analysiert, während 2009 dies lediglich für 5 Bundesländer der Fall war. Die Anzahl der untersuchten Messstellen und Wirkstoffe ist sehr unterschiedlich. In 2013 wurden in den Ländern 1 bis maximal 63 verschiedene Arzneimittelwirkstoffe incl. RKM sowie deren Metabolite und Transformationsprodukte untersucht. Die Zahl der untersuchten Messstellen lag in den Bundesländern zwischen 2 und 501, wobei nicht immer alle Stoffe an den Messstellen untersucht wurden. Insgesamt wurden 2013 in Deutschland 2122 Messstellen auf mindestens einen Arzneimittelwirkstoff, RKM oder Metabolit untersucht.

Untersucht wurden 2013 etwa 109 Arzneimittel im Grundwasser, von denen 30 mindestens einmal nachgewiesen werden konnten. Von diesen 30 Stoffen wurden 16 in Konzentrationen von über 0,1 µg/l detektiert (Tabelle 2-9).

Tabelle 2-9: Arzneimittel incl. RKM, die 2013 in Konzentrationen von mehr als 0,1 µg/l im Grundwasser nachgewiesen wurden.

Wirkstoff bzw. Metabolit	Anzahl der Länder	Anzahl untersuchter Messstellen	Anzahl der Messstellen mit Konzentrationen von:		
			<BG	Summe >BG bis 0,1 µg/l	Summe >0,1 µg/l
Carbamazepin	12	1992	1860	85	47
Amidotrizoesäure	4	351	308	30	13
Diclofenac	11	1578	1554	13	11
Clofibrinsäure	11	1375	1354	11	10
Primidon	3	443	422	11	10
Pentox(i)yfyllin	3	593	584	0	9
Iopamidol	7	693	669	21	3
Phenazon	6	714	693	18	3
Sulfamethoxazol	7	693	678	12	3
Metformin	2	190	186	1	3
Gabapentin	2	151	148	0	3

Wirkstoff bzw. Metabolit	Anzahl der Länder	Anzahl untersuchter Messstellen	Anzahl der Messstellen mit Konzentrationen von:		
			<BG	Summe >BG bis 0,1 µg/l	Summe >0,1 µg/l
Ibuprofen	9	979	973	4	2
Propyphenazon	5	797	791	4	2
Amidotrizoate/Diatrizoat	1	24	19	3	2
N-Acetyl-4-aminoantipyrin	1	129	124	4	1
Sulfadiazin	5	398	397	0	1

Eine Einschätzung, in welchem Umfang das Grundwasser in Deutschland durch Arzneimittel belastet ist, lässt sich mit den vorliegenden Daten noch nicht geben. Es ist aber davon auszugehen, dass keine flächenhafte Belastung des Grundwassers durch Arzneimittel vorliegt. Die vorliegenden Belastungen sind vermutlich auf punkt- oder linienförmige Einträge zurückzuführen.

Die Einträge von Arzneistoffen ins Grundwasser erfolgen primär über Uferfiltration, Versickerung aus undichten Kanalsystemen oder (Klein-)Kläranlagen, Abwasserverregnung / Rieselfelder und Deponien sowie über die Ausbringung von Jauche, Gülle und Gärresten.

Uferfiltrat / Infiltration von Oberflächenwasser

Häufig finden sich Arzneistoffe in Grundwässern, die im Austausch mit Oberflächenwasser stehen. Im näheren oder weiteren Uferbereich von Fließgewässern findet ein ständiger Austausch von Oberflächen- und Grundwasser statt. Insbesondere in Trockenphasen speist das Grundwasser die Oberflächengewässer. Bei hohen Wasserständen also in Bereichen, in denen Oberflächengewässer aufgestaut werden und bei hoher Absenkung der Grundwasserspiegel kann sich die Fließrichtung umkehren, und Oberflächenwasser in die angrenzenden Grundwasserleiter einsickern. Im unmittelbaren Umfeld der Oberflächengewässer findet sich also Wasser, das eine Mischung aus echtem Grundwasser und Oberflächenwasser ist. Ist das Oberflächengewässer mit Arzneistoffen belastet, so finden sich diese Stoffe in der Regel in Abhängigkeit vom Abbau- und Sorptionsverhalten auch in den Grundwässern. Wie groß die Bedeutung des Oberflächenwassereintrags ist, zeigen u.a. Untersuchungsergebnisse aus RP. Von den 120 Grundwassermessstellen, die 2011/2012 auf Arzneimittel untersucht wurden, kann für acht Messstellen ein Uferfiltrateinfluss von Rhein und Mosel beobachtet werden. An sechs der 120 untersuchten Messstellen gab es positive Befunde von Arzneimitteln, wobei fünf dieser belasteten Messstellen potenziell durch Uferfiltrat beeinflusst waren.

In ähnlicher Weise dokumentieren Untersuchungen aus Bayern die Bedeutung des Uferfiltrateinflusses für eine Belastung des Grundwassers durch Arzneimittel (LfU 2009). Von Juli 2007 bis März 2008 wurden 84 Trinkwasserproben von bekannten oberflächenwasserbeeinflussten Wasserversorgungsanlagen in Bayern entnommen und im Bayerischen Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (LGL) auf Arzneimittelrückstände untersucht. In 58 der 84 untersuchten Trinkwasserproben (69%) waren keine Rückstände der untersuchten Arzneimittelwirkstoffe feststellbar. 21 Proben (25%) enthielten allein Spuren von Carbamazepin. In drei weiteren Carbamazepin enthaltenden Proben waren zudem geringe Rückstände von Sulfamethoxazol feststellbar; zwei weitere Proben enthielten neben Carbamazepin und Sulfamethoxazol auch noch Primidon. Die Konzentrationen lagen für Carbamazepin zwischen 0,006 und 0,11 µg/l, für Sulfamethoxazol zwischen 0,019 und 0,056 µg/l sowie für Primidon bei 0,019 und 0,026 µg/l. Bei der ergänzenden, exemplarischen Untersuchung der fünf am höchsten mit Carbamazepin belasteten Proben auf Röntgenkontrastmittel wurde in vier Proben Amidotrizoesäure / Diatrizoat in Konzentrationen zwischen

0,16 und 0,20 µg/l festgestellt, zwei dieser Proben enthielten neben Amidotrizoesäure auch das ebenfalls zur Stoffgruppe der RKM gehörende Iopamidol (jeweils 0,12 µg/l).

Die festgestellten Arzneistoffspuren fanden sich vor allem in Trinkwässern aus Wasserversorgungsanlagen, deren Brunnen in der Nähe der Flüsse Main, Donau und Regnitz liegen. In einem Folgeprogramm wurden 2009 vom Landesamt für Umwelt Rohwässer oberflächennäher beeinflusster Brunnen an Main, Regnitz und Fränkischer Rezat zweimalig (April und September) sowie die Fließgewässer selbst beprobt. Die Auswahl der zu untersuchenden Arzneimittelwirkstoffe orientierte sich an den Stoffen, die im Untersuchungsprogramm des LGL in Trinkwasser identifizierbar waren. Dabei wurde u.a. das RKM Amidotrizoesäure / Ditrizoat in Konzentrationen von über 0,1 µg/l gemessen. Die Mehrzahl der beprobten Brunnen weist einen signifikanten Uferfiltratanteil auf. Die Stoffkonzentrationen im Rohwasser der uferfiltratbeeinflussten Brunnen liegen weitgehend in der Größenordnung der benachbarten Oberflächengewässer. Dies bedeutet, dass bei einer Fließdauer von etwa 30-200 Tagen keine wesentliche Elimination der untersuchten Stoffe im Untergrund stattfindet. Teilweise liegen die Stoffkonzentrationen in den Brunnen über den zeitgleich ermittelten Werten der Flüsse, d.h. die Wasserbeschaffenheit der Brunnen spiegelt einen zeitlich zurückliegenden Belastungszustand der Oberflächengewässer wider. Das Wasser von Brunnen mit geringem Uferfiltratanteil weist vergleichsweise niedrigere Konzentrationen an Arzneimitteln und Arzneimittelmetaboliten auf.

Versickerung aus undichten Kanalsystemen oder (Klein-)Kläranlagen ins Grundwasser

Abwässer aus deutschen Siedlungsgebieten enthalten immer Arzneistoffe bzw. deren Metabolite und Transformationsprodukte. Der Eintrag dieser Stoffe über undichte Kanalsysteme ist besonders in Siedlungsgebieten eine wichtige potenzielle Belastungsquelle. Im Bericht „Grundwasserüberwachungsprogramm Baden-Württemberg – Ergebnisse der Beprobung 2013“ (LUBW 2014) wird auf eine Umfrage der DWA (Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.) aus dem Jahr 2009 hingewiesen, nach der etwa 20 % des kommunalen deutschen Kanalnetzes soweit geschädigt sind, dass eine kurz- bis mittelfristige Sanierung erforderlich ist. Diese Erhebung repräsentiert etwa 25 % der bundesdeutschen Bevölkerung, daher können aus den Antworten zwar „Tendenzen mit hoher Aussagekraft, nicht aber statistisch abgesicherte Kenngrößen abgeleitet werden“. Nach dieser Studie machen Rissbildung sowie schadhafte Anschlüsse und Verbindungen über 50 % der Schäden aus, Rohrbrüche und Einstürze sind eher selten. Bei privaten Kanälen wird die Schadensquote auf bis zu 50 % geschätzt. Je nach Grundwasserstand kann die Kontamination direkt oder über eine Bodenpassage ins Grundwasser erfolgen.

Ähnliches dürfte für häusliche Kleinkläranlagen gelten, wie man sie in Siedlungsgebieten findet, die nicht an eine öffentliche Kläranlage angeschlossen sind. Wie Untersuchungen aus Baden-Württemberg belegen, werden auch im Umfeld von Kläranlagen Arzneimittel im Grundwasser nachgewiesen. Auch aus undichten Klärbecken oder undichten Leitungen auf dem Betriebsgelände von Kläranlagen können demnach Abwasserinhaltsstoffe austreten und das Grundwasser belasten. Am häufigsten nachgewiesen werden die Arzneimittel Diclofenac, Carbamazepin und Fenofibrinsäure in Konzentrationen von bis zu 0,86, 0,29 bzw. 0,065 µg/l und die RKM Iopamidol und Amidotrizoesäure / Ditrizoat in Konzentrationen von maximal 0,13 bzw. 1,1 µg/l.

Abwasserverregnung / Rieselfelder / Klärschlamm / Deponien

Im regionalen Themenbericht „Arznei- und Röntgenkontrastmittel im Grundwasser – Untersuchungen in Abwasser- bzw. Klärschlammverregnungsgebieten im Raum Braunschweig-Wolfsburg“ (NLWKN 2014) wurde untersucht, ob es durch die Abwasserverregnung zu Belastungen des Grundwassers durch Arznei- und Röntgenkontrastmittel kommt. Erste Untersuchungen wurden bereits 2000/2001 durchgeführt. 2012 wurde ein Teil der damals beprobten Messstellen erneut untersucht und gleichzeitig das Messprogramm auf weitere

Gebiete ausgedehnt. Insgesamt wurden in vier Gebieten, in denen Abwasser bzw. Klärschlamm verregnet wird, 16 ausgewählte Messstellen untersucht. In allen untersuchten Gebieten, jedoch nicht an allen 16 Messstellen, konnten Arznei- und Röntgenkontrastmittelrückstände nachgewiesen werden. Die Funde beschränken sich dabei nicht nur auf oberflächennah verfilterte Messstellen, sondern umfassen auch Messstellen mit einer tieferen Filterlage (21 und 32 m). Am häufigsten wurden die Röntgenkontrastmittel Amidotrizoat / Diatrizoat, Iopamidol und Iopromid nachgewiesen. Carbamazepin, Fenofibrinsäure, Sufamethoxazol und Diclofenac waren die am häufigsten nachgewiesenen Arzneimittelwirkstoffe.

Ähnliche Ergebnisse zeigen stichprobenartige Untersuchungen aus Brandenburg, in denen Grundwasser im Abstrom ehemaliger Rieselfelder auf die Stoffe Primidon, Carbamazepin und Clofibrinsäure untersucht wurden. Alle genannten Stoffe wurden bei diesen Untersuchungen im Grundwasser nachgewiesen, teilweise in Konzentrationen von über 0,1 µg/l. Eine weitere potenzielle Eintragsquelle sind zudem ehemalige (Haus-)Mülldeponien, die keine oder nur eine unzureichende Untergrundabdichtung besitzen.

Ausbringung von Jauche, Gülle und Gärresten

Im Rahmen von Sondermessprogrammen wurden vom LANUV (2007/2008) Gülle, Gärreste, Böden und Grundwasser auf Rückstände von Arzneimitteln untersucht. Aus diesen und anderen Untersuchungen ist bekannt, dass insbesondere Gülle und Gärreste häufig Arzneimittelrückstände enthalten. Somit kann grundsätzlich auch die Ausbringung von Gülle und Gärresten dazu führen, dass Arzneimittel und deren Metabolite bzw. Transformationsprodukte ins Grundwasser eingetragen werden.

Um abzuschätzen, wie groß die Gefährdung des Grundwassers durch den Eintrag von Tierarzneimitteln über die Ausbringung von Jauche und Gülle auf landwirtschaftlich genutzten Flächen ist, hat das Umweltbundesamt im Rahmen des Umweltforschungsplans (UFOPLAN) 2012 bis 2013 das Forschungsvorhaben Antibiotika und Antiparasitika im Grundwasser unter Standorten mit hoher Viehbesatzdichte (FKZ 3711 23 225) durchgeführt. Betrachtet wurden hierbei mehrere Standorte in Nordrhein-Westfalen und Niedersachsen, in denen die Gefährdung des Grundwassers durch den Eintrag in das Grundwasser als besonders hoch eingeschätzt wird, weil eine sehr hohe Viehbesatzdichte vorliegt, Jauche und Gülle im Einzugsgebiete der Messstellen ausgebracht werden, der Grundwasserflurabstand gering ist, die Grundwasserdeckschichten ein nur geringes Rückhaltevermögen aufweisen und die Nitratgehalte im Grundwasser hoch sind (worst-case-Ansatz). Selbst unter diesen Bedingungen wurden an nur in zwei von insgesamt 48 untersuchten Messstellen Arzneimittel in signifikanten Konzentrationen ($> 0,1 \mu\text{g/l}$) nachgewiesen. Positive Befunde gab es bei diesen Untersuchungen für die Stoffe Sulfamethoxazol ($0,4 - 0,01 \mu\text{g/l}$) sowie für Sulfadiazin und Sulfadimidin (jeweils $< 0,01 \mu\text{g/l}$). Um die Ursachen dieser Funde aufzudecken, wurde inzwischen ein Folgevorhaben initiiert, das in der 2. Jahreshälfte 2014 angelaufen ist.

Neben den beiden oben genannten Messstellen gibt es in NRW noch insgesamt vier Messstellen, in denen Arzneimittel im Konzentrationsbereich von 0,15 bis 3,3 µg/l nachgewiesen werden konnten. Auch an diesen Messstellen wurden ausschließlich die drei oben genannten Stoffe gefunden. An einer dieser vier Messstellen wurden außergewöhnlich hohe Gehalte von Sulfadiazin ($3,3 \mu\text{g/l}$) und Sulfadimidin ($1,8 \mu\text{g/l}$) nachgewiesen. Gezielte Recherchen ergaben, dass sich im Einzugsgebiet der Messstelle neben den Ackerflächen auch eine ehemalige Müllkippe befindet. Die relativ hohen Antibiotikabefunde dieser Messstelle werden daher vermutlich durch Undichtigkeiten der ehemaligen Mülldeponie verursacht. Für die drei anderen belasteten Messstellen in NRW sind hingegen landwirtschaftlich bedingte Einträge wahrscheinlicher.

Insgesamt wird gegenwärtig die Gefährdung des Grundwassers durch Tierarzneimittel als Folge einer flächenhaften Ausbringung von Gärresten und Gülle als eher gering eingeschätzt. Eine abschließende Bewertung ist aber von den Ergebnissen des oben genannten

UBA-Folgevorhabens „Ursachen der Funde von Tierarzneimitteln im Grundwasser“ abhängig.

2.7 Modellierung der Fließgewässerbelastungen

Seitens IGKB, Baden-Württemberg, Bayern, Nordrhein-Westfalen und Rheinland-Pfalz wurden Stoffflussmodellierungen zu Mikroverunreinigungen und hierbei auch zu ausgewählten Arzneimittelwirkstoffen durchgeführt (Götz et al. 2012, Universität Osnabrück 2011). Eine weitere Modellierung wurde im Rahmen des UBA UFOPLAN-Vorhabens „Mikroverunreinigungen in Gewässern“ für den Neckar durchgeführt. Basis hierfür sind die auf Grundlage von Literaturdaten bzw. Verbrauchsmengen abgeschätzten oder auch aus Messungen im Kläranlagenablauf bestimmten einwohnerspezifischen. Diese sind für einige mengenmäßig bedeutende und breit in der Bevölkerung eingesetzte Wirkstoffe ableitbar. Eine weitere Annahme der Modelle war die Erkenntnis, dass Arzneistoffe nahezu ausschließlich über Kläranlagen eingetragen werden und der Abbau im Gewässer für die meisten Arzneistoffe vernachlässigbar ist. Mit Hilfe georeferenzierter Simulationsmodelle wurden die Konzentrationsverhältnisse dann für sämtliche mit kommunalem Abwasser beeinflussten Fließgewässer abgeschätzt. Diese derart abgeschätzten Konzentrationen wurden mittels Messungen von Kläranlagenausläufen und ausgewählten Gewässern überprüft.

Hierbei zeigte sich, dass in BW bzw. NRW die für Carbamazepin, Clarithromycin, Diclofenac, Metoprolol, Sotalol und Sulfamethoxazol modellierten Konzentrationen mit den Messungen der Kläranlagenausläufe als auch mit denen der Oberflächengewässer überwiegend gut übereinstimmten. In BW konnte bei Metoprolol eine geringe Überschätzung durch das Modell festgestellt werden. Die für die Fließgewässer in NRW abgeschätzten und anhand von Risikoquotienten bewerteten Konzentrationsverhältnisse von Diclofenac sind in Abbildung 2-14 und

Abbildung 2-15 dargestellt. Hierbei wurde bereits deutlich, dass die UQN-Vorschläge von Diclofenac (früher 0,1 µg/l, derzeit 0,05 µg/l) in vielen Gewässern nicht eingehalten werden, sodass spätestens bei Festlegung einer gesetzlichen UQN für Diclofenac auf europäischer Ebene über die UQN-RL für Deutschland Maßnahmen ergriffen werden müssten, um dessen Eintrag in die Gewässer deutlich zu reduzieren.

Die abgeschätzten Konzentrationsverhältnisse von insgesamt 641 Gewässern aus NRW in Bezug auf den Zielwert der Trinkwasserversorger von 0,1 µg/l sind für die fünf der modellierten Arzneistoffe (Diclofenac, Sulfamethoxazol, Clarithromycin, Metoprolol und Carbamazepin) summarisch in Abbildung 2-16 wiedergegeben. Hierbei zeigt sich, dass dieser Zielwert häufig überschritten wird. Dies ist auch für die bisher nicht modellierten Wirkstoffe Metformin, Hydrochlorthiazid, Gabapentin und Valsartan sowie die Metabolite Furosemid, Valsartansäure, 4-Formylaminoantipyrin, N-Acetyl-4-aminoantipyrin und Atenololsäure zu erwarten.

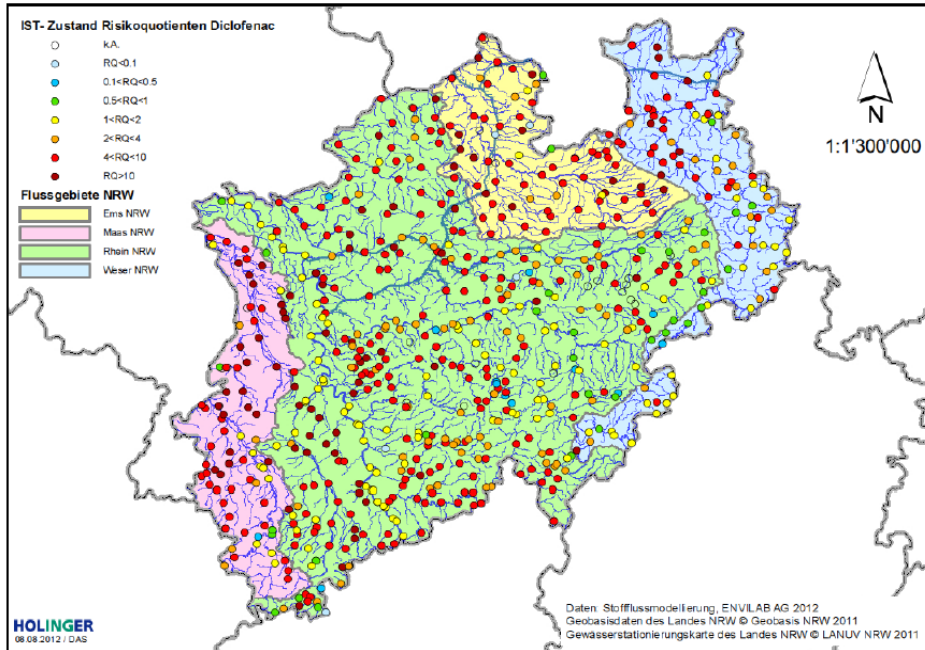


Abbildung 2-14: Risikoquotient von Diclofenac in den Gewässern direkt unterhalb der Einleitstellen der Kläranlagen bei Niedrigwasser. Als Qualitätskriterium wurde der zwischenzeitlich überholte Wert von $0,1 \mu\text{g/l}$ verwendet (Götz et al. 2012). Mit dem heute gültigen UQN-V von $0,05 \mu\text{g/l}$ erhöht sich der Risikoquotient um den Faktor 2.

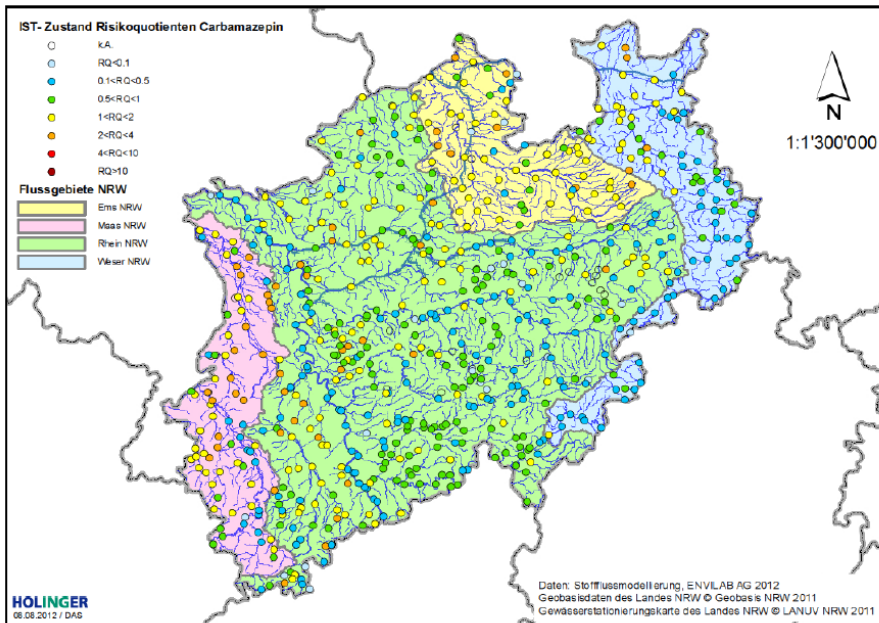


Abbildung 2-15: Risikoquotient von Diclofenac in den Gewässern direkt uh. der Einleitstellen der Kläranlagen bei Niedrigwasser. Als Qualitätskriterium wurde $0,5 \mu\text{g/l}$ verwendet. (NRW 2012)

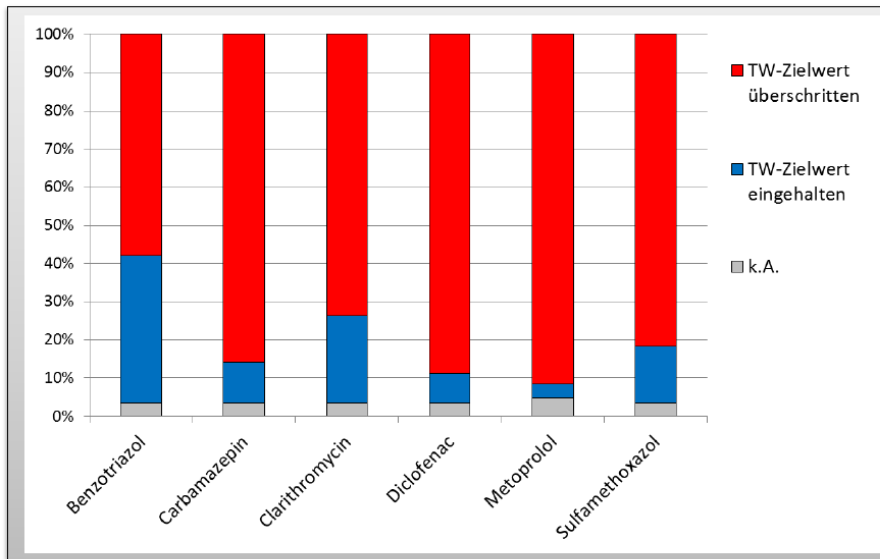


Abbildung 2-16: Relative Verteilung der Überschreitungen des für die Trinkwassergewinnung geforderten Zielwertes von 0,1 µg/l in 641 Gewässern Nordrhein-Westfalens (Götz et al. 2012). Hinweis: Benzotriazol ist ein Antikorrosionsschutzmittel und kein Arzneimittelwirkstoff (siehe Kapitel 3).

Auch die in Bayern für ausgewählte 12 Arzneimittelwirkstoffe durchgeführten Modellierungen ergaben, dass die simulierten Konzentrationen grundsätzlich plausibel sind und dass das Modell die Ergebnisse mit ausreichender Genauigkeit wiedergeben kann. Wirkstoffe mit erhöhter oder ausschließlicher Verwendung in medizinischen Einrichtungen werden zu einem großen Teil über Krankenhausabwasser gesammelt. In solchen Fällen wurden im bayerischen Modell nicht die angeschlossenen Einwohner, sondern die im Einzugsbereich pro Jahr behandelten Patienten als Bezugsgröße verwendet. Die Simulationen für das RKM Diatrizoat und den Metaboliten des Schmerzmittels Metamizol (N-Acetyl-aminoantipyrin) bestätigten die Notwendigkeit dieses Vorgehens.

Auch die Modellierungen im rheinland-pfälzischen Nahe-Einzugsgebiet haben ergeben, dass die berechneten Konzentrationen mit den Messungen der Kläranlagenausläufe als auch mit denen der Oberflächengewässer überwiegend gut übereinstimmen. Im Ist-Zustand wird nach den Berechnungen zum Beispiel für den Parameter Diclofenac in 44% des gesamten Nahe-Einzugsgebietes (1500 km) der Wert von 0,1 µg/l überschritten. Die Berechnungen zeigen, dass durch den Einbau einer sogenannten vierten Reinigungsstufen dieser Prozentsatz auf 20 % (Kläranlagen mit hoher Abwasserlast) oder sogar auf 10% (Nachrüstung aller Kläranlagen > 10.000 EW) reduziert werden könnte.

Durch die durchgeführten Modellierungen konnten für ausgewählte Arzneimittel die Größenordnungen der Konzentrationen und Frachten von Fließgewässern gut abgeschätzt werden. Dies erlaubt die Relevanz der einzelnen Wirkstoffe für sämtliche Fließgewässer besser einzuschätzen und bestehende Belastungsschwerpunkte zu identifizieren. Bei Vergleich mit gemessenen Konzentrationen geben sie Hinweise auf ggf. noch nicht identifizierte Quellen.

2.8 Literatur

Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU) (2008): UmweltWissen - Arzneistoffe in der Umwelt, http://www.lfu.bayern.de/umweltwissen/doc/uw_8_arzneistoffe_umwelt.pdf.

Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU) (2009): Arzneimittelwirkstoffe und weitere polare Spurenstoffe in Roh- und Trinkwasser (Gemeinsamer Bericht mit dem Bayerischen Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit)

http://www.lfu.bayern.de/umweltwissen/doc/uw_8_arzneistoffe_umwelt.pdf

- Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) (2014): Dritte Datenerhebung zur Antibiotikaabgabe in der Tiermedizin
http://www.bvl.bund.de/DE/08_PresseInfothek/01_FuerJournalisten/01_Presse_und_Hintergrundinformationen/05_Tierarzneimittel/2014/2014_08_01_pi_Abgabemengen_korrigiert_29_08_2014.html
- Bund/Länderausschuss für Chemikaliensicherheit (BLAC) (2003). Arzneimittel in der Umwelt – Auswertung der Untersuchungsergebnisse, Bericht an die 61. UMK,
<http://www.hamburg.de/chemikalien/112076/arzneistoffe/>
- Duirk, S. E.; Lindell, C.; Cornelison, C. C.; Kormos, J.; Ternes, T. A.; Attene-Ramos, M.; Osiol, J.; Wagner, E. D.; Plewa, M. J.; Richardson, S. D., Formation of Toxic Iodinated Disinfection By-Products from Compounds Used in Medical Imaging. *Environmental Science & Technology* 2011, 45 (16), 6845-6854
- DWA-Themen, Bedeutung von Transformationsprodukten für den Wasserkreislauf, August 2014, T4/2014. ISBN: 978-3-944328-76-8.
- DWA-Themen, Anthropogene Spurenstoffe im Wasserkreislauf: das aktuelle Beispiel der Arzneistoffe August 2008, T4/2008. ISBN: 978-3-940173-74-4.
- European Commission (2011): Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards - Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC) - Guidance Document Nr. 27
- Götz, K., Birzle-Harder B., Sunderer G. (2014): Ergebnisse einer Repräsentativbefragung zu Medikamentenrückständen im Wasserkreislauf und zur Medikamentenentsorgung, *Korrespondenz Abwasser, Abfall*, 61 (12), 1102-1105
- IAWR, IAWD, AWE, AWWR, RIWA (2013): Europäisches Fließgewässermemorandum zur qualitativen Sicherung der Trinkwassergewinnung.
http://www.iawr.org/docs/publikation_sonstige/efg-memorandum_2013.pdf
- IKSD (2015) Joint Danube Survey – A Comprehensive Analysis of Danube Water Quality
- Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR) (2010): Auswertungsbericht Humanarzneimittel, Nr. 182, www.iksr.org.
- Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR) (2011): Auswertungsbericht Röntgenkontrastmittel, Nr. 187, www.iksr.org.
- Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR) (2013): Strategie Mikroverunreinigungen – Integrale Bewertung von Mikroverunreinigungen und Maßnahmen zur Reduzierung von Einträgen aus Siedlungs- und Industrieabwässern, Bericht Nr. 203, www.iksr.org.
- Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR) (2014): IKSR-Doku SMON(2)14-05-01.
- IWW Rheinisch-Westfälisches Institute für Wasser Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft (2011): Zusammenstellung von Monitoringdaten zu Umweltkonzentrationen von Arzneimitteln, Gutachten im Auftrag des UBA, FKZ 360 14 013
- Joss, A., Keller, E., Alder, A.C., Göbel, A., McArdell, C.S., Ternes, T. Siegrist, H. (2005). Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water Res.* 39, 3139-3152
- Kaiser, E., Prasse, C., Wagner, M., Bröder, K. and Ternes, T.A. (2014). Transformation of Oxcarbazepine and Human Metabolites of Carbamazepine and Oxcarbazepine in Wastewater Treatment and Sand Filters. *Environ. Sci. Technol.* 48(17):10208-10216
- Kormos, J.A., Schulz, M., Ternes, T.A. (2011). Occurrence of Iodinated X-ray Contrast Media and Their Biotransformation Products in the Urban Water Cycle. *Environ. Sci. Technol.* 45(20): 8723-8732
- Kormos, J.A., Schulz, M., Kohler, H.P., Ternes, T.A. (2010). Biotransformation of Selected Iodinated X-ray Contrast Media and Characterization of Microbial Transformation Pathways. *Environ. Sci. Technol.* 44(13): 4998-5007
- Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW) (2014). Grundwasserüberwachungsprogramm Baden-Württemberg – Ergebnisse der Beprobung 2013,
<http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/241903/>
- Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg (UMBW) und Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW) (2014): Spurenstoffinventar der Gewässer Baden-Württembergs. <http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/243039/>
- Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN) (2014). Arznei- und Röntgenkontrastmittel im Grundwasser – Untersuchungen in Abwasser- bzw. Klärschlammverregnungsgebieten im Raum Braunschweig/Wolfsburg, Bericht 20
- Oberflächengewässerverordnung (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OgewV). *Bundesgesetzblatt Jahrgang 2011 Teil I, Nr. 37, S. 1429 – 1469.* Ausgegeben zu Bonn am 25. Juli 2011.
- Prasse, C., M. Wagner, R. Schulz, and T.A. Ternes (2012). Oxidation of the Antiviral Drug Acyclovir and Its Biodegradation Product Carboxy-acyclovir with Ozone: Kinetics and Identification of Oxidation Products. *Environmental Science & Technology* 46(4): p. 2169-2178.

- Prasse, C., M. P. Schlusener, R. Schulz and T. A. Ternes (2010). Antiviral Drugs in Wastewater and Surface Waters: A New Pharmaceutical Class of Environmental Relevance? *Environmental Science & Technology*
- Ternes, T.A., Joss, A., Siegrist, H. (2004). Scrutinizing pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment. *Environ. Sci. Technol.* 38, 392A-399A
- Ternes, T.A. Abbas, A., Alexander, J., Bollmann, A., Coors, A., Cornel, P., Durmaz, V., Funke, J., Zhang, Y., Zhu, H., Geißen, S., Götz, K., Knopp, G., Lütke Eversloh, C., Krauss, U., Mückter, H., Niethammer, M., Prasse, C., Schneider, I., Schwartz, T., Seitz, W., Schulte-Oehlmann, U., Oehlmann, J., Thaler, S., Vorberg, L., Weber, M., Wieland, A. (2015). TransRisk-Ergebnisse, Vortrag Abschlussveranstaltung RiSKWa, Berlin, <http://www.bmbf.riskwa.de/de/1372.php>
- Umweltbundesamt (UBA) (2012). Zusammenstellung von Monitoringdaten zu Umweltkonzentrationen von Arzneimitteln, Texte Nr. 66, <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/461/publikationen/4188.pdf>
- Umweltbundesamt (UBA) (2013a). Grenzwerte, Leitwerte, Orientierungswerte, Maßnahmenwerte, <http://www.umweltbundesamt.de/dokument/grenzwerte-leitwerte-orientierungswerte>
- Umweltbundesamt (UBA) (2013b). Pharmaceuticals in the Environment – A first Compilation of German Monitoring Data, http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/377/dokumente/compilation-pharmaceuticalsintheenvironment_uba.pdf
- Umweltbundesamt (UBA) (2014a): Antibiotika und Antiparasitika im Grundwasser unter Standorten mit hoher Viehbesatzdichte. UBA-Texte 27/2014
- Umweltbundesamt (UBA) (2014b): Arzneimittel in der Umwelt – vermeiden, reduzieren, überwachen, Hintergrundpapier April 2014 https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/09.04.2014_hintergrundpapier_arzneimittel.pdf
- Umweltbundesamt (UBA) (2015): Revision der Umweltqualitätsnormen der Bundes-Oberflächengewässerverordnung nach Ende der Übergangsfrist für Richtlinie 2066/11/EG und Fortschreibung der europäischen Umweltqualitätsziele für prioritäre Stoffe. UBA Text 47/2015
- Umweltbundesamt (UBA) (2015b): Zusammenstellung des UBA, Vergleich der Jahresmittelwerte 2011 – 2013 für einige Arzneimittelwirkstoffe mit UQN-V, persönliche Mitteilung.
- Universität Osnabrück (2011). Mikroverunreinigungen in oberirdischen Gewässern: Ermittlung des Handlungsbedarfs bei kommunalen Kläranlagen, Abschlussbericht im Auftrag des Bayerischen Landesamtes für Umwelt, http://www.lfu.bayern.de/wasser/abwasser_anthropogene_spurenstoffe/stoffflussmodell/doc/endbericht.pdf
- Wendel F.M, Lütke Eversloh C., Machek E.J., Duirk S.E., Plewa M.J., Richardson S.D., Ternes T.A.* Transformation of Iopamidol during Chlorination. *Environ. Sci. Technol.*, 2014, 48 (21), pp 12689–12697

3 Ausgewählte Industrie- und Haushaltschemikalien

3.1 Zusammenfassung

Oberflächenwasser

Die hier exemplarisch betrachteten Haushalts- und Industriechemikalien sind hinsichtlich der Relevanzbetrachtung grob in zwei Gruppen einzuteilen: Die eine Gruppe (PFOS aus der Gruppe der PFC, PBDE und HCBDD) ist ubiquitär in der Umwelt zu finden, schlecht abbaubar und weist ein hohes Akkumulationspotenzial auf. Sie sind auf europäischer Ebene durch die RL 2008/105/EG bzw. RL 2013/39/EU bereits als prioritäre Stoffe geregelt und mit Umweltqualitätsnormen belegt. Bei ihnen ist die Überschreitung der Biota-UQN zu erwarten bzw. nachgewiesen.

Die andere Gruppe der hier betrachteten Industriechemikalien sind meist im Wasserrecht gesetzlich nicht geregelt (Diglyme, Bisphenol A, Benzotriazole, Phosphorsäureester (bestimmte Flammschutzmittel, Duftstoffe)) und werden mehr oder weniger regelmäßig in Oberflächengewässern nachgewiesen, liegen jedoch meist unter den Werten, bei denen nachteilige Auswirkungen auf aquatische Organismen erwartet werden. Nicht sicher abzuschätzen ist dies jedoch für Bisphenol A, da für diese Substanz bei der PNEC Ableitung die hormonelle

Wirkung nicht berücksichtigt wurde. Von der IKSr wurde daher eine Berücksichtigung der hormonellen Wirkungen bei der Ableitung von gewässerseitigen UQN vorgeschlagen (IKSR 2012).

Eine andere Unterteilung der hier betrachteten Haushalts- und Industriechemikalien ist über (produktions)spezifischen bzw. flächenhaften Eintrag in die Gewässer zu machen. Während Diglyme vor allem produktionspezifisch eingetragen werden, werden Benzotriazole und ubiquitären Stoffe mehr oder weniger flächendeckend in die Gewässer eingetragen.

Der IAWR-Leitwert wird für Benzotriazole, Phosphorsäureester, Duftstoffe in Oberflächengewässern häufiger überschritten, selten für Bisphenol A.

Zusätzliche / erweiterte Monitoringuntersuchungen für die Oberflächengewässer, die über das derzeitige bzw. künftig verbindlich erforderliche Untersuchungsprogramm der Länder hinausgehen, werden bei fehlenden Daten nur bei Einträgen und für ausgewählte und relevante Duftstoffe und Benzotriazole als sinnvoll erachtet. Da von relativ gleichförmigen Emissionen pro Einwohner auszugehen ist, wäre hier auch alternativ eine Modellierung zu prüfen. Die kurzfristige Darstellung der bundesweiten Belastungssituation der Oberflächengewässer für die in diesem Kapitel ausgewählten Haushalts- und Industriechemikalien erwies sich als schwierig. Einzeldaten liegen in vielen Ländern vor. Es fehlt jedoch für diese Stoffe ein abgestimmtes bundesweites Vorgehen über das Monitoring, teilweise erfolgt dies über die Flussgebietsgemeinschaften bzw. den EK Stoffe/ LAWA AO – jedoch meist bezogen auf Sondermessprogramme. Des Weiteren fehlen meist Daten für kleinere Fließgewässer, in denen sich die Belastungssituation durchaus anders darstellen kann.

Daher sollte der Austausch der Bundesländer untereinander, welche Stoffe im Monitoring betrachtet und gefunden werden, sowie welche Stoffe in das Monitoring aufgenommen werden sollten, intensiviert und institutionalisiert werden. Ein Weg wäre die Fortschreibung der LAWA Rahmenkonzeption VII „Spezifische Schadstoffe gemäß Anhang VIII, WRRL- Teil A Strategiepapier“ um den nationalen strategischen Ansatz zur Identifizierung und Priorisierung gewässerrelevanter Mikroschadstoffen.

Grundwasser

Eine generelle Relevanzbetrachtung für das Grundwasser ist für die beispielhaft betrachteten Industriechemikalien derzeit nicht möglich, da für fast alle betrachteten Industriechemikalien flächendeckende Untersuchungen im Grundwasser fehlen – und diese für nicht „grundwassergängige“ Stoffe auch nicht als notwendig erachtet wird.

Meist werden die hier betrachteten Stoffe im Grundwasser nur im Rahmen von Schadensfällen oder Hot Spot Untersuchungen analysiert – und dann, wie z.B. die PFC-Verbindungen oder Bisphenol A, auch nachgewiesen. Diese Untersuchungen im Rahmen von Schadensfällen oder Hot-Spot Untersuchungen lassen aber keine Aussagen für die generelle Relevanz dieser Stoffe im Grundwasser zu. Daher wird ein bundesweites risikobasiertes Grundwasser-Monitoring an wenigen ausgewählten Stellen auf Industriechemikalien befürwortet.

3.2 Einleitung

Industriechemikalien sind Stoffe, die als Bestandteile, Hilfs- oder Zusatzmittel in industriellen Fertigungsprozessen eingesetzt werden. Bei den hier betrachteten Industriechemikalien handelt es sich um organische Verbindungen nicht natürlichen Ursprungs, z.B. Lösungsmittel, Tenside, Flammschutzmittel, Klebstoffe und Farbstoffe. Mit den industriellen Abwässern können sie direkt oder indirekt nach Passage der Abwasserreinigungsanlagen in die Oberflächengewässer eingetragen werden. Andererseits können sie auch Inhaltsstoffe von Produkten sein und im Lauf des „Produktlebens“ oder bei der Verwertung / Entsorgung freigesetzt werden und so in die Oberflächengewässer, das Grundwasser oder sogar in das Trinkwasser gelangen (siehe Abbildung 3-1).

Der Begriff „Haushaltschemikalien“ ist eine Sammelbezeichnung für Chemikalien und Präparate, die im Haushalt eingesetzt werden, wie zum Beispiel Wasch- und Reinigungsmittel, Korrosionsschutzmittel oder Sanitärreiniger. Die Wege, wie Haushaltschemikalien in die

Umwelt gelangen, sind durchaus vergleichbar mit denen der Industriechemikalien (siehe Abbildung 3-1).

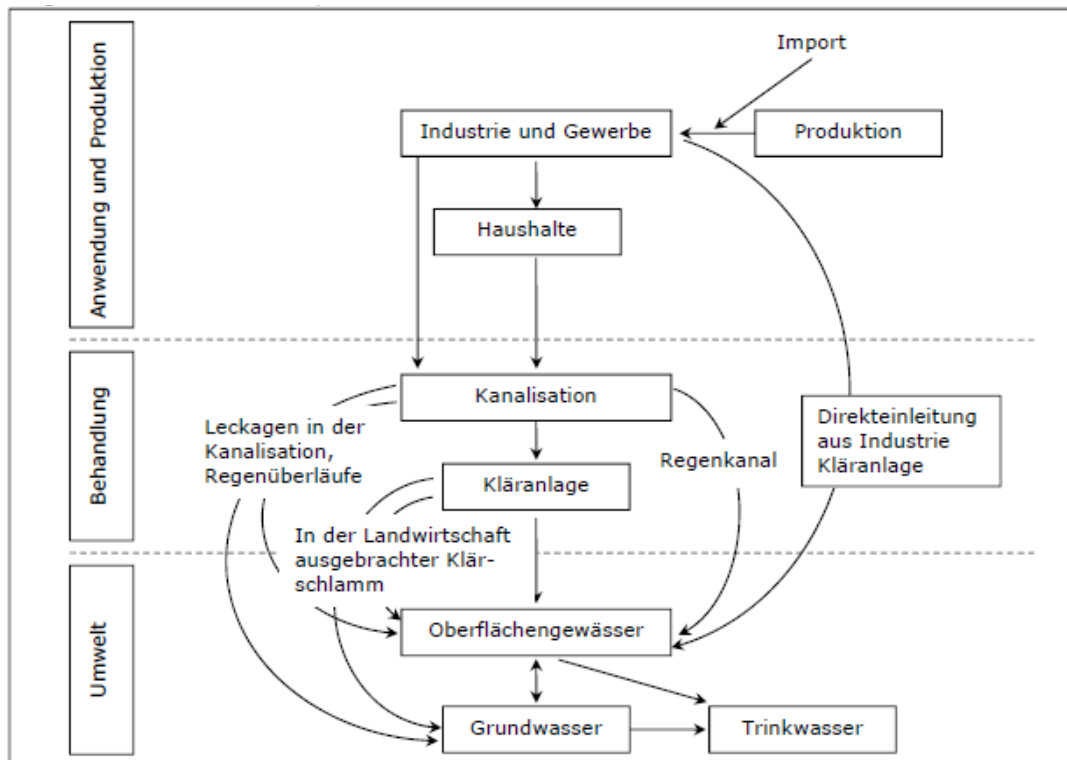


Abbildung 3-1: Stoffflussanalyse für Industriechemikalien (aus: IKSr 2012)

Die OECD führt in ihrer Liste der HPV-Chemikalien (HPV: *high production volume*, Stoffe, von denen mehr als 1.000 Tonnen pro Jahr in Umlauf gebracht werden) über 4.500 Substanzen auf, von denen ein großer Teil zu den Industriechemikalien zählt. Aufgrund der hohen Produktionsvolumina und der Vielzahl der Produktions- bzw. Einsatzorte überrascht es nicht, dass einzelne Stoffe in Oberflächengewässern nachgewiesen werden können (OECD 2009).

Auf eine detailliertere Betrachtung der Eintragspfade für die einzelnen Stoffe wird im Rahmen dieses Berichtes überwiegend verzichtet, jedoch sei beispielhaft auf die diversen IKSr-Auswertungsberichte zu den Mikroschadstoffen (www.iksr.org), den Bericht Reine Ruhr (MKULNV NRW 2014), das Spurenstoffinventar der Gewässer Baden-Württembergs (UMBW und LUBW 2014), das Elbe-Datenportal der FGG Elbe (<http://www.fgg-elbe.de/elbe-datenportal.html>), das NRW Datenportal (www.elwasweb.nrw.de) sowie auf den vom Umweltbundesamt veröffentlichten Bericht „Maßnahmen zur Verminderung des Eintrages von Mikroschadstoffen in die Gewässer“ (2014a) verwiesen.

Neben den, für den jeweiligen Einsatzzweck gewünschten Eigenschaften zeigen zahlreiche Haushalts- und Industriechemikalien in der Umwelt auch unerwünschte Einwirkungen auf empfindliche Wasserlebewesen. Dabei sind bei einigen Stoffen insbesondere die hormonaktiven Eigenschaften bereits im niedrigen Konzentrationsbereich von weniger als $1\mu\text{g/l}$ von Bedeutung. Einige der Stoffe können auch die Ressourcen für die Trinkwassergewinnung beeinträchtigen.

Aus der Vielzahl der Haushalts- und Industriechemikalien wurden auf Basis der IKSr Auswertungsberichte für diesen Bericht beispielhaft die Stoffe Diglyme (Bis(2-methoxyethyl)ether), Bisphenol A, die beiden Stoffgruppen Flammschutzmittel (Phosphor-

säureester sowie PBDE) und per-/polyfluorierte Chemikalien (PFC) sowie die Duftstoffe exemplarisch ausgewählt.

3.3 Relevanzanalyse

3.3.1 Diglyme

3.3.1.1 Einsatzspektrum

Bis(2-methoxyethyl)ether, häufig als Diglyme (von Diglycoldimethylether) abgekürzt, ist ein Lösungsmittel mit weitem Einsatzspektrum in industriellen Anwendungen: organische Synthese, Azeotropdestillationsmittel, Zusatz in Brems- und Hydraulikflüssigkeiten sowie in Dispersionsfarben, für die Herstellung von Polyurethanlacken, Textilfarben und als Lösungsmittel in der Halbleiterindustrie.

Diglyme gelangt hauptsächlich aus industriellen Fertigungs- und Reinigungsprozessen über das Abwasser in die Oberflächengewässer. Der Einsatz von Diglyme ist in industriellen Anwendungen bisher nicht beschränkt, sodass Emissionen in den Abwasserpfad möglich sind. Hingegen ist der Einsatz als Emulgator in Kosmetikprodukten in der EU seit 2004 eingeschränkt. Zu Emissionen aus dem Einsatz Diglyme-haltiger Produkte und den daraus resultierenden Diglyme-Konzentrationen liegen keine Daten vor (IKSR 2012).

Gemäß ECHA wurde Diglyme 2009 in der EU zwischen 100 – 1000 t/Jahr hergestellt bzw. in die EU importiert. Informationen über den Export liegen nicht vor (ECHA 2012).

3.3.1.2 Stoffbeschreibung inkl. Relevanzkriterien

Diglyme ist ein schwer abbaubarer Glykolether und als fortpflanzungsgefährdend eingestuft. Diglyme wurde 2014 in den Anhang 14 der europäischen Chemikalienverordnung REACH aufgenommen und ist damit zulassungspflichtig (http://www.reach-clp-biozid-helpdesk.de/de/REACH/Zulassung-Beschaenkung/Zulassung/Anhang-XIV/Anhang14_content.html). Diglyme hat eine geringe akute Toxizität gegenüber aquatischen Organismen (EC 10, EC50 und LC 50 (Fische, Algen und Daphnien) > 1000 mg/l; <http://www.epa.gov/hpv/pubs/summaries/diglyme/c15023tp.pdf>) und ist als schwach wasser-gefährdend (WGK 1) eingestuft.

Für Diglyme liegen keine (Umweltqualitäts-)Normvorschläge auf Basis ökotoxikologischer oder humantoxikologischer Untersuchungen vor. Somit bleibt als einziges Relevanzkriterium zur Bewertung der Belastungssituation der Oberflächengewässer der Leitwert der europäischen Trinkwasserversorger von 1 µg/l (IAWR et al. 2013, siehe Tabelle 3-1).

Tabelle 3-1: Übersicht über im Text verwendete Relevanzkriterien für Diglyme

Relevanzkriterium	µg/l	Erläuterung
UQN-Vorschläge	-	sehr geringe akute Toxizität (> 1000 mg/l)
PNEC	-	
Leitwerte europäischen Trinkwasserversorger	1	
GOW	-	
Trinkwasserleitwerte LW (WHO, UBA, BfR)	-	
Grundwasserschwel-lenwerte gemäß GrwV	-	
GFS	-	

3.3.1.3 Vorkommen in Oberflächenwässern

Rheineinzugsgebiet

Die seit 2009 im deutschen Rheineinzugsgebiet gemessenen Diglyme-Konzentrationen lagen bis auf die Maximalwerte im Jahr 2009 immer unterhalb des Leitwertes der IAWR. Die Maximalwerte überschritten 2009 letztmalig den Leitwert (siehe Abbildung 3-2). Auch die wenigen Messdaten in den Nebenflüssen zeigen mittlerweile keine erhöhten Belastungen mehr an. I.d.R. führten einzelne Ereignisse bei Betrieben zu zeitlich begrenzten Spitzenbelastungen, bei denen der Leitwert der IAWR überschritten wurde (LANUV 2009, IKSR 2012). So wird im IKSR Auswertungsbericht (IKSR 2012) auch der Eintragspfad „Direkteinleitung aus Industrie“ mit 90% als überragender Eintragspfad angegeben.

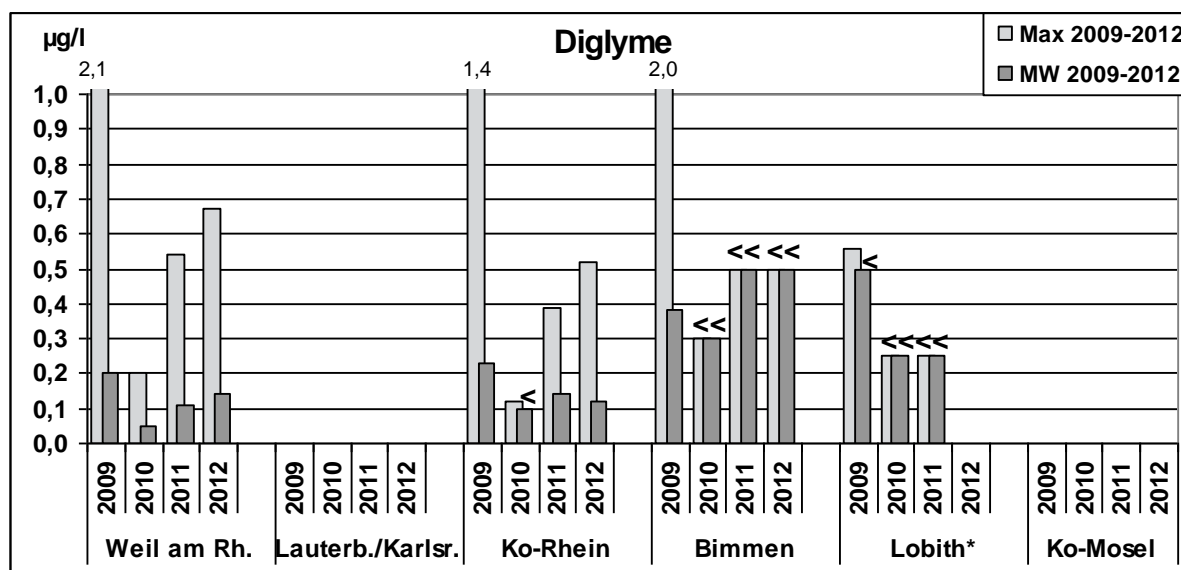


Abbildung 3-2: Diglyme Maximal (Max)- und Mittelwerte (MW) von 2009 bis 2012 (aus IKSR 2014).

Im Januar 2015 wurden jedoch im nordrhein-westfälischen Rheinabschnitt im Rahmen der zeitnahen Gewässerüberwachung wieder Maximalwerte bis 2 µg Diglyme/l gemessen. Damit liegt dieser Maximalwert wieder auf dem Konzentrations-Niveau von 2009.

Elbeeinzugsgebiet

Diglyme standen bisher nicht im Fokus der Betrachtung des Koordinierten Elbemessprogramms. Erste orientierende Messungen in Sachsen zeigten bisher keine Auffälligkeiten.

3.3.1.4 Vorkommen in Grundwässern

Wie bei anderen Industriechemikalien war die Untersuchung auf Diglyme bislang kein genereller Bestandteil offizieller Standardmessprogramme der Bundesländer. Grundwassermesswerte liegen dementsprechend nicht vor.

3.3.1.5 Fazit

Oberflächenwasser

Da die Diglyme-Konzentrationen im Rheineinzugsgebiet – im Gegensatz zum Zeitpunkt der Bewertung im Rahmen des IKSR Auswertungsberichtes (IKSR 2012) – fast immer unterhalb

des IAWR Leitwertes liegen, ist in der Regel keine Gefährdung für die Trinkwasserversorgung und die aquatischen Biozönosen zu erwarten.

Bei möglichen produktionsbedingten Einträgen sollten Diglyme, wie auch die verwandten Lösungsmittel Triglyme und Tetraglyme, weiterhin im Oberflächengewässer untersucht werden. Entsprechend ist Diglyme auch Bestandteil der Rheinstoffliste 2014, und wird im Rahmen des internationalen Rheinübereinkommens jährlich an den fünf internationalen Hauptmessstellen gemessen.

Grundwasser

Es ist zunächst zu prüfen, ob Diglyme, Triglyme und Tetraglyme aufgrund ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften überhaupt bis ins Grundwasser verlagert werden können. Vorrangig zu betrachten sind hier ihre Wasserlöslichkeit, ihr Sorptionspotenzial und ihre Stabilität (Abbauverhalten). Sollten diese Stoffe ein entsprechendes Verlagerungspotenzial besitzen, sind orientierende Untersuchungen an besonders exponierten Eintragsstellen zu empfehlen. Dies sind insbesondere Bereiche, in denen eine enge Wechselwirkung zwischen Oberflächen und Grundwasser besteht (Uferfiltrat) und eine entsprechende Belastung der Oberflächengewässer zu erwarten ist oder bereits nachgewiesen wurde. In diesen Fällen sollten die Messungen sowohl im Grundwasser, wie auch im angrenzenden Oberflächengewässer erfolgen.

Flächenhafte Untersuchungen sind nach gegenwärtiger Kenntnis nicht erforderlich.

3.3.2 Bisphenol A

3.3.2.1 Einsatzspektrum

Bisphenol A (BPA) ist ein chemischer Ausgangsstoff, der unter anderem für die Kunststoffherstellung aus Polykarbonat u.a. für Flaschen und die Innenbeschichtung von Konserven und Getränkedosen verwendet wird. Außerdem wird Bisphenol A in Epoxidharzen und in Dichtungs- und Verpackungsmaterial, als Antioxidans in Weichmachern und als aktiver Bestandteil in Thermopapieren eingesetzt (IKSR 2012).

2006 produzierte die Chemische Industrie weltweit 3,8 Millionen t Bisphenol A. Auf die damals 15 Mitgliedstaaten der Europäischen Union (EU) entfiel 2005/2006 fast ein Drittel der Weltproduktion (1,15 Mio. Tonnen und auf Deutschland rund 70 % der europäischen Produktion (840.000 t Bisphenol A) (UBA 2010).

Gemäß EU-Risk-Assessment gelangt **Bisphenol A** größtenteils über Einleitungen aus industriellen und kommunalen Kläranlagen in die Gewässer. Dafür verantwortlich ist vor allem der Gebrauch von Bisphenol A-haltigen Produkten. Im Weiteren wird Bisphenol A auch bei seiner Herstellung, sowie aus Produktionsbetrieben von Epoxidharzen und Thermopapier- und bei der Weiterverarbeitung von Kunststoffen über Abwässer direkt in die Gewässer eingetragen.

Weitere Quellen sind Deponiesickerwässer sowie Rohrleitungen mit Epoxidaukleidung und Dichtungsmittel.

3.3.2.2 Stoffbeschreibung inkl. Relevanzkriterien

Bisphenol A ist endokrin wirksam und steht im Verdacht neurotoxisch zu sein. Bisphenol A ist an organischer Substanz adsorbierbar und unter aeroben Bedingungen gut abbaubar. Wichtige Metabolite von Bisphenol A sind 4-Hydroxyacetophenon (HAP) und 4-Hydroxybenzoesäure (PHB).

Als Beurteilungsgrundlage für die Industriechemikalie Bisphenol A wurde zum einen der Leitwert des IAWR-Memorandums für hormonell wirksame Stoffe von 0,1 µg/l herangezogen (siehe Tabelle 3-2). Der ökotoxikologisch abgeleitete PNEC-Wert liegt im Vergleich mit 1,5

µg/l über dem an der Trinkwasserversorgung orientierten Wert des IAWR-Memorandums (IAWR et al. 2013). Die endokrine Wirkung wurde bei der Ableitung der PNEC nicht berücksichtigt. Eine UQN liegt nicht vor (IKSR 2012).

Fische können verweiblichen, wenn sie Stoffe wie Bisphenol A aufnehmen, die den Rezeptor des natürlichen weiblichen Sexualhormons aktivieren. Dieser Effekt kann anhand der Vitellogenin-Produktion gemessen werden. Als NOEC für diese Vitellogenin-Produktion wird 16 µg/l angegeben. Bei Vorderkiemenschnecken kann Bisphenol A das sogenannte „Superweibchen“-Phänomen hervorrufen. Dabei kommt es bei Weibchen zur Ausbildung zusätzlicher weiblicher Organe. Die NOEC für das sogenannte „Superweibchen“-Phänomen bei Vorderkiemenschnecken liegt bei 8 ng/l (LfU 2014a). Dieser Befund wurde im Rahmen der o.g. PNEC Ableitung nicht berücksichtigt.

Tabelle 3-2: Übersicht über im Text verwendete Relevanzkriterien für Bisphenol A

Relevanzkriterium	µg/l	Erläuterung
UQN-Vorschläge	-	
PNEC	1,6	Ableitung ohne Berücksichtigung endokriner Wirkungen, REACH Risk Assessment (2008)
Leitwerte europäischen Trinkwasserversorger	0,1	
GOW	-	
Trinkwasserleitwerte LW (WHO, UBA, BfR)	-	
Grundwasserschwellewerte gemäß GrwV	-	
GFS	-	

3.3.2.3 Vorkommen in Oberflächenwässern

Rheineinzugsgebiet

Bei Untersuchungen in Baden-Württemberg überschritten die mittleren gemessenen Konzentrationen für Bisphenol A an keiner der untersuchten Messstellen den IAWR-Leitwert von 0,1 µg/l. Nur im Kraichbach bei Ketsch lagen die Gehalte über dem halben Vergleichswert, in allen anderen Messstellen wurden Konzentrationen zwischen der Bestimmungsgrenze und dem halben Vergleichswert gefunden, d. h. zwischen 0,005 µg/l und 0,05 µg/l. Allerdings war Bisphenol A an allen Messstellen nachweisbar. Die Eliminationsraten in den untersuchten Kläranlagen lagen zwischen 80 und 95%.

Bisphenol A wurde zudem fast durchgängig in den untersuchten Kläranlagen gefunden, sowohl im Zu- als auch im Ablauf. Dies ist wohl auf die Verwendung als Antioxidans in vielen Kunststoffen zurückzuführen. Allerdings findet eine deutliche Reduzierung der Bisphenol A Gehalte in den Kläranlagen statt. Die gemessene mittleren Ablaufkonzentrationen von 0,091 µg/l und die Höchstkonzentration von 0,28 µg/l sind immer noch deutlich geringer als der PNEC Wert von 1,6 µg/l für Bisphenol A. Bei der Betrachtung der Ablaufkonzentrationen in Kläranlagen zeigt sich, dass die Eintragsraten in die Gewässer im zeitlichen Verlauf sehr variieren (UMBW und LUBW 2014).

Diese aktuellen Ergebnisse für die Fließgewässer und Kläranlagenabläufe aus Baden-Württemberg sind vergleichbar mit Erkenntnissen aus anderen Bundesländern und stimmen in den Größenordnungen gut mit den Daten für Gewässer und Abwässer aus dem IKSR-Auswertungsbericht überein (IKSR 2012). In NRW wurde Bisphenol A beispielsweise in der Ruhr immer oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen. Die Median-Konzentrationen lagen in der Ruhr zwischen 0,003 und 0,03 µg/l, der höchste gemessene Einzelwert betrug 0,07 µg/l und wurde in der Ruhr bei Fröndenberg analysiert. Im Ablauf von Kläranlagen im

Ruhreinzugsgebiet wurde eine durchschnittliche Konzentration von 0,12 µg/l festgestellt (AWWR 2014).

Landesweit wurde Bisphenol A 2009 – 2011 in NRW in 40 Wasserkörpern untersucht. In 6 kleineren Gewässern wurde im Jahresmittel eine Überschreitung des IAWR-Leitwertes festgestellt (Ahauser Aa, Bocholter Aa, Dhünn, Emscher, Hönne, Wurm), jedoch nie eine Überschreitung des höheren PNEC-Wertes (maximaler Wert: 1,21 µg/l, www.elwasweb.nrw.de).

Elbeeinzugsgebiet

Bisphenol A wurde im Rahmen des koordinierten Elbemessprogramms in den Jahren 2009 bis 2013 an ausgewählten bedeutenden Messstellen im Elbelängsschnitt (beginnend an der deutsch-tschechischen Grenze in Schmilka bis zur Mündung in die Nordsee in Brunsbüttel) sowie an den bedeutenden Elbenebenflüssen Mulde und Saale untersucht.

Während in den Jahren 2009-2011 im sächsischen Bereich der Elbe noch durchschnittliche Konzentrationen von 13 bis 145 ng/l zu finden waren, wurden ab 2012 häufig mittlere Konzentrationen berechnet, die unterhalb der Bestimmungsgrenze (BG) von 10 ng/l lagen (siehe Tabelle 3-3). An der Muldemündung wurden mittlere Werte oberhalb von 100 ng/l gefunden, die sich jedoch nicht erheblich auf die Elbe auswirken. In Brunsbüttel lagen im betrachteten Zeitraum die Höchstwerte unter 0,05 µg/l.

Tabelle 3-3: Untersuchungsergebnisse ausgewählter Messstellen im Elbeeinzugsgebiet für Bisphenol A in ng/l (Datenprotal der FGG ELBE, <http://www.fgg-elbe.de/elbe-datenportal.html>); k.D.-keine Daten).

Bisphenol A		2009	2009	2010	2010	2011	2011	2012	2012	2013	2013	BG (max)
		MW	Max	MW	Max	MW	Max	MW	Max	MW	Max	ng/l
Elbe	Schmilka, rechts	53	180	48	240	52	140	<10	14	<10	64	10
Elbe	Zehren, links	145	450	50	180	93	390	<10	<10	21,46	180	10
Elbe	Dommitzsch, links	18	59	13	62	56	290	<10	<10	<10	<10	10
Elbe	Wittenberg	k.D.	k.D.	k.D.	k.D.	k.D.	k.D.	381	830	233	320	10
Mulde	Dessau	232	620	287	650	215	630	295	550	327	440	10
Saale	Große Rosenberg	42	67	72	230	26	39	41,3	50	<10	16	10
Elbe	Magdeburg links	32	110	42	200	20	49	15,5	24	<10	10	10
Elbe	Schnackenburg	k.D.	k.D.	<25	40	<25	38	<25	<25	<25	<25	25
Elbe	Seemannshöft	<40	80	<40	<40	<40	<40	<40	80	<40	<40	40
Elbe	Grauerort	k.D.	k.D.	<25	37	<25	90	26	53	33	240	10
Elbe	Brunsbüttel	<40	<40	<40	<40	<40	50	<40	40	<40	<40	40

3.3.2.4 Vorkommen in Grundwässern

Wie bei anderen Industriechemikalien war die Untersuchung auf Bisphenol A bislang kein genereller Bestandteil offizieller Standardmessprogramme der Bundesländer. Demzufolge liegen keine bundesweiten bzw. flächendeckenden Grundwassermesswerte vor; in Einzelfällen gibt es Untersuchungsergebnisse anhand von Sondermessprogrammen.

So finden sich im Rahmen einer Literatursurvey Studien, in denen Bisphenol A aufgrund von abwasserbürtigen Einflüssen in städtischen Grundwässern nachgewiesen wurde (LANUV 2012). Im Grundwasser der Stadt Halle wurden für Bisphenol A Maximalkonzentrationen >1 µg/l nachgewiesen.

Durchaus verbreitet wurde Bisphenol A im Bremer Grundwasser nachgewiesen: 33 von 59 untersuchten Messstellen zeigten im Zeitraum von 2000 und 2002 Befunde oberhalb der Bestimmungsgrenze. Die Konzentrationen lagen allerdings sämtlich unterhalb des PNEC von 1,5 µg/l.

Aus Niedersachsen liegen vereinzelte Untersuchungsergebnisse vor, z.B. von Wasserwerken: 6 von 118 Datensätzen an 54 Messstellen zeigten Nachweise oberhalb der Bestimmungsgrenze. Die Messwerte variierten zwischen 0,0108 µg/l und dem Extremwert von 4,95 µg/l.

3.3.2.5 Fazit

Oberflächengewässer

Der IAWR-Leitwert für Bisphenol A von 0,1 µg/l wird selten in den Oberflächengewässern überschritten, erst recht nicht der höhere PNEC-Wert ohne Berücksichtigung der hormonellen Wirkung. Vor diesem Hintergrund könnte man eine gewässerseitige Relevanz von Bisphenol A im Regelfall verneinen.

Da bei der PNEC Ableitung jedoch die hormonelle Wirkung nicht berücksichtigt wurde, kann eine Relevanz des Stoffes bei den gefundenen Konzentrationen im Vergleich mit der NOEC für Schnecken (siehe oben) v.a. in deutlich abwasserbeeinflussten Gewässern nicht ausgeschlossen werden. Von der IKSr wurde daher eine Berücksichtigung der hormonellen Wirkungen bei der Ableitung von gewässerseitigen UQN vorgeschlagen (IKSR 2012).

Grundwasser

Im Grundwasser liegen für eine Bewertung der Relevanz von Bisphenol A zu wenige Daten vor. Jedoch weisen Untersuchungen in städtischen Bereichen darauf hin, dass durch undichte Kanäle oder Altlasten/Altstandorte ein Eintrag mit Bisphenol A verursacht werden kann.

Es wird empfohlen, weitere orientierende Grundwasseruntersuchungen vorzunehmen, die gezielt in Gebieten erfolgen sollten, in denen mit einem Eintrag der genannten Stoffe zu rechnen ist. Es wird empfohlen, diese Untersuchungen zunächst in Siedlungs- und Industriegebieten durchzuführen, da hier ein Eintrag ins Grundwasser über undichte Kanalsystem, Altlasten/Altstandorte oder durch Unfälle beim Umgang mit diesen Stoffen möglich ist. Flächenhafte Untersuchungen sind nach gegenwärtiger Kenntnis nicht erforderlich.

3.3.3 Flammschutzmittel

3.3.3.1 Einsatzspektrum

Aus der Gruppe der häufig als **Flammschutzmittel** eingesetzten Phosphorsäureester bzw. Organophosphat-Flammschutzmitteln wurden seitens der IKSr u.a. die Stoffe Tris(2-chlorethyl)phosphat (**TCEP**), Tris(2-chlorisopropyl)phosphat (**TCPP**), Tris(dichlorpropyl)phosphat (**TDCP**) und Triisobutylphosphat (**TiBP**) und als Leitsubstanzen ausgewählt. Sie werden als Weichmacher mit flammhemmender Wirkung in polyurethanhaltigen Erzeugnissen (z.B. in der Bau-, Textil-, Papier-, Möbel-, Automobilindustrie), Klebstoffen, Lacken, Farben und Beschichtungsmitteln eingesetzt. (IKSR 2012).

Die als Flammschutzmittel eingesetzten Phosphorsäureester werden hauptsächlich mit dem gereinigten Abwasser aus kommunalen Kläranlagen in die Oberflächengewässer eingetragen. Da es sich teilweise um flüchtige Substanzen handelt, werden sie auch über den Luftpfad und das Niederschlagswasser verbreitet (IKSR 2012).

Im Jahr 2013 wurden weltweit über zwei Millionen Tonnen dieser Flammschutzmittel verbraucht. Aufgrund strengerer Brandschutzbestimmungen sowie der stärkeren Regulierung bei der Verwendung bromierter Flammschutzmittel (z.B. der Polybromierten Diphenylether, siehe unten) muss mit einem weiteren Anstieg des Verbrauchs an Organophosphat-Flammschutzmitteln gerechnet werden (AWWR 2014).

Für diesen Bericht wird zudem die Gruppe der bromierten Diphenylether (**PBDE**) berücksichtigt - bromhaltige organischen Flammschutzmittel. Diese Gruppe wurde über die Richtlinie 2008/105/EG24 als prioritär gefährlich eingestuft.

Anwendungsbereich für die PBDE waren die Elektro-, Elektronik-, Bau-, Transport- und Textilindustrie in Farben, Tapeten, Matratzen, Möbelstoffen, einigen Bodenpflegemitteln, Be- und Entlüftungs-Systemen, Bodenbelägen, Dämmstoffen auf Kunststoffbasis und Ausschäummitteln. Wegen der vielen Anwendungsverbote (siehe unten) ist nicht zu erwarten, dass die Gruppe der PBDE im Allgemeinen noch in Verkehr gebracht wird. Folglich sollte auch die Verwendung von Produkten rückläufig sein, die diese Stoffe enthalten (LfU 2014b).

Bereits seit dem 15.08.2004 durften in der EU Stoffe und Gemische, die technischen Penta- oder Oktabromdiphenylether in Konzentrationen von 0,1 Gew.-% oder mehr enthalten, nicht in Verkehr gebracht werden (Richtlinie 2003/11/EG zur Änderung der europäischen Beschränkungs-Richtlinie 76/769/EWG). In Deutschland wurde diese Beschränkung durch „Abschnitt 25: Flammschutzmittel“ des Anhangs der Chemikalienverbotsverordnung umgesetzt. Die europaweite Beschränkung wurde später in den Anhang XVII Nr. 45 der Verordnung (EG Nr. 1907/2006 (REACH) übernommen. Decabromdiphenylether (Deca-BDE, CAS.-Nr. 1163-19-5) steht auf der Kandidatenliste der „besonders besorgniserregenden Stoffe“ (SVHC) der Europäischen Chemikalienagentur (ECHA) für das Zulassungsverfahren nach REACH. Tetrabromdiphenylether (C₁₂H₆Br₄O), Pentabromdiphenylether (C₁₂H₅Br₅O), Hexabromdiphenylether (C₁₂H₄Br₆O) und Heptabromdiphenylether (C₁₂H₃Br₇O) sind im Anhang I Teil A der POP-Verordnung (EG) 850/2004 gelistet. Diese POP-Verordnung dient der Umsetzung der sogenannten „Stockholm-Konvention“.

Tetrabromdiphenylether, Pentabromdiphenylether, Hexabromdiphenylether und Heptabromdiphenylether sind im Anhang V der Verordnung (EG) Nr. 689/2008 über die Aus- und Einfuhr gefährlicher Chemikalien (PIC) aufgeführt sind und unterliegen somit einem Ausfuhrverbot.

Laut § 5 Absatz 1 des Elektro- und Elektronikgerätegesetzes ist es verboten, neue Elektro- und Elektronikgeräte in Verkehr zu bringen, die mehr als 0,1 Gewichtsprozent polybromierten Diphenylether (PBDE) je homogenen Werkstoff enthalten. Dieses deutsche Gesetz setzt das Verbot polybromierter Diphenylether aus der europäischen Richtlinie (EU) Nr. 2011/65 (RoHS) zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten um. Entsprechende Verbote gelten also in allen EU-Staaten (LfU (2014b)).

Schließlich ist in der Gruppe der Flammschutzmittel zudem Hexabromcyclododecan (**HBCDD**) zu berücksichtigen. HBCDD ist zurzeit noch das wirtschaftlich wichtigste Flammschutzmittel für Dämmstoffe aus Polystyrol. Der Stoff wird in geringerem Umfang auch in Rückenbeschichtungen von Vorhängen und Möbelbezugsstoffen oder in Gehäusekunststoffen verwendet. Nach Informationen der Europäischen Chemikalienagentur ECHA werden in Europa in Summe jährlich ungefähr 12.000 Tonnen HBCDD eingesetzt (Stand 2006) (UBA (2015)).

3.3.3.2 Stoffbeschreibung inkl. Relevanzkriterien

Die **Phosphorsäureester** sind gut wasserlöslich und überwiegend sehr persistent, in der Abwasserreinigung wird keine Eliminierung erwartet (Klasmeier et al. 2011). Einige Verbindungen (z.B. TCEP, TBP) haben fruchtschädigende Eigenschaften und stehen im Verdacht, beim Menschen Krebs zu erzeugen (IKSR 2012: Auswertungsbericht Industriechemikalien, Bericht 202).

Gesetzliche UQN wurden für die Phosphorsäureester bisher nicht festgelegt. Es liegen jedoch für das Schutzgut aquatische Lebensgemeinschaften PNEC (Predicted No Effect

Concentration) und MPC (Maximum Permissible Concentration) vor (siehe Tabelle 3-4, Quelle: ETOX-Datenbank des UBA, Stand 7.1.2015):

Tabelle 3-4: PNEC für Phosphorsäureester

Substanz	Vergleichswert µg/l	Quelle
TCEP	PNEC: 65	http://echa.europa.eu/information-on-chemicals (2009)
T CPP	PNEC: 260	http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24494
TDCP	PNEC: 10	EU RISK ASSESSMENT – TDCP CAS 13674-87-8 (2008)
TiBP	MPC: 11	http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/ziel.do?id=4349

Für alle betrachteten Phosphorsäureester liegt zudem ein Leitwert der IAWR von 0,1 µg/l vor.

Von polybromierten Diphenylethern (**PBDE**) spricht man, wenn zahlreiche Wasserstoffatome durch Bromatome ersetzt sind. Es sind für die PBDE 209 Kongenere beschrieben. Diphenylether sind mit zunehmender Bromierung weniger wasserlöslich und werden flüchtiger. Alle bromierten Diphenylether sind sehr stark fettliebend (lipophil, der Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient ist größer als 10.000), sehr persistent und Tetra-, Penta- und Hexa-BDE sind stark bioakkumulierend. PBDE sind hoch toxisch für aquatische Organismen. Es sind Effekte auf das Wachstum wie die Reproduktion in der Literatur beschrieben. Für Tetra-, Penta- und Octa-BDE's wurden endokrine Wirkungen nachgewiesen.

PBDE's haben sich überall auf der Erde ausgebreitet und sind bereits in der Arktis nachgewiesen worden. Entsprechend wurden sie in der Richtlinie 2013/39/EG als ubiquitäre Stoffe eingestuft. Sie sind in der Atmosphäre, den Gewässern, Sedimenten und im Boden allgegenwärtig nachweisbar. Der Transport erfolgt wahrscheinlich überwiegend über die Atmosphäre. Beim Verbrennen von bromierten Diphenylethern können giftige bromierte Dibenzodioxine und -furane entstehen (EC 2011, LfU 2014b).

Über die Richtlinie 2008/105/EG bzw. die OGewV 2011 wurde für die Gruppe der bromierten Diphenylether eine JD-UQN von 0,0005 µg/ l in Oberflächengewässern festgelegt. Im Rahmen der Richtlinie 2013/39/EG wurden die bromierten Diphenylether neu bewertet und die JD-UQN ersatzlos gestrichen, stattdessen wurde eine ZHK-UQN mit 0,14 µg/ l und eine Biota-UQN mit 0,0085 µg/ kg (Nassgewicht) neu aufgenommen.

Der IAWR-Leitwert für die Gruppe der PBDE liegt bei 0,1 µg/l (IAWR et al. 2013).

HBCDD ist ein ringförmiges, bromiertes Kohlenwasserstoffmolekül mit der chemischen Formel C₁₂H₁₈Br₆. Der Stoff ist bei normalen Temperaturen fest und nur sehr wenig wasserlöslich.

Spuren von HBCDD sind in allen Umweltkompartimenten nachzuweisen. Durch die Luft gelangt es selbst in abgelegene Gebiete wie Alpenseen. HBCDD ist in der Umwelt nur relativ schwer abbaubar (persistent). Darüber hinaus ist es toxisch für aquatische Organismen und besitzt ein sehr hohes Bioakkumulations- und Biomagnifikationspotenzial. Daher ist HBCDD im Mai 2013 unter der internationalen Stockholm-Konvention als persistenter, also in der Umwelt schwer abbaubarer, organischer Schadstoff (POP) identifiziert worden. Dies bedeutet, dass es in absehbarer Zeit zu einem weltweiten Handels- und Verwendungsverbot der Chemikalie kommen wird (UBA 2015).

HBCDD wurde als neuer prioritärer Stoff in die Richtlinie 2013/39/EG aufgenommen und für Oberflächengewässer eine JD-UQN von 0,0016 µg/l und eine ZHK-UQN von 0,5 µg/l sowie

eine Biota-UQN von 167 µg/kg festgelegt. Dieser Wert ist ab dem 22. Dezember 2018 anzuwenden. Des Weiteren wurde HBCDD mit der Richtlinie 2013/39/EG als prioritär gefährlicher Stoff eingestuft.

Der IAWR-Leitwert HBCDD liegt bei 0,1 µg/l (IAWR et al. 2013).

Tabelle 3-5: Übersicht über im Text verwendete Relevanzkriterien für Flammschutzmittel

Relevanzkriterium	µg/ l	Erläuterung
Phosphorsäureester		
UQN-Vorschläge	-	
PNEC	TCEP: 65 TCPP: 26 TDCP: 10 TiBP: 11 (MPC)	
Leitwerte europäischen Trinkwasserversorger	Jeweils 0,1	
GOW		
Trinkwasserleitwerte LW (WHO, UBA, BfR)		
Grundwasserschwel- lenwerte gemäß GrwV		
GFS		
PBDE		
ZHK-UQN (Biota-UQN)	0,14 (0,0085 µg/kg)	UQN RL 2013/39/ EG
PNEC		
Leitwerte europäischen Trinkwasserversorger	0,1	
GOW	-	
Trinkwasserleitwerte LW (WHO, UBA, BfR)	-	
Grundwasserschwel- lenwerte gemäß GrwV	-	
GFS	-	
HBCDD		
JD-UQN ZHK-UQN (Biota-UQN)	0,0016 0,5 (167 µg/kg)	UQN RL 2013/39/ EG
PNEC		
Leitwerte europäischen Trinkwasserversorger	0,1	
GOW	-	
Trinkwasserleitwerte LW (WHO, UBA, BfR)	-	
Grundwasserschwel- lenwerte gemäß GrwV	-	
GFS	-	

3.3.3.3 Vorkommen in Oberflächenwässern

Phosphorsäureester

Rheineinzugsgebiet

In Bimmen am Rhein lagen die Jahresmittelwerte für die Jahre 2009 – 2012 für TCPP und TCEP nahe der Bestimmungsgrenze von 0,1 µg/l (siehe Abbildung 3-3 und Abbildung 3-4). Die Maximalwerte für TCPP lagen zwischen 0,1 und 0,3 µg/l. Damit werden die ökotoxikologisch abgeleiteten PNEC deutlich unterschritten, die Ergebnisse liegen aber im Bereich der IAWR-Leitwerte.

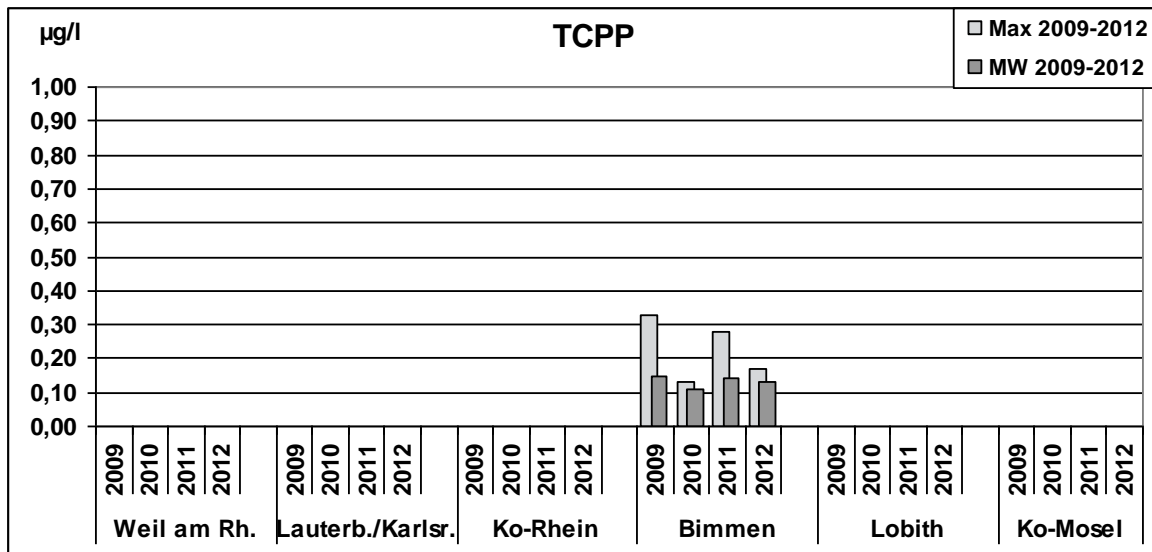


Abbildung 3-3: TCPP - Maximal (Max)- und Mittelwerte (MW) von 2009 bis 2012 (aus IKSr 2014)

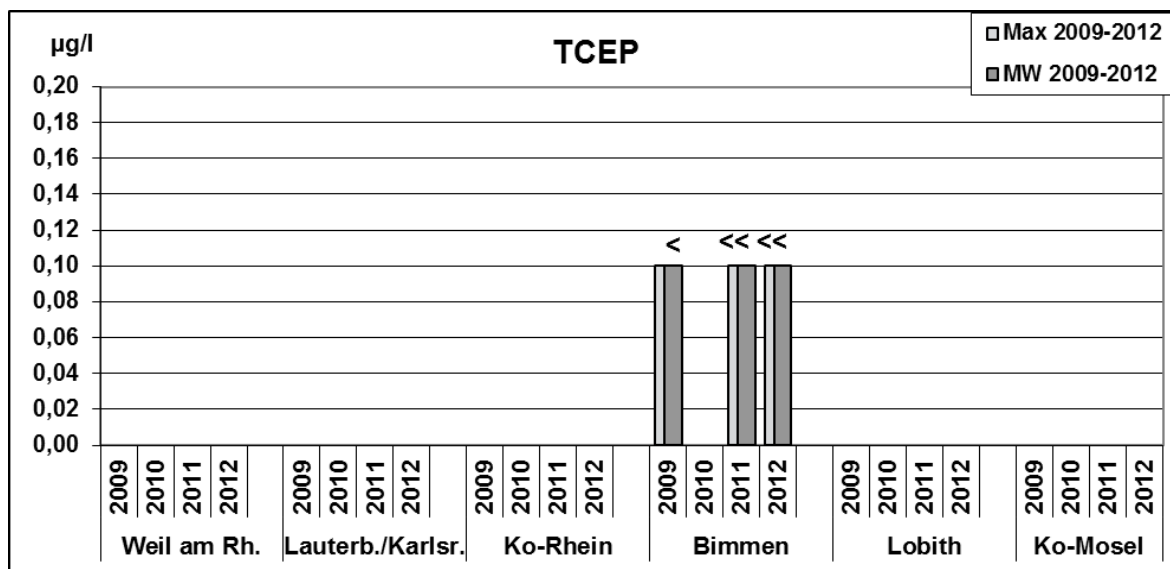


Abbildung 3-4: TCEP - Maximal (Max)- und Mittelwerte (MW) von 2009 bis 2012 (aus IKSr 2014)

In einigen Nebenflüssen des Rheins, wie zum Beispiel der Ruhr, werden für TCPP und weitere Flammschutzmittel Befunde festgestellt. TCPP gehörte 2013 mit einer mittleren Kon-

zentration von 0,17 µg/l sowie einer Jahresfracht bei Essen von 0,23 t zu den Mikroschadstoffen mit vergleichsweise hohen Befunden (AWWR 2014).

Die Mittel- und die Maximalwerte in der Ruhr sind für einige Phosphorsäureester zusammen mit den Häufigkeiten der Befunde in der

Abbildung 3-5 dargestellt. Im Vergleich zum Jahr 2012 sind an der Probenahmestelle Essen-Rellinghausen die Werte für TEP und TBEP gestiegen. In Fließrichtung der Ruhr nimmt die Konzentration des TCPP mit steigendem Abwasseranteil bis zur Mündung zu. Der Maximalwert von 0,28 µg/l trat bei Essen-Werden auf. Das TCPP überschreitet als einziges phosphororganisches Flammschutzmittel den IAWR-Leitwert von 0,1 µg/l (AWWR 2014).

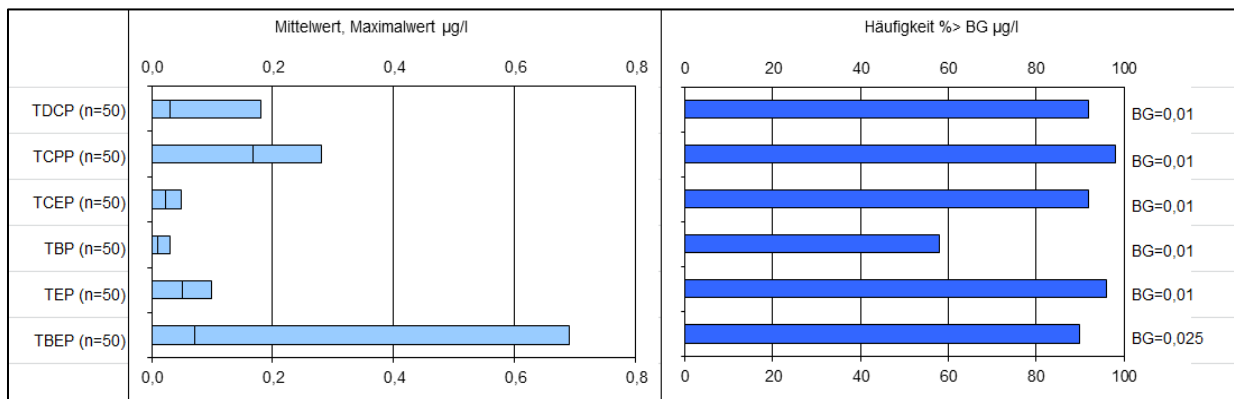


Abbildung 3-5: Häufigkeiten, Mittelwerte und Maximalkonzentrationen ausgewählter Flammschutzmittel in der Ruhr bei Essen-Rellinghausen (BG = Bestimmungsgrenze; aus AWWR (2014)).

Untersuchungen aus bayrischen Fließgewässern zeigen für TCPP und TCEP ein ähnliches Bild. TCPP wird jedoch in höheren Konzentrationen als das TCEP gemessen. Sowohl die Messwerte als auch die Simulationsergebnisse für TCPP liegen in den bayerischen Fließgewässern flächendeckend unterhalb von 1 µg/l (LfU 2011).

TCPP wird entsprechend der Eintragspfade (siehe Kapitel 3.3.3.1) häufig im Ablauf von Kläranlagen gemessen. Diese Werte lagen aber in Bayern wie in Baden-Württemberg mit Werten unterhalb von 1 µg/l sehr weit unter dem PNEC Wert von 260 µg/l (IKSR 2012, LfU 2011, UMBW und LUBW 2014).

Elbeinzugsgebiet

Messungen von TCEP und TCPP werden im Bereich der FGG Elbe nicht flächendeckend durchgeführt. Aus den vorhandenen Daten kann aber geschlossen werden, dass auch hier TCPP in höheren Konzentrationen als TCEP gefunden wird. Die Konzentration von TCEP im sächsischen Teil der Elbe lag meist unter 0,05 µg/l (<http://www.umwelt.sachsen.de/umwelt/wasser/7112.htm>).

In der Elbe in Brunsbüttelkoog (Strom-km 694,0) wurden Werte für TCEP zwischen <0,04 (Bestimmungsgrenze) und 0,15 µg/l und für TCPP zwischen <0,1 (Bestimmungsgrenze) und 0,45 µg/l gemessen (Datenportal FGG Elbe).

PBDE

Rheineinzugsgebiet

PBDE war in den letzten Jahren in den bundesdeutschen Gewässern in der Wasserphase im Regelfall nicht nachweisbar, nur wenn an Schwebstoff adsorbiertes PBDE bzw. PBDE in Biota untersucht wurde. So waren die PBDE in der Ruhr in der Wasserphase mittels Umrechnung aus der Schwebstoffphase oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,0002 µg/l 2013 nicht nachweisbar. Von den analysierten PBDE lagen keine Werte über der analytischen Bestimmungsgrenze von 0,0002 µg/l (jeweils für den Einzelstoff) und damit wurde der noch

gültige Jahresdurchschnitts-UQN-Wert (JD-UQN) der prioritären Stoffliste von 0,0005 µg/l für die Summe aus sechs PBDE unterschritten (AWWR 2014).

Beim Abgleich der Ergebnisse der Umweltprobenbank des Bundes mit der ab 22. Dezember 2015 gültigen Biotanorm liegen für PBDE jedoch für alle Proben Normüberschreitungen und zumeist zunehmende Trends vor (UBA 2014). Dies gilt nicht nur für die Hauptströme, sondern wahrscheinlich flächendeckend für Deutschland. Erste Biota-Untersuchungen auf PBDE in NRW an 17 Gewässern ergaben an jeder untersuchten Messstelle Überschreitungen der sehr niedrigen UQN von 0,0085 PBDE µg/kg.

Die Nachweise von PBDE in Biota werden aufgrund der umfangreichen Verbote in den wenigsten Fällen durch Emissionen aus „aktiven“ Quellen hervorgerufen, sondern vor allem durch die Aufnahme von PBDE aus historischen Kontaminationen oder Depositionen von PBDE-Belastungen die sich im globalen Kreislauf befinden.

HBCDD

Elbeeinzugsgebiet

HBCDD Werte liegen nur für ausgewählte Messstellen im Elbeeinzugsgebiet vor. Im sächsischen Elbeabschnitt liegen seit 2012 Messungen vor. 2013 war in Schmilka eine Höchstkonzentration von 0,032 µg/l, bei einer mittleren Konzentration von 0,0034 µg/l, messbar. Damit lagen die Werte in Schmilka oberhalb der JD-UQN von 0,0016 µg/l.

In Brunsbüttel liegen die Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,0005 µg/l.

3.3.3.4 Vorkommen in Grundwässern

Wie bei anderen Industriechemikalien war die Untersuchung auf die verschiedenen Flammschutzmittel bislang kein genereller Bestandteil offizieller Standardmessprogramme der Bundesländer. Demzufolge liegen keine bundesweiten bzw. flächendeckenden Grundwassermesswerte vor; in Einzelfällen gibt es Untersuchungsergebnisse anhand von Sondermessprogrammen.

Bzgl. der Phosphorsäureester wurden bei Untersuchungen von Uferfiltrat in Deutschland für die Substanz TCPPE Werte über dem IAWR-Leitwert festgestellt (IKSR 2012).

Für das Flammschutzmittel TCEP gab es vereinzelt sogar Positivbefunde im Trinkwasser (MKULNV 2014). Untersuchungen von Uferfiltratbrunnen in Bayern im Jahr 2009 auf die Einzelstoffe TCEP, TCPPE und TDCPP ergaben geringe Belastungen bis maximal 0,09 µg/l.

Zur Gruppe der PBDE liegen aus Niedersachsen Ergebnisse von 108 Untersuchungen auf 24 Einzelstoffe vor, stets unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenzen von 0,1 µg/l bis 0,1 ng/l.

3.3.3.5 Fazit

Oberflächenwasser

Phosphorsäureester

Nach derzeitigem Wissensstand haben die nachgewiesenen Konzentrationen der Phosphorsäureester keine Relevanz für die aquatischen Lebensgemeinschaften – jedoch wird vor dem Hintergrund der Trinkwassergewinnung empfohlen, dass die FGGen bei der Aufstellung von Monitoringprogrammen diese Stoffgruppe berücksichtigen und regional weiter im Monitoring zu beobachten und ggf. Maßnahmen zu ergreifen, v.a. wenn sich der in einigen Gewässern ansteigende Konzentrations-Trend (Bsp. Ruhr) bestätigen sollte.

PBDE

Die PBDE gehören – wie Quecksilber - zu den ubiquitären Stoffen für die in Fischen bundesweit eine Überschreitung zu erwarten ist. Die aktuell in Fischen messbaren PBDE-Konzentrationen sind vor allem durch die Aufnahme von PBDE aus historischen Kontaminationen oder Depositionen von PBDE-Belastungen zurückzuführen, die sich im globalen Kreislauf befinden.

PBDE's werden bereits als prioritäre Stoffe regelmäßig in den Gewässern untersucht. Eine generelle Erweiterung des Monitoring wird derzeit als nicht notwendig angesehen.

HBCDD

HBCDD wurde als neuer ubiquitärer Stoff in der Richtlinie 2013/39/EU aufgenommen. Bisher liegen hierzu nur wenige Daten vor, sodass keine Relevanzeinschätzung vorgenommen werden kann. Als prioritärer Stoff wird HBCDD zukünftig regelmäßig in den Gewässern untersucht werden. Eine zusätzliche Ergänzung des Monitoring wird als nicht notwendig angesehen.

HBCDD wird bei der Aktualisierung der Bestandsaufnahme prioritärer Stoffe berücksichtigt werden. Aus diesem Grund sollte HBCDD in die Schadstoffliste nach Anhang II der PRTR-Verordnung aufgenommen werden.

Grundwasser

Aufgrund der Stoffeigenschaften (log KOW) der genannten Stoffe (Flammschutzmittel) ist das Risiko eines Eintrags in das Grundwasser eher gering einzuschätzen. Es sollten allerdings weitere orientierende Untersuchungen insbesondere im Uferfiltrat vorgenommen werden. Dies sollte besonders in Bereichen (Flussabschnitten) erfolgen, in denen bereits eine Belastung der Oberflächengewässer bekannt ist oder für wahrscheinlich erachtet wird.

Grundwasserbelastungen sind für diese Stoffe immer dann zu erwarten, wenn Flammschutzmittel in größerem Umfang und wiederholt eingesetzt worden sind. Dies kann z.B. auf Flughäfen der Fall sein, wo der Einsatz von Löschmitteln wiederholt erprobt worden ist.

3.3.4 PFC**3.3.4.1 Einsatzspektrum**

Per- und Polyfluorierte Verbindungen (PFC) sind industriell hergestellte fluororganische Verbindungen. Sind am Kohlenstoffgerüst alle Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt (z.B. Perfluoroktansäure, PFOA oder Perfluoroktansulfonsäure, PFOS) und liegen Tenseideigenschaften vor, spricht man auch von perfluorierten Tensiden (PFT). Sind mehrere Wasserstoffatome am Kohlenstoffgerüst durch Fluoratome ersetzt (z.B. H4PFOS), spricht man von polyfluorierten Verbindungen. Es handelt sich um eine sehr große Stoffgruppe mit sehr zahlreichen Einzelverbindungen und unterschiedlichen Eigenschaften.

PFT: Wegen ihrer besonderen chemisch-physikalischen Eigenschaften und ihrer hohen Stabilität gegenüber chemischen und physikalischen Prozessen werden PFT als Tenside u.a. in Feuerlöschschäumen, galvanischen Bädern und in der photochemischen Industrie eingesetzt. Für diese Bereiche werden zunehmend neue polyfluorierte Tenside eingesetzt. Daneben enthalten eine Vielzahl von chemischen Produkten zur Imprägnierung von Papier, Textilien und Leder diese Verbindungen als Bausteine von Wirkstoffen, als produktionsbedingte Verunreinigungen oder als Abbauprodukte.

International gebräuchlich ist die Bezeichnung „PFC“ für organische Verbindungen mit mehrfach fluorierter Alkylkette, die im weiteren Sinne auch für polyfluorierte Verbindungen (z.B. H4PFOS) angewandt wird. Die OECD listet insgesamt 853 verschiedene PFC auf, darunter 369 Substanzen, die auf Perfluorsulfonsäuren und Perfluorcarbonsäuren zurückgehen. Die Verwendung der Abkürzung „PFT“ für die o.g. Stoffe ist auf den deutschen Sprachraum begrenzt.

Eine Beschränkung der Anwendung von PFOS in der EU erfolgte bereits mit der RL 2006/122/EG und der EU-Verordnung 757/2010. PFOS darf nach der Richtlinie 2006/122/EG in der Europäischen Union nur in Ausnahmefällen, z.B. in Feuerlöschschäumen (bis Juli 2011) und für den Einsatz in der Galvanik verwendet werden. Durch diese Richtlinie werden wichtige Eintragspfade für PFOS in die Umwelt reglementiert. Mit der Verordnung (EU) Nr. 757/2010 wurde der Anteil von PFOS z. B. in Feuerlöschschäumen auf 0,001% weiter begrenzt sowie die Ausnahme zur Anwendung als Netzmittel in überwachten Galvanotechniksystemen bis 15. August 2015 befristet. Ausnahmen bestehen danach nur noch für bestimmte Anwendungen im Bereich der Fotografie, als Hydraulikflüssigkeit in der Luftfahrt sowie als Mittel zu Sprühnebelunterdrückung für nicht dekoratives Hartverchromen in geschlossenen Kreislaufsystemen.

PFOA wurde 2013 als besonders besorgniserregende Substanz in die REACH-Kandidatenliste aufgenommen, d.h. in die Liste der für eine Zulassung in Frage kommenden Stoffe.

Die Produktionsmenge von PFOS in Deutschland liegt bei rund 3 t/a. Auch wenn für einen Emissionsfaktor aus dem Bereich PFOS-Produktion in die Umwelt keine Daten vorliegen, ist nur von geringen Emissionen auszugehen. Die Verbrauchsmenge liegt bei 3–4 t/a (Schätzung für 2012). Neben den aktuellen Verwendungen insbesondere in galvanischen Betrieben verursachen "alte" Konsumgüter mit langer Lebensdauer andauernde Emissionen aus Haushalten (z.B. Siedlungsabfälle, häusliches Abwasser, Hausstaub). Dazu gehören vor allem Möbelleeder, Teppiche und Textilien (UBA 2014a).

Andauernde Emissionen werden auch von sekundären Quellen verursacht.

- ▶ Deponien;
- ▶ Kläranlagen (Haushaltsabwasser, Niederschlagswasser, Indirekteinleiter);
- ▶ Niederschlagswassereinleitungen und Mischwasserentlastung (ohne Behandlung);
- ▶ ggf. Müllverbrennungs- und Klärschlammverbrennungsanlagen
- ▶ Altstandorte und Altablagerungen sowie Standorte, die mit Löschschaummitteln kontaminiert wurden (Flughäfen, Militärstandorte, Übungsgelände).

Aufgrund der Restriktionen zu PFOA und PFOS gewinnen diverse polyfluorierte Verbindungen als Ersatzstoff an Bedeutung.

Vor allem an Flughäfen wurden in der letzten Zeit durch Löschschaummittel mit PFC kontaminierte Standorte mit zum Teil flächenhaften Grundwasserverunreinigungen nachgewiesen und bedürfen zum Teil einer umfangreichen Sanierung (z.B. Flughafen Düsseldorf).

Die Gewässerfracht im Rhein liegt Schätzungen der IKSR zufolge für PFOS bei 670 kg/a (IKSR 2012). Der über den Kläranlagenablauf emittierte Anteil liegt laut einer Abschätzung der IKSR (2012) bei ca. 75 %. Die Kläranlagen gelten derzeit als der Haupteintragspfad in die Gewässer (UBA 2014a).

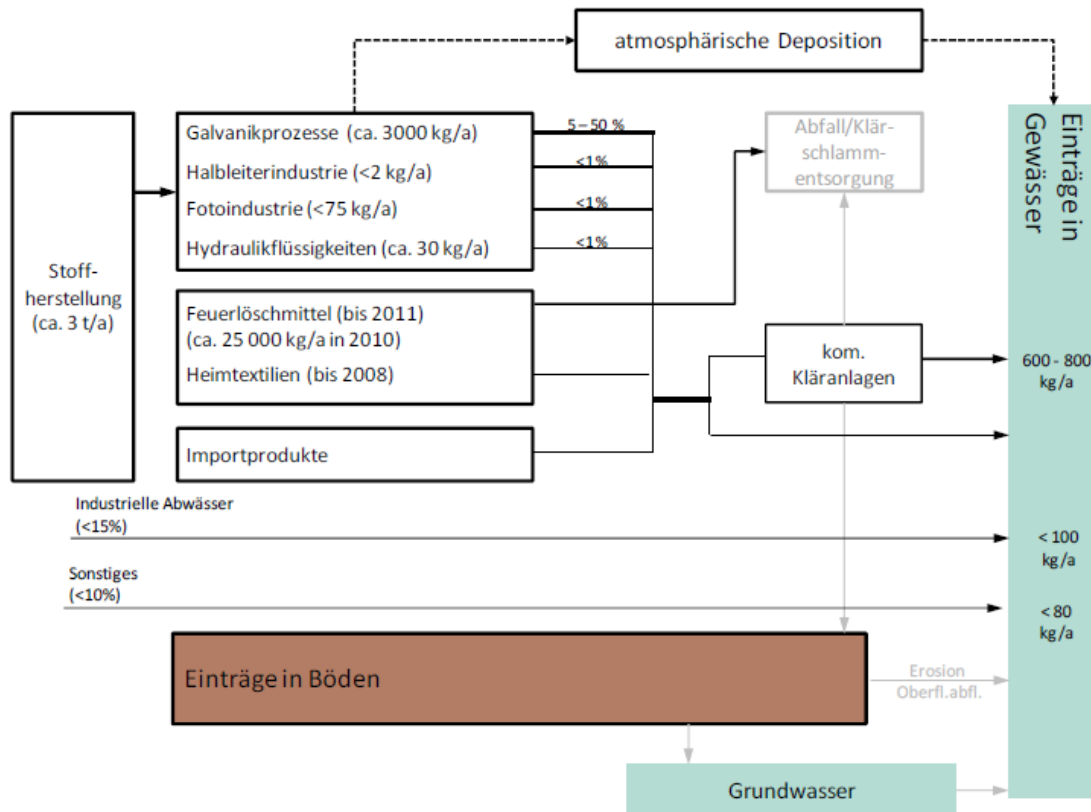


Abbildung 3-6: Emissionsorientiertes Stoffflussdiagramm für PFOS (UBA 2014a).

Aufgrund der besonderen und intensiv untersuchten Umweltrelevanz (PFOA, PFOS) und aufgrund der Einstufung als prioritärer Stoff (PFOS) wird nachfolgend im Wesentlichen der Sachstand zu PFOS und PFOA wiedergegeben.

3.3.4.2 Stoffbeschreibung inkl. Relevanzkriterien

Längerkettige Verbindungen, wie PFOA und PFOS reichern sich im Blut und in der Leber an und weisen Halbwertszeiten von mehreren Jahren im menschlichen Körper auf. Für PFOS wird die Halbwertszeit in Wasser im Hinblick auf einen Abbau durch Hydrolyse (bei 25 °C) auf mehr als 41 Jahre geschätzt. Hinweise auf einen nennenswerten abiotischen Abbau durch Photolyse liegen nicht vor; die geschätzte Halbwertszeit liegt bei mehr als 3,7 Jahren. Auch ein biotischer Abbau findet weder unter aeroben noch unter anaeroben Bedingungen in nennenswertem Ausmaß statt. PFOS wird deshalb gemäß Europäische Richtlinie 2006/122/EG als „vP“ (very persistent)-Substanz eingestuft.

PFOS weist ein hohes Bioakkumulationspotenzial auf. Ferner ist festgestellt worden, dass sich PFOS über die Nahrungskette sehr stark anreichert. Der Stoff wird daher gemäß der Europäischen Richtlinie 2006/122/EG als „vB“ (very bioaccumulative) eingestuft (LANUV 2011).

PFOS wurde auf dem vierten Treffen der Stockholm Convention im Mai 2009 als sogenannter Persistent Organic Pollutant (POP) eingestuft und in die Liste Annex B (restriction) offiziell als zu beschränkender Wirkstoff aufgenommen. Neben PFOS erfüllen weitere Verbindungen dieser Stoffgruppe die auch für die Einstufung als POP als relevant betrachteten, sog. PBT-Kriterien (Persistent, Bioaccumulative, Toxic).

In 2013 wurde PFOS seitens der EU-Kommission mit der UQN-RL 2013/39/EU in die EU-weite Liste der prioritären Stoffe aufgenommen. Als Umweltqualitätsnorm (UQN) gilt ab 2018 ein Wert von 9,1 µg/kg, der in Fischen (Biota) nicht überschritten werden darf. Dieser Wert

wurde für das Schutzgut menschliche Gesundheit über den Fischkonsum abgeleitet. Der korrespondierende Wert für die Wasserphase beträgt 0,65 ng/l.

Im Rahmen der oben genannten UQN-Ableitung wurde auch ein UQN-Vorschlag für das Schutzgut aquatische Lebensgemeinschaften im Oberflächengewässer von 0,23 µg/l abgeleitet.

Der vom Umweltbundesamt nach Anhörung der Trinkwasserkommission im Jahr 2006 festgelegte Trinkwasser-Leitwert für PFOA und PFOS liegt bei 0,3 µg/l. Als Mindestqualitätsziel für den generationsübergreifenden Trinkwasserschutz soll langfristig eine Konzentration (PFOA, PFOS und ggf. weiteren PFC) in Höhe von maximal 0,1 µg/l nicht überschritten werden.

Der IAWR-Leitwert beträgt für die Stoffe PFOA und PFOS je Einzelstoff 0,1 µg/l (IAWR et al. 2013).

Tabelle 3-6: Übersicht über im Text verwendete Relevanzkriterien für PFOS

Relevanzkriterium	µg/l	Erläuterung
UQN	0,00065 bzw. 9,1 µg/kg in Biota	UQN-RL 2013/39/EU
PNECaquat.	0,23	EC (2011a)
Leitwerte europäischen Trinkwasserversorger	0,1	
GOW	0,1	
Trinkwasserleitwerte LW (WHO, UBA, BfR)	0,3	PFOS + PFOS
Grundwasserschwel-lenwerte gemäß GrwV		
GFS		

3.3.4.3 Vorkommen in Oberflächenwässern

PFC-Verbindungen sind ubiquitär in der Umwelt, insbesondere auch in den Fließgewässern, vorhanden, da diese stabilen Verbindungen nicht wie andere Stoffe durch Hitze, Licht und Mikroorganismen abgebaut werden können. Einige PFC-Verbindungen (z.B. PFOS) reichern sich zudem stark in der Nahrungskette an und finden sich daher in Biota.

Rheineinzugsgebiet

Seit 2009/2010 werden entlang des Rheins in wässrigen Proben meist PFOS-Konzentrationen kleiner 0,1 µg/l gemessen. Damit liegen diese jedoch nach wie vor oberhalb der UQN (PFOS) von 0,65 ng/l (siehe Abbildung 3-7).

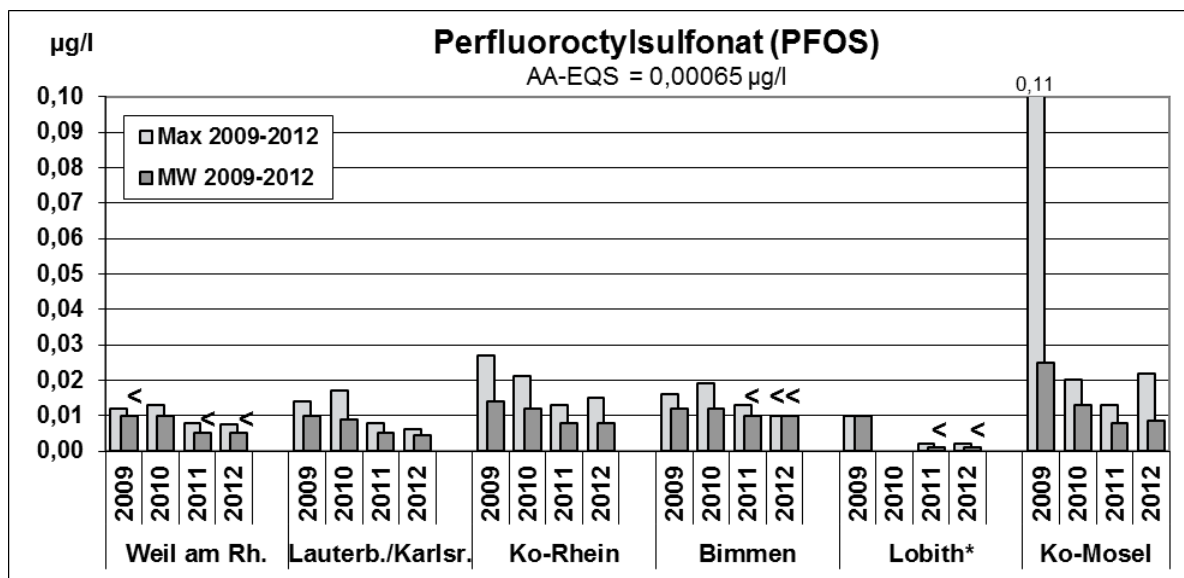


Abbildung 3-7: PFOS Maximal (Max)- und Mittelwerte (MW) von 2009 bis 2012 (aus IKSR (2014))

Auswertungen der Messergebnisse an den Überblicksmessstellen in NRW der Jahre 2008 bis 2012 ergaben, dass an den meisten Überblicksmessstellen sowohl für die Einzelparameter als auch für die Summe nach dem DIN-Verfahren seitens des LANUV gemessenen 10-17 Einzelstoffe (s. Internetseite des LANUV) eine Konzentration von 0,1 µg/l im Jahresmittel meist unterschritten wurde (siehe Abbildung 3-8). Die seit 2006/2007 regelmäßig gemessenen Konzentrationen im Rhein und Rhein-Einzugsgebiet zeigen einen Rückgang.

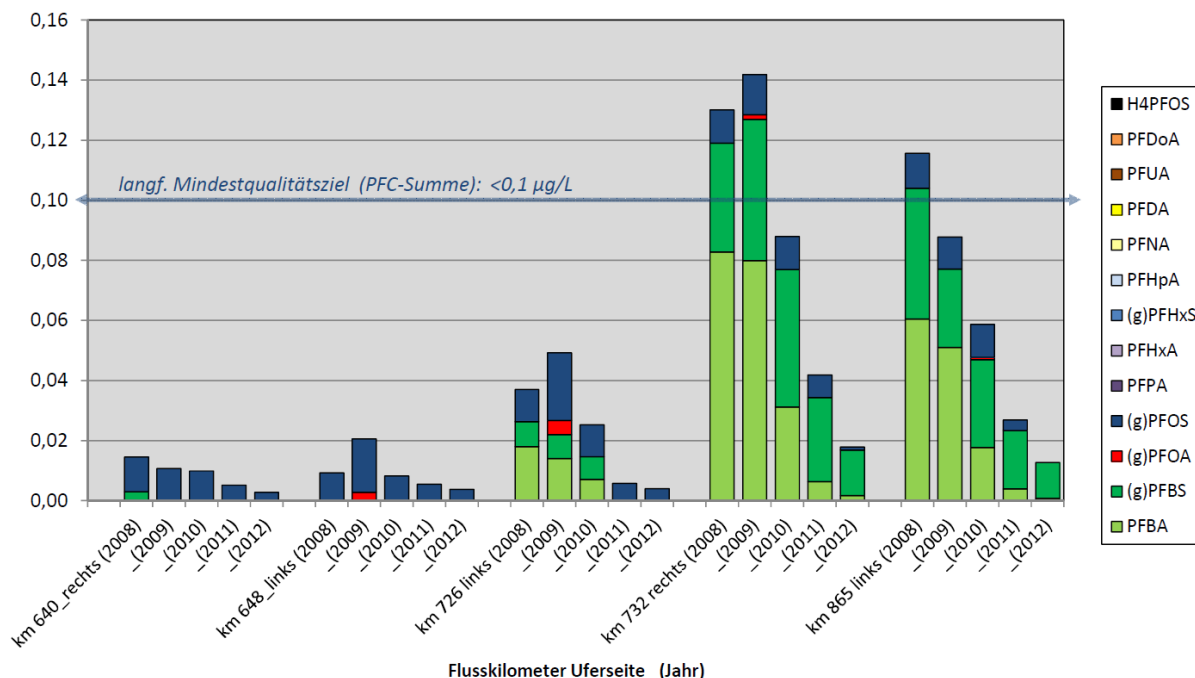


Abbildung 3-8: Mittlere PFC-Konzentrationen im nordrheinwestfälischen Rhein-Abschnitt von 2008 bis 2012 (Quelle: Daten LANUV)

Aktuell liegen die Werte für PFOS im Rhein sowie in den meisten Nebengewässern meistens unterhalb von 0,01 µg/l, sodass aufgrund der Analysen in der Wasserphase über die Einhaltung der ab dem 22. Dezember 2018 für die Wasserphase geltenden UQN von 0,65 ng/l keine Aussage getroffen werden kann. Auswertungen zur Belastungssituation in Fischen (siehe

unten sowie LANUV-Fachbericht 34) sowie aufgrund der eingeleiteten Frachten aus Kläranlagen ist jedoch nach wie vor davon auszugehen, dass die genannten UQN weit überschritten wird. Untersuchungen aus Baden-Württemberg zeigen, dass die kommunalen Kläranlagen mit einem Median-Wert von 13 ng/l im Ablauf selbst bei einer Verdünnung von 1:10 im Gewässer zu einer relevanten Belastung beitragen (UMBW und LUBW 2014).

Auch in der Ruhr liegen die PFOS-Konzentrationen aktuell (2011-2014) meist unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,01 µg/l. An Nebengewässern der Ruhr sind teilweise noch erhebliche PFOS-Belastungen sowie weitere PFC festzustellen. Werte größer 0,1 µg/l (Σ10 PFC) wurden bei Betrachtung der Jahresmittel ab 2010 u.a. in der Möhne (2010, 2011), im Baarbach (2010 und 2012) sowie in Kuttelbecke und Silberbach (jeweils 2010 bis 2012) beobachtet

Während in den Teileinzugsgebieten der oberen Ruhr und der Möhne die PFT Teilfrachten von diffusen Emissionen belasteter landwirtschaftlicher Flächen herrühren, bestimmen die Emissionsfrachten der kommunalen Kläranlagen die PFT-Fracht in der mittleren und unteren Ruhr (siehe MKULNV 2014).

Im baden-württembergischen Rheineinzugsgebiet wurde der Wert für die JD-UQN von PFOS von 0,65 ng/l bei sämtlichen Messungen überschritten, in der Regel lagen die Konzentrationen für PFOS im Bereich von wenigen ng/l (UMBW und LUBW 2014).

Elbeinzugsgebiet

Untersuchungsergebnisse für PFOS in der wässrigen Phase liegen bereits vor. Da die Bestimmungsgrenzen über der der Normvorgabe liegen, sind Aussagen zur Belastung nicht abschließend möglich. Im sächsischen Elbeabschnitt wurden in 2011 und 2012 Jahresdurchschnittswert über 5 ng/ l gefunden. Damit ist eine deutliche Normüberschreitung vorhanden.

Biotaergebnisse (PFOS) (Umweltprobenbank, Bundesländer)

Neben wässrigen Proben werden vor dem Hintergrund des neuen Biota-Bewertungsmaßstabes der UQN RL 2013/39/EU vermehrt PFC-Verbindungen in Fischen untersucht bzw. PFC-Verbindungen in Untersuchungsprogrammen berücksichtigt. Zudem liegen bereits Daten aus der Umweltprobenbank des Bundes von 1995 bis 2010 vor. Die Norm für Perfluoroktansäure (PFOS) wird an 12 von 16 Stellen in Fließgewässern nicht eingehalten (siehe

Abbildung 3-9). Betroffen sind die Gewässer Donau, Elbe, Mulde, Rhein, Saar. Der Trend ist jedoch an vielen Messstellen abnehmend. Im Belauer See wurde die UQN eingehalten (UBA 2014b).

UQN (µg/ kg)	Zeitreihe	Prossen/ Elbe	Zehren/ Elbe	Barby/ Elbe	Cumlosen Elbe	Blankenese/ Elbe	Wettin/ Saale	Dessau/ Mulde	Güdingen/ Saar	Rehlingen/ Saar	Weil/ Rhein	Iffezheim/ Rhein	Koblenz/ Rhein	Bimmen/ Rhein	Ulm/ Donau	Kelheim/ Donau	Jochenstein/ Donau	Belauer See
9,1	1995 – 2010	-	-	-	-	-	O	-	-	-	O	O	O	O	-	O	O	-

	UQN Überschreitung
	UQN Einhaltung

Trendtest nach Uhlig (2003)	
+	signifikante Zunahme
-	signifikante Abnahme
O	kein Trend
	keine Zeitreihe

Abbildung 3-9: Ergebnisse zu PFOS aus der Umweltprobenbank (UQN Vergleich sowie Trend)

Auswertungen zur Kontamination von Fischen mit PFOS entlang des Rheins ergaben insbesondere bei Rheinfischen (Deltarhein, Niederrhein, Oberrhein, Hochrhein) deutlich erhöhte Gehalte an PFOS von 3 bis über 70 µg/kg, vereinzelt Extremwerte bis zu 126 µg/kg FG. Die Trendanalyse in den Niederlanden zeigt einen Anstieg von den 1970ern bis Mitte der 1990er Jahre, dann einen Rückgang auf Werte von 7 bis 58 µg/kg FG (IKSR 2011 a).

In NRW wurde die Biota-UQN in Messungen von 2008 – 2012 an 40% der untersuchten Oberflächenwasserkörper überschritten (Schwerpunkt der Untersuchungen lag im Ruhreinzugsgebiet).

Nach jetzigem Erkenntnisstand wird der neue Bewertungsmaßstab für Fische der UQN RL wie auch der korrespondierende Wasserwert für PFOS wahrscheinlich häufig in Deutschland überschritten werden. Dies ist auf den auf längere Sicht zu erwartenden stagnierenden Eintrag von PFOS- (sowie weiteren PFC) über die kommunalen Kläranlagen zurückzuführen, die auch nach deutlicher Reduzierung der industriellen und gewerblichen Einträge noch vorhanden sein werden. Hinzu kommen längerfristige Einträge aus Deponien und Altlasten, sowie auch künftig PFOS- und PFC-Einträge aus dem Einsatz in Löschmitteln.

3.3.4.4 Vorkommen in Grundwässern

Grundwasseruntersuchungen in NRW wie in anderen Bundesländern haben gezeigt, dass Grundwasserbelastungen mit PFT lokal – meist im Zusammenhang mit Altlasten (z.B. Feuerlöschübungsplätze bei Flughäfen und Industrieparks), Deponien oder aktuellen Schadensfällen - festzustellen sind. Im Einzelfall können diese jedoch erheblich sein (LANUV 2011).

Eine Auswertung von Schadensfällen in NRW aus 2011 inklusive Zuordnung der Ursachen zeigt die erheblichen Konzentrationen für PFC, die im Grundwasser gemessen wurden (Tabelle 3-7).

In NRW waren gemäß Stand Februar 2014 42 Fälle mit nachgewiesener PFT-Belastung in Boden und Grundwasser bekannt. In 10 der 42 Fälle (ca. 24 %) lag die Ursache in Altstandorten, davon überwiegend bei Galvanikstandorten. 20 der 42 Fälle (ca. 48 %) wurden durch Löschmittel verursacht. In weiteren Fällen ist die Ursache noch unbekannt bzw. es handelt sich um Materialaufbringungen, Rieselfelder, Deponien oder Textilstandorte.

Aus Niedersachsen liegen Ergebnisse von 282 Untersuchungen auf perfluorierte Tenside vor, wobei lediglich 22 Messungen Werte von 0,03 µg/l bis 120 µg/l und damit oberhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze lagen.

Im Rahmen eines PFT-Sonderuntersuchungsprogramms wurden im Jahr 2009 in Ostfriesland 15 oberflächennah verfilterte Grundwassermessstellen beprobt, da diese Standorte mit Industrieabfällen verunreinigten Klärschlämme beaufschlagt wurden. Die Ergebnisse lagen jeweils unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,05 µg/l.

Materialaufbringungen auf landwirtschaftlich genutzten Flächen haben in Baden-Württemberg Boden- und Grundwasserbelastungen sowie Belastungen dort aufwachsender Feldfrüchte insbesondere mit kurzkettigen PFC-Verbindungen verursacht. Teilweise haben die Belastungen der Feldfrüchte mit kurzkettigen PFC die festgesetzten Beurteilungswerte überschritten. Die Früchte wurden nicht in Verkehr gebracht.

Im Auftrag der LAWA wurden länderübergreifend PFT-Belastungen in Grundwasser und Oberflächengewässern sowie in Abwasser und Klärschlamm erfasst und dokumentiert (LAWA 2010). Im Grundwasser wird vereinzelt PFT nachgewiesen. Einige Länder weisen darauf hin, dass auch länger zurückliegende PFT-Einträge mit zeitlich erheblichen Verzögerungen

zu Grundwasserbelastungen führen und dann auch für verschiedene Wassernutzungen von Bedeutung sein können.

Tabelle 3-7: Auswertung von Schadensfällen in NRW aus 2011 für PFC [ng/l]

Datensatz	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFBS	PFHxS	PFOS
Löschmittel 1	992	4200	9440	2080	2460	15,2	< 10	2580	9940	1940
Löschmittel 2	270	1200		300	30	130			1200	
Löschmittel 3	1190	2500	4820	727	12800	17	<10	2520	76400	6210
Löschmittel 4	179	1380	1600	539	16100		<10	42	4800	937
Löschmittel 5	948	2420	3440	631	1780	<10	<10	1380	11000	20200
Löschmittel 6	39	79	250	84	200	< 10	< 10	140	1400	21
Löschmittel 7	180	590	1200	270	460	30	< 10	380	5400	8800
Löschmittel 8	<10	<10	<10	<10	110	<10	<10	<10	56	320
Löschmittel 9	20	80	90	20	20	<10	<10	10	70	90
Löschmittel 10	4	5,2	23,8	4,4	15,3	< 2	< 2	34,8	222	444
Löschmittel 11	36	19	71	19	76	<10	<10	42	270	14
Löschmittel 12	89	250	160	25	17	< 10	< 10	51	58	10
Löschmittel 13	34	78,6	60,6	13,2	< 10	< 10	< 10	< 15	31,8	17,9
Löschmittel 14	34,3	142	66,8	42,6	47,9	<10	<10	62,6	244	58,9
Löschmittel 15	190	490	950	190	350	14	19	280	1500	13000
Löschmittel 16	68	270	250	58	250	< 10	< 10	130	1200	210
Löschmittel 17	49	130	380	58	220	< 10	< 10	170	1500	2000
Löschmittel 18	406	460	2540	279	1140	133	12,5	830	10400	71700
Löschmittel 19	190	760	1400	130	370	n.b.	n.b.	1100	5300	26000
Löschmittel 20	412	836	2180	429	941	<50	<50	444	11800	35100
Löschmittel 21	18,9	59,7	104	13,9	29,4			20,7	299	2760
Löschmittel 22	2.900	7.500	11.000	1.500	1.700	< 100	< 100	3.500	20.000	40.000
Löschmittel 23	40	23	80	22	110	< 10	< 10	50	420	20
Galvanik 1	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 15	< 15	2.100
Galvanik 2	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 15	< 15	1100
Galvanik 3	14	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	250	18	5600
Galvanik 4	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	229000	10800	367000
Galvanik 5	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	3630	2500	59600
Galvanik 6	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	900
Galvanik 7			<10	<10	15,7	<10	<10	249	<10	23.200
Galvanik 8	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	130	22	1500
Galvanik 9	n.u.	n.u.	<10	<10	<10	<10	<10	24,5	55,4	2680
Materialauf- bringung 1	4000	4600	7100	6000	53000	410	450	1200	330	56000
Materialauf- bringung 2	8900	790	6000	6300	3000	BG	BG	1600	21	2300
Materialauf- bringung 3 (T)	30	60	170	150	600	< 10	< 10	70	180	20
Rieselfelder (T)		40	41	45	210	98		42	< 15	430
Textil			828	189	234	<20	<20	99,6	1540	5680
Deponie 1	472	41,4	86,3	< 10	< 10	< 10	< 10	121	< 15	< 10

3.3.4.5 Fazit

Oberflächengewässer

Die UQN für PFOS ist gemäß Richtlinie 2013/39/EU erst ab Dezember 2018 anzuwenden. Aufgrund der vorliegenden Erkenntnisse ist anzunehmen, dass PFOS bundesweit in vielen Gewässern die UQN im Wasser und in Biota überschreitet. Empfohlen wird daher, entsprechende Biota-Messungen zur Erhebung des Belastungszustands bereits frühzeitig vorzunehmen, da in einigen Gewässern aufgrund lokaler „Hot Spots“ neben den bestehenden gesetzlichen Regelungen und Verboten ein weiterer Maßnahmenbedarf für PFOS bzw. diese Stoffgruppe bestehen dürfte. Lokal sind vereinzelt zudem PFOS-Konzentrationen oberhalb des von der Trinkwasserkommission und vom UBA in Bezug auf das Schutzgut Trinkwasser empfohlenen Zielwertes von 0,1 µg/l und des IAWR-Leitwertes zu beobachten.

Neben ausreichend empfindlichen Messungen sind weitere Informationen über die Eintragspfade sowie Informationen und Analysenverfahren zu den anderen, hier nicht weiter ausgearbeiteten PFC-Einzelstoffen, erforderlich. PFOS ist zudem bei der Aktualisierung der Bestandsaufnahme prioritärer Stoffe zu berücksichtigen. Aus diesem Grund erscheint es zwingend, dass PFOS incl. Vorläufersubstanzen (sowie weitere persistente PFC und deren Vorläufersubstanzen) in die Schadstoffliste nach Anhang II der PRTR-Verordnung aufgenommen werden.

Folgende Maßnahmenempfehlungen wurden seitens der IKSР für diese Stoffgruppe im Jahr 2012 angeführt und sind nach wie vor gültig und bundesweit übertragbar (IKSR 2012):

- Anstelle von Einzelstoffregulierungen (wie derzeit für PFOS) sollten Zulassung, Einsatz und Anwendung für die gesamte Stoffgruppe der PFC oder der per- und polyfluorierten Chemikalien insgesamt in Betracht gezogen werden.
- Als Ersatzstoffe für PFC/PFOS in der Galvanik, in Löschschaumprodukten, sonstigen PFC- / PFOS-Anwendungen sind nach Möglichkeit fluorfreie Produkte einzusetzen bzw. zu entwickeln oder weiterzuentwickeln, damit nicht der Verbrauch anderer Per- oder Polyfluorverbindungen mit ähnlichen Eigenschaften ansteigt. Als Alternative zu fluorfreien Ersatzstoffen sind Standards zur Vermeidung des Eintrags an der Quelle (z.B. geschlossene Systeme, Kreislaufführung, Teilstrombehandlung, thermische Entsorgung, etc.) möglich.
- In industriellen Anwendungen lassen sich die einzelnen Abwasserströme einfacher gezielt behandeln als das Mischabwasser in einer kommunalen Kläranlage. Emissionen von schlecht abbaubaren Stoffen, die aus Industriebetrieben über betriebseigene oder kommunale Kläranlagen in Oberflächengewässer gelangen, sollten im Regelfall vor Ort minimiert werden.
- Bei Betrieben, die PFC-haltige Produkte verwenden, produzieren, weiterverarbeiten oder entsorgen, kommen neben der Vermeidung als Maßnahmen zur Minderung des Eintrags in das Abwasser bei Galvanikbetrieben beispielsweise geregelte Dosierung, Kreislaufführung, Direktverdampfer und als (Rest-/Teil-)Abwasserbehandlungsmaßnahme auch Aktivkohle oder Ionenaustauscher sowie ggf. weitere Verfahren in Betracht.

Grundwasser

Handlungsbedarf besteht weiterhin hinsichtlich der systematischen Erfassung und Sanierung von PFC-Schadensfällen im Grundwasser. Eine Handlungsempfehlung zur Erfassung von PFC-Altlasten wird unter Federführung des LANUV derzeit erarbeitet (LAGA/LABO).

Da PFC bereits wiederholt im Grundwasser, insbesondere im Zusammenhang mit Schadensfällen nachgewiesen worden sind, ist auch weiterhin eine gezielte Erfassung von PFC-Belastungen zu empfehlen.

3.3.5 Korrosionsschutzmittel (Benzotriazole)

3.3.5.1 Einsatzspektrum

Benzotriazole werden verbreitet v.a. als Korrosionsschutzmittel in Geschirrspülmitteln, Kühlflüssigkeiten, Frostschutzmitteln und Enteisungsmitteln für Flugzeuge sowie als Zusätze in Fotochemikalien, Farben und Schmierstoffen eingesetzt. Da Benzotriazole vor allem in Rei-

nigungsmitteln eingesetzt werden, findet ein konstanter Eintrag über die kommunalen Kläranlagen in die Fließgewässer statt (MKULNV 2014). Für den Verwendungszweck in Maschinengeschirrspülmitteln kommen in Deutschland ca. 70 t/a Benzotriazol zum Einsatz und bestimmungsgemäß auch ins Abwasser (Will et al. 2013).

Als wichtigste Vertreter dieser Verbindungsklasse werden Benzotriazol, 4-Methylbenzotriazol und 5-Methylbenzotriazol exemplarisch im Rahmen dieses Berichtes betrachtet.

3.3.5.2 Stoffbeschreibung inkl. Relevanzkriterien

Die Stoffe weisen eine relativ gute Wasserlöslichkeit und schlechte Abbaubarkeit auf. Benzotriazol ist in die Wassergefährdungsklasse 1 (schwach wassergefährdend) eingestuft. Toxizitätstest mit Wasserorganismen ergaben für Benzotriazol EC50/ IC50-Konzentrationen ab 20 mg/l (Will et al. 2013). Der PNEC liegt bei 30 µg/l (IKSR 2010). Aus dem IAWR Memorandum (IAWR et al. 2013) kann der Leitwert für mikrobiell schwer abbaubare Einzelstoffe von 1,0 µg/l für diese drei Stoffe herangezogen werden. Der GOW-Wert für Benzotriazol ist 4,5 µg/l (Götz et al. 2012).

Tabelle 3-8: Übersicht über im Text verwendete Relevanzkriterien für Benzotriazol

Relevanzkriterium	µg/l	Erläuterung
UQN	-	
PNEC	30	IKSR (2010)
Leitwerte europäischen Trinkwasserversorger	1	
GOW	4,5	
Trinkwasserleitwerte LW (WHO, UBA, BfR)	-	
Grundwasserschwellenwerte gemäß GrwV	-	
GFS	-	

3.3.5.3 Vorkommen in Oberflächenwässern

Rheineinzugsgebiet

Im Frühjahr 2011 wurde in NRW eine orientierende Untersuchung zur Belastung von Oberflächen- und Abwässern in Nordrhein-Westfalen mit Benzotriazolen durchgeführt.

Die Stoffgruppe der Benzotriazole wurde in allen untersuchten Proben in nennenswerten Konzentrationen nachgewiesen. Die Konzentrationen bewegten sich im Oberflächenwasser in NRW in der Summe zwischen 0,2 und 3,4 µg/l (Emscher 38 µg/l) und im Ablauf von Kläranlagen in der Summe zwischen 2 und 37 µg/l. Aus der Stoffgruppe untersucht wurden vier Einzelstoffe, von denen vor allem das Benzotriazol und die zwei Tolyltriazole (4-Methylbenzotriazol und 5-Methylbenzotriazol) relevant sind (MKULNV 2014). Benzotriazol wurde in den höchsten Konzentrationen nachgewiesen. Untersuchungen in 2012 ergaben für Messstellen in NRW bzgl. Benzotriazol Jahresmittelwerte zwischen 0,2 µg/l und 4,4 µg/l (Emscher 6,5 µg/l).

In 2012 wurde in NRW ein Projekt zur flächendeckenden georeferenzierten Modellierung der Stoffflüsse und Konzentrationen verschiedener Mikroschadstoffen aus kommunalem Abwasser für Nordrhein-Westfalen abgeschlossen, in dem auch Benzotriazol modelliert wurde (Götz et al. 2012). Die Vergleiche, die mit Messdaten von 51 Gewässergüte-Messstellen durchgeführt wurden, haben gezeigt, dass für Benzotriazol eine sehr gute Übereinstimmungen zwischen den modellierten und den aus Messdaten abgeschätzten Stoffflüssen gefunden werden konnte. In rund 60% aller modellierten Gewässerabschnitte war in dieser Untersuchung der GOW-Wert für Benzotriazol überschritten, jedoch nicht der PNEC.

Bei Längs-Untersuchungen in der Ruhr (NRW) wurden bei Essen-Rellinghausen in 2013 ebenfalls die o.g. drei Vertreter der Stoffe immer nachgewiesen. Benzotriazol in den höchsten Konzentrationen (siehe

Abbildung 3-10). Die Konzentration steigt bis zur Mündung in den Rhein immer weiter an. Für 1H-Benzotriazol konnte von 2009 bis 2013 eine Konzentrationszunahme um rund 40 % ermittelt werden. Mit einer Jahresfracht von rund 1,4 t gehört 1H-Benzotriazol zu den relevantesten Mikroschadstoffen in der Ruhr (AWWR 2014).

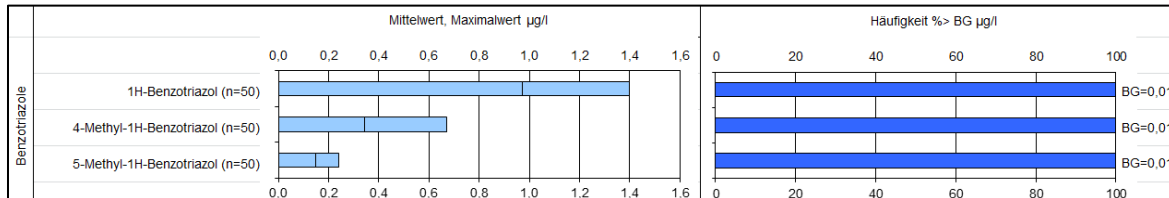


Abbildung 3-10: Häufigkeiten, Mittelwerte und Maximalkonzentrationen der Benzotriazole in der Ruhr bei Essen-Rellinghausen (BG = Bestimmungsgrenze; aus: AWWR 2014)

Im Rahmen eines Untersuchungsprogrammes in Baden-Württemberg konnte das Korrosionsschutzmittel Benzotriazol 2011/12 in allen untersuchten Kläranlagenabläufen nachgewiesen werden. Der Mittelwert im Kläranlagenablauf lag bei 12 µg/l und das Maximum sogar bei 83 µg/l. Dagegen lagen für 4-Methylbenzotriazol und 5-Methylbenzotriazol die mittleren Konzentrationen im Kläranlagenablauf zwischen 1,1 und 3,2 µg/l. Entsprechend wurde Benzotriazol auch in allen untersuchten Fließgewässern Baden-Württembergs im Mittel in Konzentrationen oberhalb von 1 µg/l nachgewiesen. In kleinen hoch belasteten Gewässern wurden Konzentrationen bis 10 µg/l nachgewiesen. Für 4-Methylbenzotriazol wurden dagegen nur an drei Messstellen Werte im Fließgewässer oberhalb von 1 µg/l nachgewiesen und für 5-Methylbenzotriazol an keiner einzigen Messstelle (UMBW und LUBW 2014).

Der IAWR-Leitwert von 1 µg/l wie auch der GOW-Wert von 4,5 µg/l wird demnach für Benzotriazol in vielen Gewässern überschritten – in seltenen Ausnahmefällen sogar der PNEC-Wert von 30 µg/l. Überschreitungen des IAWR-Leitwertes für 4-Methylbenzotriazol und 5-Methylbenzotriazol wurden dagegen nicht beobachtet.

Elbeeinzugsgebiet

Benzotriazole werden erst seit kurzem untersucht, sodass nur wenige Daten vorliegen. In Schmilka und Hamburg wurden in der Elbe Gehalte von durchschnittlich 0,2 µg/l bzw. ca. 0,5 µg/l gefunden.

Aufgrund der Befunde in Schmilka und Hamburg wurden für 2016 Messungen im Rahmen des Koordinierten Elbemessprogramms vorgesehen.

3.3.5.4 Vorkommen in Grundwässern

In Rohwasserproben (Uferfiltrat) wurden Benzotriazole in Konzentrationen bis 0,36 µg/l (Benzotriazol) bzw. in der Summe bis 0,64 µg/l gemessen (MKULNV 2014).

Bayern registrierte bei Untersuchungen von Uferfiltratbrunnen in den Jahren 2009 und 2013 maximale Benzotriazol- bzw. Tolyltriazolkonzentrationen von 0,86 bzw. 0,38 µg/l.

In Baden-Württemberg wurde bei der Beprobung von rund 1.400 Rohwassermessstellen der öffentlichen Wasserversorgung im Jahr 2014 an 12 % der Messstellen Benzotriazol bei einer Maximalkonzentration von 1,8 µg/l gefunden. 4-Methyl- und 5-Methylbenzotriazol waren in etwas geringerem Umfang nachweisbar (LUBW 2014).

Des Weiteren war Benzotriazol bei der Beprobung von 57 abwasserbeeinflussten Messstellen 2013 an 44 % der Messstellen nachweisbar, wobei die Maximalkonzentration bei 3,4 µg/l

lag. 4-Methyl- und 5-Methylbenzotriazol traten in etwas geringerem Umfang auf (Grundwasserdatenbank BW).

3.3.5.5 Fazit

Oberflächenwasser

Benzotriazol wird in nennenswerten Konzentrationen und Mengen in den Gewässern nachgewiesen. Die Konzentrationen in den Gewässern liegen häufig über dem IAWR-Leitwert von 1 µg/l, überschreiten jedoch in den allerseltensten Fällen den PNEC. Demnach haben die nachgewiesenen Konzentrationen i.d.R. keine Relevanz für die aquatischen Lebensgemeinschaften.

Benzotriazol gehört zu den schwer abbaubaren Substanzen, die im Unterlauf des Rheins die Produktion von Trinkwasser aus Rheinwasser erschweren (IKSR 2010). Zumindest in der Ruhr wurde ein ansteigender Konzentrationstrend festgestellt.

Es wird empfohlen, dass die FGGen bei der Aufstellung von Monitoring-Programmen diese Stoffgruppe berücksichtigen und ggf. in das Monitoring aufnehmen sollten, wenn sich ein ansteigender Konzentrationstrend (Bsp. Ruhr) bestätigen sollte. Vor dem Hintergrund der großen Eintragungsmengen in die Gewässer ist zu hinterfragen, ob der Einsatz von Benzotriazolen in Geschirrspülmitteln / im Haushalt reduziert werden kann.

Grundwasser

Wie verschiedene Messergebnisse aus BY, NW und BW zeigen, werden Benzotriazole im Grundwasser/Uferfiltrat teilweise in Konzentrationen von >0,1 µg/l gefunden. Insbesondere in Gebieten, in denen Uferfiltrat für die Trinkwassergewinnung verwendet wird, sollte verstärkt die Benzotriazolbelastung des Grundwassers/Uferfiltrat untersucht werden.

3.3.6 Duftstoffe

Duftstoffe sind alle Stoffe, die selbst duften, die einen Duft verstärken oder einen Duft maskieren. Schätzungsweise handelt es sich um ca. 10.000 verschiedene Substanzen, von denen ca. 2500 bis 3000 in den Produkten des Alltags eingesetzt werden (Klaschka und Kolossa-Gehring 2007). Neben den natürlichen Duftstoffen gibt es auch synthetische Duftstoffe, wobei manche synthetischen Verbindungen die gleiche Struktur wie Naturstoffe haben können.

Duftstoffe werden hauptsächlich in Wasch- und Reinigungsmitteln und in kosmetischen Produkten eingesetzt. Dabei wird nur ein geringer Teil der verwendeten Duftstoffe auf der Haut, der Kleidung, den Haaren etc. zurückgehalten; der weitaus größte Teil wird freigesetzt und gelangt je nach Einsatzbereich in das Abwasser oder in die Luft.

3.3.6.1 Einsatzspektrum

Insgesamt werden in Deutschland jährlich etwa 20.000 Tonnen Duftstoffe eingesetzt, davon 34% in Wasch- und Reinigungsmitteln, 25% in Kosmetika sowie 41% in anderen Verwendungsbereichen wie Parfum, Raumluftverbesserer oder Duftkerzen (Klaschka 2008). Mengemäßig sind ca. 30 Duftstoffe mit einer weltweiten Jahresproduktion von jeweils über 1.000 t besonders relevant.

Trotz der vergleichsweise hohen Einsatzmengen sind Informationen über das Auftreten, das weitere Schicksal und die Wirkungen von Duftstoffen in der Umwelt rar. Bisher wurde lediglich eine kleine Gruppe der Duftstoffe, die nitroaromatischen und die polyzyklischen Moschusverbindungen wie AHTN und HHCB in Bezug auf ihre Konzentration, ihr Verhalten und ihre ökotoxikologische Wirkung im Wasserkreislauf systematisch untersucht. Weitere Duftstoffe wurden nur vereinzelt im Rhein- und Donaueinzugsgebiet untersucht.

In Tabelle 3-9 sind die in deutschen Gewässern nachgewiesenen Duftstoffe sowie deren unter REACH registrierten Mengenbänder aufgeführt. Nitroaromatische Moschusverbindun-

gen werden hier nicht mehr betrachtet, da ihr Einsatz und das Auftreten in der Umwelt stark zurückgegangen sind (IKSR 2010).

Tabelle 3-9: Name, CAS- und EC-Nr. sowie Produktionsvolumina der in deutschen Gewässern untersuchten Duftstoffe.

Substanz / Synonym	CAS	EC/EINECS Nr.	Produktionsmenge ¹ [t/a]
AHTN (Tonalid)	1506-02-1	216-133-4	1.000 – 10.000
HHCB (Galaxolid)	1222-05-5	214-946-9	1.000 – 10.000
Acetylcedren	32388-55-9	251-020-3	100 - 1.000
Lilial	80-54-6	201-289-8	1.000 – 10.000
Menthol	89-78-1	201-939-0	10.000 – 100.000
Methyl-dihydrojasmonat	24851-98-7	246-495-9	1.000 – 10.000
OTNE	54464-57-2	915-730-3	1.000 – 10.000

3.3.6.2 Stoffbeschreibung inkl. Relevanzkriterien

Da alle in Tabelle 3-9 aufgeführten Duftstoffe die Tonnagen der REACH-Registrierungsgrenze überschreiten, sind in den öffentlich zugänglichen REACH-Registrierungsdossiers die Herstellerangaben über phys.-chem. Eigenschaften, Bioakkumulation, biologischen Abbau und aquatische Ökotoxikologie verfügbar. Sie sind in Tabelle 3-10 aufgelistet.

Tabelle 3-10: Ausgewählte phys.-chem. Eigenschaften sowie Daten über Bioakkumulation, biologischen Abbau und aquatische Ökotoxikologie (Quelle: ECHA, REACH-Registrierungsdossiers)

Substanz / Synonym	Log Kow	BCF Gemessen	PNEC aqua [µg/l]	Biol. Abbau	PBT-Bewertung
AHTN (Tonalid)	5,7	600	2,2	Nicht leicht biologisch abbaubar, DT50 9 d im Wasser-Sediment-System	Nicht PBT, nicht vPvB
HHCB (Galaxolid)	5,3	1584-1624	4,4	Nicht leicht biologisch abbaubar, DT50 4 d im Wasser-Sediment-System	Nicht PBT, nicht vPvB
Acetylcedren	5,6-5,6	870-3920	1,7	Nicht leicht biologisch abbaubar	P unklar, B, nicht vB nicht T
Lilial	4,2	-	2,0	Leicht biologisch abbaubar	Nicht PBT, nicht vPvB
Menthol	3,4	0,5-11	16,2	Inhärent biologisch abbaubar	Nicht PBT, nicht vPvB
Methyl-dihydrojasmonat	2,9	-	37,2	Leicht biologisch abbaubar	Nicht PBT, nicht vPvB
OTNE	5,6-5,7	593-600	2,8	Nicht leicht biologisch abbaubar; DT50 9,5 d im Wasser-Sediment-System	Nicht PBT, nicht vPvB

Viele der aufgeführten Duftstoffe sind schlecht wasserlöslich und weisen eine vergleichsweise hohe Lipophilie ($\log Kow > 3$) auf. Daraus lässt sich eine starke Adsorption an Schwebstoffe und Sedimente ableiten. Experimentelle Daten zur Bioakkumulation ($BCF > 500$) weisen zudem auf eine Anreicherung der Stoffe in aquatischer Biota hin.

Die IAWR-Leitwerte von AHTN und HHCB liegen bei jeweils 0,1 µg/l (IAWR et al. 2013).

¹ Laut REACH-Registrierungsdossier

3.3.6.3 Vorkommen in Oberflächenwässern

Angesichts der umfangreichen Nutzung der Produkte in Haushalten stammt der Duftstoffeintrag in die Gewässer zum überwiegenden Teil aus den gereinigten Abwässern der Kläranlagen. Im Allgemeinen werden die Duftstoffe in Kläranlagen gut (55-80 %: HHCB, AHTN, OTNE) bis sehr gut (> 90%: Acetylcedren, Lilial, Menthol, Methyl Dihydrojasmonat) entfernt (IKSR 2011), Klaschka et al. 2013).

Rheineinzugsgebiet

Im Rheineinzugsgebiet lag die Durchschnittskonzentration im Ablauf einer Kläranlage für HHCB bei 1,6 µg/l, für AHTN bei 0,3 µg/l (IKSR 2011). OTNE wurde in fünf Kläranlagenabläufen in Konzentrationen von 0,5-6,9 µg/l nachgewiesen (Bester et al. 2008).

In Baden-Württemberg wurde HHCB und AHTN in 6 Kläranlagen über 12 Messtermine untersucht. HHCB war in allen untersuchten Kläranlagenabläufen nachweisbar. Der Mittelwert lag bei 0,86 µg/l, der Maximalwert bei 1,6 µg/l. AHTN wurde in 83% der Proben detektiert. Die AHTN-Konzentrationen lagen im Mittel bei 0,06 µg/l, der Maximalwert bei 0,14 µg/l (UMBW und LUBW 2014). Die mittleren Konzentrationen von 20 untersuchten Oberflächengewässern lagen für AHTN bei <0,005-0,044 µg/l, für HHCB bei 0,022-0,57 µg/l (UMBW und LUBW 2014).

Donaeinzugsgebiet

Im Donaeinzugsgebiet (Isar, Loisach, Ammer) wurde das Auftreten von 16 Duftstoffen stichprobenartig in 5 Kläranlagen untersucht. Im Ablauf der Kläranlagen konnten noch 6 Duftstoffe nachgewiesen werden: OTNE (1,9-6,8 µg/l), HHCB (1,1-1,8 µg/l), Acetylcedren (0,07-0,27 µg/l), Lilial (0,04-0,1 µg/l), Menthol (<0,01-0,06 µg/l) und Methyl Dihydrojasmonat (<0,01-0,04 µg/l). AHTN wurde hier nicht untersucht (Klaschka et al. 2013).

Insgesamt zeigt sich, dass – wohl aufgrund der hohen Einsatzmengen – die Stoffe trotz guter Rückhaltefähigkeit der Kläranlagen mit dem Kläranlagenablauf ins Oberflächengewässer gelangen.

Insgesamt liegen die Konzentrationen der Moschusverbindungen AHTN und HHCB in Oberflächengewässern um mindestens eine Größenordnung unterhalb der abgeleiteten PNEC-Werte, allerdings im Fall von HHCB über dem IAWR-Leitwert von 0,1 µg/l. Insgesamt sind die in den Oberflächengewässern vorgefundene HHCB-Konzentrationen daher nicht als unproblematisch anzusehen.

Neben den Moschusduftstoffen fällt der Stoff OTNE auf; die Konzentrationen liegen teilweise höher als die von HHCB. OTNE ist als Gewässerkontaminante bislang noch nicht sehr bekannt und wenig untersucht. Folglich liegt für OTNE auch kein UQN-Vorschlag, sondern nur ein PNEC-Wert vor. Dieser verweist auf ein ähnliches Toxizitätspotential wie bei AHTN und HHCB, so dass eine Gewässergefährdung nicht ausgeschlossen werden kann.

Elbeeinzugsgebiet

Im sächsischen Elbeabschnitt werden diese Stoffe seit längerem überwacht. Die Jahresdurchschnittswerte liegen in der Regel zwischen 0,025 und 0,04 µg/l für HHCB und für AHTN im Wesentlichen unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,01 µg/l.

Die abgeleiteten PNEC-Werte werden damit nicht überschritten.

3.3.6.4 Vorkommen in Grundwässern

Bis auf Bremen liegen aus den Bundesländern keine Messergebnisse zu Duftstoffen vor. In 42 bremischen Grundwassermessstellen wurden im Zeitraum von 2000 bis 2002 aus der Gruppe der polycyclischen Moschusverbindungen die Stoffe HHCB und AHTN in allen bzw. in 95% der Proben nachgewiesen.

3.3.6.5 Fazit

Oberflächenwasser

Die synthetischen Moschusduftstoffe HHCB (Galaxolid) und AHTN (Tonalid) kommen regelmäßig in deutschen Oberflächengewässern vor, liegen jedoch unter den Werten, bei denen nachteilige Auswirkungen auf aquatische Organismen erwartet werden. Der IAWR-Leitwert von 0,1 µg/l wird jedoch im Fall von HHCB häufiger überschritten.

Der Duftstoff OTNE wurde erst in den letzten Jahren in deutschen Oberflächengewässern nachgewiesen, wobei die Konzentrationen gleich hoch oder höher sind als die von HHCB. Mit den derzeit vorliegenden Daten kann ein Risiko für das Gewässer nicht ausgeschlossen werden.

Die Daten zeigen, dass auf der einen Seite manche Duftstoffe hohe Eliminationsraten in der Umwelt aufweisen, während auf der anderen Seite nicht nur Moschusverbindungen, sondern auch andere Duftstoffe in Wasser (und Biota) vorhanden sind. Weitere Untersuchungen sind notwendig, um für die Vielzahl an Duftstoffen genauere Erkenntnisse zu erhalten und die Risiken für die Umwelt zu bewerten.

Grundwasser

Wie erste Untersuchungsergebnisse zeigen, werden diese Stoffe zumindest vereinzelt im Grundwasser nachgewiesen. Insbesondere in Siedlungsgebieten und in Gebieten, in denen Uferfiltrat zur Trinkwassergewinnung genutzt wird, sollten diese Stoffe zunächst an wenigen ausgewählten und besonders exponierten Messstellen untersucht werden.

3.4 Literatur

- Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke an der Ruhr (AWWR) (2014): Ruhrgütebericht 2013. http://www.awwr.de/fileadmin/download/download_2013/ruhrguetetebericht_2013.pdf
- Bayerisches Landesamt für Umwelt (2011): Mikroverunreinigungen in oberirdischen Gewässern: Ermittlung des Handlungsbedarfs bei kommunalen Kläranlagen. Uni Osnabrück. http://www.lfu.bayern.de/wasser/abwasser_anthropogene_spurenstoffe/Stoffflussmodellierungmodell/doc/endbericht.pdf
- Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU) (2014a). Stoffinformationsblätter zu besonders besorgniserregenden Stoffen. http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/doc/abschlussbericht_svhc.pdf
- Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU) (2014b). Stoffinformationsblätter zu besonders besorgniserregenden Stoffen. http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/doc/infoblatt_bromierte_diphenylether.pdf
- Bester, K., Klasmeier, J., Kupper, T. (2008): Emissions of OTNE (Iso-E-Super) – Mass flows in sewage treatment plants. *Chemosphere* 71, 2003-2010
- ECHA (2012): Background document for bis(2-methoxyethyl)ether (Diglyme, DEGDME). <http://www.echa.europa.eu/documents/10162/4d548701-9a4a-4783-8129-8bb4a517cc8c>
- European Commission (EC) (2011): POLYBROMINATED DIPHENYL ETHERS (BDES). EQS Dossier.
- European Commission (EC) (2011a): PERFLUOROOCTANE SULPHONATE (PFOS). EQS Dossier.
- Götz, Christian, Bergmann, Sabine, Ort Christoph, Singer, Heinz und Kase, Robert (2012): Mikroschadstoffe aus kommunalem Abwasser - Stoffflussmodellierung, Situationsanalyse und Reduktionspotenziale für Nordrhein-Westfalen“. Studie im Auftrag des Ministeriums für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (MKULNV). <http://www.masterplan-wasser.nrw.de>
- Grundwasserdatenbank Wasserversorgung „Sonderbeiträge zum 23. Jahresbericht“, <http://www.grundwasserdatenbank.de/>
- IAWR, IAWD, AWE, AWWR, RIWA (2013): Europäisches Fließgewässermemorandum zur qualitativen Sicherung der Trinkwassergewinnung. http://www.iawr.org/docs/publikation_sonstige/efg-memorandum_2013.pdf
- Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR) (2010): Auswertungsbericht Biozide und Korrosionsschutzmittel, Nr. 183, www.iksr.org.
- Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR) (2011): Auswertungsbericht Duftstoffe, Nr. 194, www.iksr.org.
- Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR) (2011a): Bericht zur Kontamination von Fischen mit Schadstoffen im Einzugsgebiet des Rheins, Nr. 195, www.iksr.org.

- Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR) (2012): Auswertungsbericht Industriechemikalien, Bericht Nr. 202, www.iksr.org.
- Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR) (2014): Entwurfsfassung von November 2014 „Die Entwicklung und Bewertung der Rheinwasserqualität (2009 – 2012)“. SG-K(4)14-08-2d.
- Klaschka und Kolossa-Gehring (2007): Fragrances in the Environment: Pleasant Odours for Nature. *Env. Sci. Pollut. Res* 14, 44-52.
- Klaschka, U. (2008): Angenehme Düfte und ihre unangenehmen Seiten. *Magazin Kultur & Technik* 4: 48-53.
- Klaschka, U., von der Ohe, P. C., Bschorer, A., Krezmer, S., Sengl, M., Letzel, M. (2013): Occurrences and potential risks of 16 fragrances in five German sewage treatment plants and their receiving waters. *Environ. Sci. Pollut. Res Int.* 20(4):2456-71.
- Landesamt für Natur-, Umwelt- und Verbraucherschutz (LANUV) (2009): Außergewöhnliche Belastungen des nordrheinwestfälischen Rheinabschnittes. Ergebnisse der zeitnahen Gewässerüberwachung 2008. LANUV-Fachbericht 13.
<http://www.lanuv.nrw.de/veroeffentlichungen/fachberichte/fabe13/fabe13.pdf>
- Landesamt für Natur-, Umwelt- und Verbraucherschutz (LANUV) (2011): Verbreitung von PFT in der Umwelt. Ursachen – Untersuchungsstrategie – Ergebnisse – Maßnahmen. LANUV-Fachbericht 34.
<http://www.lanuv.nrw.de/veroeffentlichungen/fachberichte/fabe34/fabe34.pdf>
- Landesamt für Natur-, Umwelt- und Verbraucherschutz (LANUV) (2012): Grundwassergefährdung durch undichte Kanäle. LANUV-Fachbericht 43.
<http://www.lanuv.nrw.de/veroeffentlichungen/fachberichte/fabe43/fabe43start.htm>
- Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg. Grundwasserüberwachungsprogramm Baden-Württemberg – Ergebnisse der Beprobung 2013, <http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/241903/>
- Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) (2010): PFT-Belastung in Grundwasser und Oberflächengewässern sowie in Abwasser und Klärschlamm Deutschlands – Datenzusammenstellung aus den Bundesländern, erarbeitet von LAWA-AG (Federführung), LAWA-AO, BL-AK Abwasser, BLAK-UQN, LAGA.
- Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV) (2014): Programm Reine Ruhr zur Strategie einer nachhaltigen Verbesserung der Gewässer- und Trinkwasserqualität in Nordrhein-Westfalen.
http://www.umwelt.nrw.de/extern/epaper/2014/programm_reine_ruhr/#/1/ (Stand 21.02.2015)
- Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg (UMBW) und Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW) (2014): Spurenstoffinventar der Gewässer Baden-Württembergs. <http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/243039/>
- Nendza, M. (2003): Entwicklung von Umweltqualitätsnormen zum Schutz aquatischer Biota in Oberflächengewässern (UFOPLAN FKZ 202 24 276), Umweltbundesamt, Berlin.
- Oberflächengewässerverordnung (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV). *Bundesgesetzblatt Jahrgang 2011 Teil I, Nr. 37, S. 1429 – 1469*. Ausgegeben zu Bonn am 25. Juli 2011. www.bundesgesetzblatt.de
- OECD (2009): Environment, Health and Safety Publications, Series on Testing and Assessment, No. 112, Paris.
- Umweltbundesamt (UBA) (2010): Bisphenol A. Massenchemikalie mit unerwünschten Nebenwirkungen. http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-medien/mysql_medien.php?anfrage=Kennnummer&Suchwort=3782
- Umweltbundesamt (UBA) (2014a): Maßnahmen zur Verminderung des Eintrages von Mikroschadstoffen in die Gewässer. UBA-Texte 85/2014. mt (UBA) (2014b): Bericht des UBA zu TOP 7.6 der 148. LAWA-Vollversammlung „UBA-Bericht Mikroverunreinigungen in Gewässern“
<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen/massnahmen-zur-verminderung-des-eintrages-von>
- Umweltbundesamtes (UBA) (2015): Häufig gestellte Fragen und Antworten zu Hexabromcyclododecan (HBCD). Hintergrundpapier Februar 2015.
<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen/haufig-gestellte-fragen-antworten-zu> (Stand 21.2.2015)
- Will, J., Högel, C.; Klopp, R. (2013): Vorkommen und Herkunft der Industriechemikalien Benzotriazole und TMDD in Oberflächenwasser und kommunalem Abwasser – Beispiel Ruhr. *Korrespondenz Abwasser, Abfall, Jahrgang 60, Heft 8/2013*.

4 Pestizide

4.1 Zusammenfassung

Die Belastungssituation der Oberflächengewässer und des Grundwassers mit Pflanzenschutzmitteln und deren Metaboliten sowie mit Bioziden stellt sich in Abhängigkeit von den betrachteten Schutzgütern sehr unterschiedlich dar.

Die Konzentrationen der exemplarisch betrachteten Pestizide liegen in den Oberflächengewässern meist unterhalb der Werte, bei denen nach jetzigem Stand des Wissens nachteilige Auswirkungen auf aquatische Organismen erwartet werden. Ausnahmen stellen hier vor allem das Insektizid Imidacloprid sowie das Herbizid Nicosulfuron dar. Hier wurde bundesweit im Zeitraum von 2009 – 2013 an mehr als 10% der untersuchten Messstellen eine Überschreitung der JD-UQN-V beobachtet. Vereinzelt bzw. lokal werden Überschreitungen der JD-UQN-V für das Herbizid Flufenacet und die Insektizide Thiacloprid und Thiamethoxam sowie die Biozide Terbutryn und Triclosan beobachtet. Die betrachteten Fungizide überschreiten nur vereinzelt die JD-UQN-V.

Anders sieht es aus, wenn man die Messwerte in Oberflächengewässern in Bezug auf das Schutzgut Trinkwasser bewertet. Für diese Stoffe wird eine Überschreitung der Leitwerte der europäischen Wasserversorger im Gewässer (0,1 µg/l) für einige Stoffe recht häufig beobachtet. Bei den ausgewählten Indikatorstoffen sind hier v.a. Glyphosat, AMPA und die Metabolite der Wirkstoffe Metazachlor und Metolachlor - Metazachlorsulfonsäure und Metolachlorsulfonsäure - zu nennen. Diese Substanzen sind bundesweit an etwa 40% bis 60% der untersuchten Messstellen in Konzentrationen oberhalb von 0,1 µg/l zu finden. Insbesondere in Gebieten, in denen Uferfiltrat für die Trinkwassergewinnung verwendet wird, ist daher verstärkt auf die Konzentration dieser Stoffe im Rohwasser zu achten; ggf. sind entsprechende Aufbereitungsschritte bei der Trinkwasseraufbereitung zu implementieren und / oder Minderungsmaßnahmen bzgl. des Eintrages in Oberflächengewässer zu veranlassen.

Für Grundwasser stellt sich die rechtliche Situation, aber auch die Prioritätensetzung anders dar als bei den Oberflächengewässern. Grundsätzlich gilt im Grundwasser wie im Trinkwasser für alle Pflanzenschutzmittel und Biozide sowie deren Abbauprodukte, die Wirkstoffcharakter aufweisen („relevante Metabolite“) ein Schwellenwert nach GrwV bzw. Grenzwert nach TrinkwV von 0,1 µg/l. Die Bedeutung einzelner Stoffe für die Belastung des Grundwassers ergibt sich vorwiegend aus deren Fundhäufigkeit bzw. der Entwicklung der Fundhäufigkeit in den letzten Jahrzehnten.

Im Gegensatz zum Oberflächengewässer werden im Grundwasser, u.a. wegen langer Verweil- und Fließzeiten, häufig andere Pestizide gefunden. Die im Oberflächengewässer häufig nachgewiesenen Pestizide sind im Grundwasser, bezogen auf die Konzentrationsgrenze 0,1 µg/l, meist nur untergeordnet oder lokal von Belang. So ist die Zahl der positiven Befunde z.B. für Glyphosat oder die betrachteten Insektizide im Grundwasser relativ gering.

Wie die Entwicklung der Grundwasserbelastung von 1990 bis 2012 zeigt, ist es über den gesamten Zeitraum betrachtet zu einer deutlichen Verminderung der Pflanzenschutzmittelbelastung gekommen, wobei sich die positive Entwicklung im aktuellen Berichtszeitraum 2009/2012 nicht fortgesetzt hat. Die grundsätzlich positive Entwicklung ist auf die Vorgaben bei den PSM-Zulassungsverfahren zurückzuführen. Auch in Zukunft muss strikt dafür gesorgt werden, dass Pflanzenschutzmittel, deren Wirkstoffe oder Metaboliten wiederholt in Konzentrationen >0,1µg/l im Grundwasser gefunden werden, nicht mehr zur Anwendung kommen bzw. mit entsprechenden Anwendungsbeschränkungen versehen werden.

Biozidprodukte, die über keine Zulassung als Pflanzenschutzmittel verfügen oder verfügt haben, müssen verstärkt in die Betrachtungen im Oberflächen- und Grundwassermonitoring mit einbezogen werden. In diesem Zusammenhang sei zudem auf das in Kapitel 5 vorge-

schlagene strategische Vorgehen im Bereich Oberflächengewässer verwiesen. Gerade für Pestizide fehlen Daten für kleinere Gewässer.

Da die Funde sogenannter nicht relevanter Metaboliten (nrM: siehe Kapitel 4.3) die Fundhäufigkeit der Ausgangssubstanzen und der relevanten Metaboliten um ein Vielfaches übersteigen, sollte auch für diese Stoffe ein Schwellenwert nach GrwV bzw. Grenzwert nach TrinkwV für das Grundwasser eingeführt werden. Da von den nrM ein deutlich geringeres Gefährdungspotenzial für die Gewässer ausgeht als von den eigentlichen PSM-Wirkstoffen und den relevanten Metaboliten, hat die LAWA einen Schwellenwert von 1 µg/l im Grundwasser für die nrM vorgeschlagen.

4.2 Einleitung

Die Gruppe der Pestizide umfasst Pflanzenschutzmittel und Biozide. Von den Pflanzenschutzmitteln sind Herbizide und Fungizide bezüglich der Absatz- und Einsatzmengen besonders relevant. Danach folgen die anderen Wirkstoffgruppen. Der Absatz von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen in Deutschland insgesamt stagniert seit Jahren auf einem relativ gleichbleibenden Niveau (siehe Abbildung 4-1, BVL 2014a).

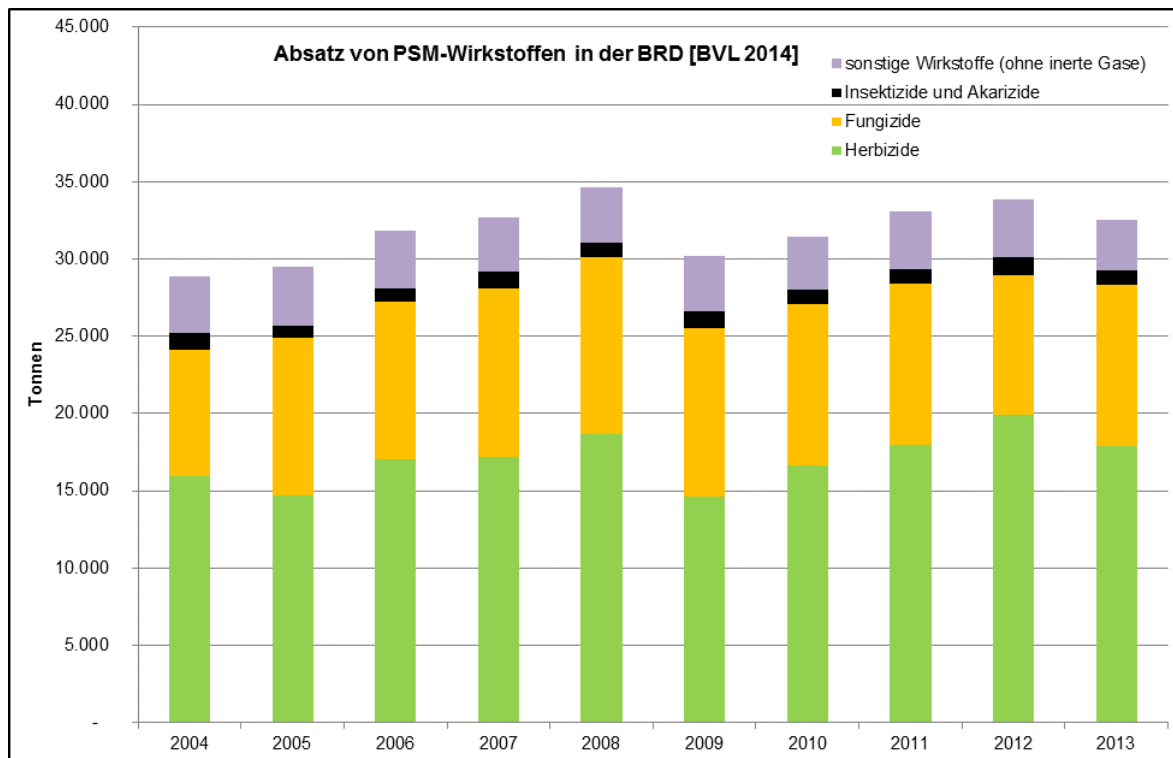


Abbildung 4-1: Inlandsabsatz von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen von 2004 bis 2013 (BVL 2014)

Metabolite

Metabolite wurden in diesem Kapitel neben den Wirkstoffen berücksichtigt, da in der letzten Zeit neben den Grundwasserfunden Metabolite auch in Oberflächengewässern gehäuft beobachtet werden. Hierbei unterscheidet man zwischen relevanten und nicht relevanten Metaboliten. Das Bundesgesundheitsamt hat 1989 den Grundsatz in das Zulassungsverfahren für Pflanzenschutzmittel eingeführt, dass ein Metabolit als "relevant" anzusehen ist, wenn er eine vergleichbare Toxizität oder eine höhere Toxizität als der Wirkstoff eines Pflanzenschutzmittels aufweist (BfR, 2003).

Abbauprodukte von Wirkstoffen zugelassener PSM unterliegen dem in den wasser- und stoffrechtlichen Regelungen der EU verankerten Vorsorgeprinzip (UBA, 2008), wenn sie

- 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.

Abbauprodukte, denen nach den wasser- und stoffrechtlichen Vorschriften der EU wesentlich geringere biologischen Wirksamkeiten zukommen, werden als „nicht relevante Metaboliten“ bezeichnet.

Das BVL hat den Umweltbehörden eine „Übersicht nicht-relevanter Metaboliten von Pflanzenschutzmitteln“ (für den internen Gebrauch) zur Verfügung gestellt (BVL 2010). Darin sind die PSM-Metaboliten aufgeführt, die in Lysimeterstudien im Rahmen der Zulassung im Sickerwasser in Konzentrationen $>1,0 \mu\text{g/l}$ gefunden wurden. Neben Befunden in Grundwässern können diese PSM-Metaboliten auch in Oberflächengewässern auftreten.

Grundwasser

Für Grundwasser ist die rechtliche Situation, aber auch die Prioritätensetzung anders als bei den Oberflächengewässern. Grundsätzlich gilt für alle Pflanzenschutzmittel und Biozide sowie deren relevante Metabolite im Grundwasser ein Schwellenwert von $0,1 \mu\text{g/l}$. Die Bedeutung einzelner Stoffe für die Belastung des Grundwassers ergibt sich demnach vorwiegend aus deren Fundhäufigkeit bzw. der Entwicklung der Fundhäufigkeit in den letzten Jahrzehnten. Wegen der großen Bedeutung der Grundwasserbelastung durch Pflanzenschutzmittel und deren Metaboliten wurden vom LAWA AG bereits seit Beginn der 90er Jahre im Abstand von etwa vier Jahren entsprechende Berichte erstellt. Der vierte Bericht dieser Serie wurde der LAWA Vollversammlung am 25. September 2015 übergeben. Er enthält eine ausführliche Darstellung der Entwicklung der Grundwasserbelastung durch Pflanzenschutzmittel und deren Metaboliten über den Zeitraum von 1990 bis 2012. Dargestellt wird u.a., welche Stoffe häufig im Grundwasser gefunden werden, und wie sich deren Fundhäufigkeit entwickelt hat. Von Bedeutung sind im Grundwasser in großem Umfang auch Stoffe, die seit vielen Jahren nicht mehr zugelassen bzw. inzwischen mit Anwendungsaufgaben versehen worden sind. Neu in diesem Bericht ist eine ausführliche Darstellung der Grundwasserbelastung durch die nicht relevanten Metabolite, die inzwischen in erheblichem Umfang im Grundwasser untersucht und gefunden werden.

Für Grundwasser orientiert sich die Beschreibung der Belastungssituation an den Ergebnissen des 4. Berichtes zur Grundwasserbeschaffenheit Pflanzenschutzmittel (LAWA 2015). Dargestellt wird auch

- die Entwicklung der Belastung von 1995 bis 2012,
- die am häufigsten nachgewiesenen Wirkstoffe und relevanten Metabolite sowie Grundwasserbelastungen durch die nicht relevanten Metabolite.

Eine Kurzübersicht über die Ergebnisse des 4. Berichtes zur Grundwasserbeschaffenheit Pflanzenschutzmittel (LAWA 2015) wird als zusätzliches Unterkapitel eingefügt (siehe Kapitel 4.3).

Oberflächengewässer und Auswahl der Indikatorstoffe

Die Auswahl der Indikatorstoffe aus der Gruppe der Pestizide erfolgte für dieses Kapitel mit einem Schwerpunkt auf der Relevanz für die Oberflächengewässer anhand der folgenden Kriterien, von denen möglichst drei oder mehr Kriterien zutreffen sollten:

- Keine gesetzliche Regelung der Wirkstoffe mittels UQN in der OGewV (2011)
- Wirkstoffe, die neu im Referentenentwurf der OGewV 2015 enthalten waren
- Wirkstoffe, die im Entwurf der *watch list* (2015) enthalten waren (insbesondere die Neonicotinoide)
- in Grund- und Oberflächenwasser häufig nachweisbare Pflanzenschutzmittel-Metabolite
- aktuelle Monitoringdaten in Oberflächen- und Grundwasser von mindestens zwei Bundesländern

Mit der Stoffauswahl sollten zudem verschiedene Anwendungsbereiche abgedeckt werden.

Folgende Stoffe wurden auf Basis der o.g. Kriterien ausgewählt:

- Pflanzenschutzmittel (PSM):
 - Herbizide: Glyphosat und sein Abbauprodukt AMPA (Kapitel 4.4.1), Flufenacet, Nicosulfuron, Sulcotrion (Kapitel 4.4.2)
 - Fungizide: Fenpropimorph, Tebuconazol (Kapitel 4.4.3)
 - Insektizide: Neonikotinoide (Imidacloprid, Clothianidin, Nitenpyram, Thiacloprid, Thiamethoxam) (Kapitel 4.4.4)
- Metabolite (Metazachlorsulfonsäure und Metolachlorsulfonsäure) (Kapitel 4.4.5)
- Biozide (Terbutryn und Triclosan) (Kapitel 4.4.6)

Datenabfrage Oberflächengewässer

Um für diese Indikatorstoffe bundesweit über möglichst aktuelle Informationen für die Beantwortung der gestellten Fragen zu verfügen, wurde im Mai/ Juni 2015 über den LAWA Expertenkreis (EK) Stoffe eine Abfrage zu Monitoringdaten im Oberflächengewässer in den Bundesländern durchgeführt. 13 von 16 Bundesländern sowie die Bundesanstalt für Gewässerkunde haben die Abfrage beantwortet.

Für den Zeitraum 2009 – 2013 wurden die Anzahl der untersuchten Messstellen und Überschreitungen der jeweils relevanten UQN-V (bezogen auf den Jahresmittelwert)/ ZHK-UQN-V (bezogen auf den Jahresmaximalwert) und der PNEC in Oberflächengewässern abgefragt. Diese Qualitätskriterien stammten entweder aus dem aktuellen Entwurf der OGewV (2015), Papieren der EU oder der ETOX-Datenbank des UBA. Unter Berücksichtigung des Schutzgutes Trinkwasser wurde auch die Häufigkeit der Überschreitung des Konzentrationswertes von 0,1 µg/l erhoben (IAWR et al. 2013).

Ergänzend zu den Betrachtungen in Oberflächengewässern wurden Daten eines Projektes aus Berlin zu Pestiziden im Regenwasser berücksichtigt. In Berlin wurde im Rahmen eines umfassenden Messprogramms der Regenablauf unterschiedlicher Einzugsgebietstypen der Trennkanalisation (Altbau, Neubau, Gewerbe, Einfamilienhäuser, Straßenablauf) untersucht. Ziel war, eine möglichst vollständige Erfassung organischer Spurenstoffe zu erreichen (einschließlich Identifizierung zusätzlicher Substanzen durch non-target-Analytik). Aus der Gruppe der Biozide/ Pestizide wurden in diesem Projekt insbesondere durch Baumaterialien eingetragene Biozide wie die in Dach- und Fassadenfarben eingesetzten Biozide (Carben-dazim, Diuron, Terbutryn), das in Bitumenbahnen enthaltene Mecoprop sowie weitere Herbizide, Fungizide und Insektizide im Rahmen des Messprogramms erfasst (Wicke et al. 2015).

4.2.1 Literatur

- BUNDESINSTITUT FÜR RISIKOBEWERTUNG (BfR, 2003): Relevante Metaboliten von Pflanzenschutzmitteln im Grundwasser, Stellungnahme des BfR vom 30. April 2003
- BUNDESAMT FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ UND LEBENSMITTELSICHERHEIT (BVL 2010): Übersicht nicht relevanter Grundwassermetaboliten von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen (Stand 25. November 2010)
- BUNDESAMT FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ UND LEBENSMITTELSICHERHEIT (BVL 2014): Absatz an Pflanzenschutzmitteln in der Bundesrepublik Deutschland, Ergebnisse der Meldungen gemäß § 64 Pflanzenschutzgesetz für das Jahr 2013 – 17 S.
<http://www.bvl.bund.de>,
- IAWR, IAWD, AWE, AWWR, RIWA (2013): Europäisches Fließgewässermemorandum zur qualitativen Sicherung der Trinkwassergewinnung. http://www.iawr.org/docs/publikation_sonstige/efg-memorandum_2013.pdf
- LAWA (2015) - LÄNDERARBEITSGEMEINSCHAFT WASSER: Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit – Pflanzenschutzmittel, Berichtszeitraum 2009 bis 2012, (in Vorbereitung)
- UMWELTBUNDESAMT (2008): Trinkwasserhygienische Bewertung stoffrechtlich nicht relevanter Metaboliten von Wirkstoffen aus Pflanzenschutzmitteln im Trinkwasser. Empfehlung des Umweltbundesamtes nach Anhörung der Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit beim Umweltbundesamt. <http://resources.metapress.com/pdf-preview.axd?code=21n1042mv8327820&size=largest> und Bundesgesundheitsbl-Gesundheitsforsch-Gesundheitsschutz 51:797-801 (2008)
- Wicke, D.; Matzinger, A. & Rouault, P. (2015): Relevanz organischer Spurenstoffe im Regenwasserabfluss Berlins – Abschlussbericht Projekt OgRe. Kompetenzzentrum Wasser Berlin.

4.3 PSM-Belastung des Grundwassers gemäß LAWA Bericht 2015

Vom Ausschuss „Grundwasser und Wasserversorgung“ der Länder-arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA AG) wurden bisher vier Berichte über die Entwicklung der Grundwasserbelastung durch Pflanzenschutzmittel und deren Metaboliten erstellt. Der aktuelle Bericht aus dem Jahr 2015 umfasst den Zeitraum 2008 bis 2012, zeigt aber u.a. auch die Entwicklung der Grundwasserbelastung über den Zeitraum von 1990 bis 2012 (Abbildung 4-2).

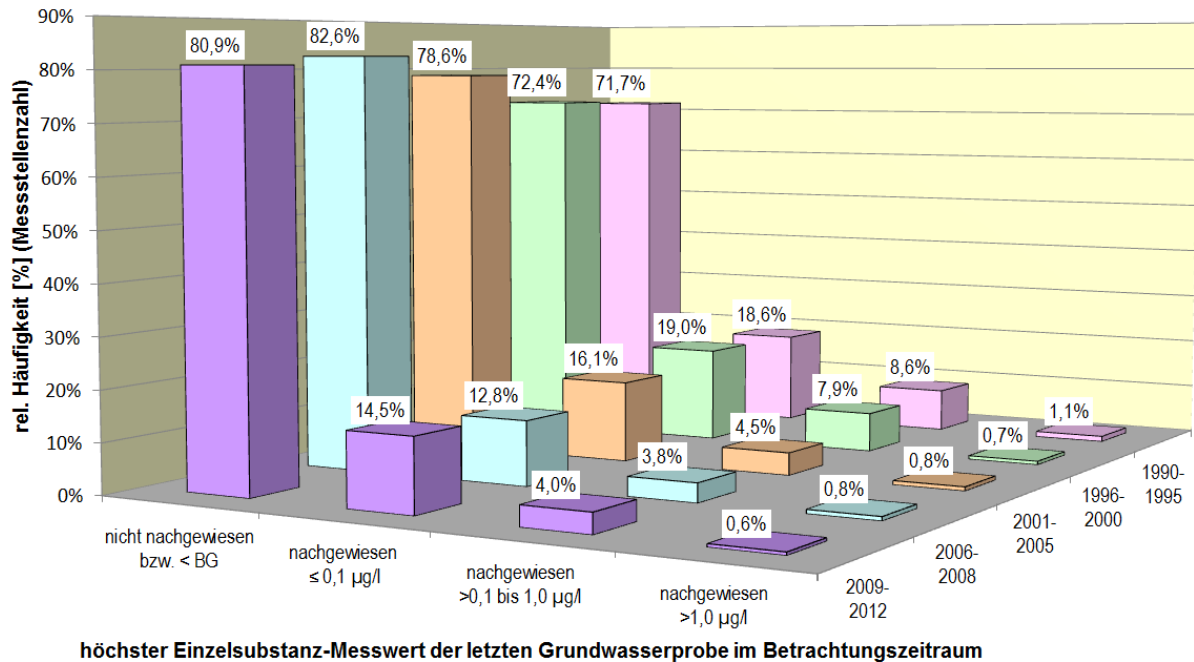


Abbildung 4-2: Häufigkeitsverteilung der PSM-Befunde in oberflächennah verfilterten Messstellen im Grundwasser Deutschlands für verschiedene Zeiträume

Für den Bericht standen deutschlandweit die Untersuchungsergebnisse von ca. 13.400 Grundwassermessstellen zur Verfügung. Auch wenn davon auszugehen ist, dass nicht immer alle Messstellen in allen Zeiträumen von 1990 bis 2012 untersucht worden sind, ist die Datengrundlage so groß, dass sich daraus ein repräsentativer Überblick über die Belastungssituation in den genannten Zeiträumen und deren Entwicklung ergibt. Insgesamt hat die Belastung des Grundwassers durch Pflanzenschutzmittel und relevante Metaboliten von 1990/1995 bis 2006/2008 deutlich abgenommen. Im ersten Zeitraum lag der Anteil der Messstellen mit PSM-Gehalten von mehr als 0,1 µg/l bei 9,6% und ist bis zum Zeitraum 2006/2008 auf 4,6% zurückgegangen. Diese positive Entwicklung hat sich allerdings im aktuellen Berichtszeitraum 2009/2012 nicht fortgesetzt.

Bei den Stoffen, die besonders häufig im Grundwasser gefunden werden, gibt es zwischen den einzelnen Betrachtungszeiträumen in der Regel keine großen Veränderungen (Tabelle 4-1).

Am häufigsten in Konzentrationen oberhalb des Schwellenwertes von 0,1 µg/l werden nach wie vor Desethylatrazin und Atrazin gefunden. Dahinter folgt Bentazon, ein Wirkstoff, der in zugelassenen Pflanzenschutzmitteln enthalten ist. Von den 20 am häufigsten im Grundwasser in Konzentrationen oberhalb des Schwellenwertes von 0,1 µg/l nachgewiesenen Stoffen (siehe Tabelle 4-1) sind mittlerweile neun (Bentazon, Mecoprop, Isoproturon, Metazachlor, Terbutylazin, Chloridazon, Glyphosat, 2,4-DP und Lenacil) in zugelassenen Pflanzen-

schutzmitteln enthalten. Im vorhergehenden Berichtszeitraum (2006/2008) waren es lediglich fünf Stoffe.

Erstmals konnten im vierten LAWA PSM-Bericht Angaben über die Belastung des Grundwassers durch nicht relevante Metaboliten (nrM) gemacht werden. Seit den ersten Fundmeldungen 2006 wurden die Untersuchungen auf nrM in den Ländern intensiviert, so dass nunmehr aus dem Zeitraum 2009 bis 2012 Messwerte von rund 8.400 Messstellen vorliegen. Die Fundhäufigkeit der nrM ist gegenüber den Wirkstoffen und relevanten Metaboliten insgesamt deutlich größer.

Tabelle 4-1: Häufig nachgewiesene PSM-Wirkstoffe und Metaboliten im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands (Rangfolge nach Anzahl der Messstellen mit Befund > 0,1 µg/l; 2009 bis 2012)

Häufig nachgewiesene PSM-Wirkstoffe und -Metaboliten (Zeitraum 2009 bis 2012)								
Rang 2009-2012	Rang 2006-2008	Wirkstoff/Metabolit/ Nebenprodukt ⁴	Anzahl der untersuchenden Bundesländer	Anzahl der Messstellen letzter Messwert an der Messstelle				
				insgesamt untersucht	< Bestimmungsgrenze	nachgewiesen		
						≤ 0,1 µg/l	> 0,1 bis 1,0 µg/l	> 1,0 µg/l
1	1	<i>Desethylatrazin</i>	15	12.436	11.227	998	201	10
2	2	Atrazin	16	12.431	11.616	697	106	12
3	3	Bentazon	16	11.057	10.724	219	101	13
4	4	Bromacil	12	9.679	9.559	48	48	24
5	6	Simazin	16	12.234	11.758	428	43	5
6	10	<i>Desisopropylatrazin</i>	16	11.612	11.237	340	35	0
7	7	Diuron	15	10.168	10.052	85	30	1
8	9	Mecoprop ³⁾	16	10.678	10.590	58	27	3
9	8	1,2-Dichlorpropan ¹⁾	3	931	887	19	15	10
10	5	Ethidimuron	8	2.777	2.747	12	15	3
11	16	Propazin	13	10.366	10.231	119	14	2
12	11	Hexazinon	13	10.050	10.001	33	16	0
13	12	Isoproturon	16	10.332	10.252	66	10	4
14	20	Metazachlor	14	11.779	11.745	20	14	0
15	22	Terbutylazin	14	12.201	12.078	112	10	1
16	19	Chloridazon	13	7.528	7.497	22	7	2
17	28	Glyphosat	13	2.944	2.924	13	6	1
18	31	2,4-DP (Dichlorprop) ³⁾	16	10.147	10.128	12	6	1
19	--	Oxadixyl ²⁾	9	1.714	1.699	8	6	1
20	15	Lenacil	10	2.310	2.297	6	6	1

¹⁾ 1,2-Dichlorpropan kam im Stoffgemisch mit dem eigentlichen Wirkstoff 1,3-Dichlorpropan (vollständiges Anwendungsverbot) zur Anwendung, wird aber von einigen Ländern ebenfalls als PSM-Einzelsubstanz geführt.

²⁾ Diese Einzelsubstanz wurde im Berichtszeitraum 2006 bis 2008 an vier oder weniger Messstellen in einer Konzentration > 0,1 µg/l bestimmt und zählte damit nicht zu den 31 am häufigsten nachgewiesenen PSM-Wirkstoffen bzw. -Metaboliten.

³⁾ Als Wirkstoff in Pflanzenschutzmitteln sind Mecoprop-P und Dichlorprop-P zugelassen.

⁴⁾ Wirkstoffe, die Bestandteile derzeitiger zugelassener Pflanzenschutzmittel sind, sind **fett** gekennzeichnet. Bei den *kursiv* gedruckten Einzelsubstanzen handelt es sich um Metaboliten (Abbauprodukte) von PSM-Wirkstoffen.

An rund 55 % der Messstellen sind keine nrM nachweisbar, d.h. aber auch, dass an fast jeder zweiten Messstelle nrM gefunden werden. Die meisten Positivbefunde liegen mit 21,7 % im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 1,0 µg/l, weitere 10,5 % liegen über 1,0 µg/l. Konzentrationen über 10,0 µg/l treten an 30 Messstellen (0,4 %) auf (Abbildung 4-3).

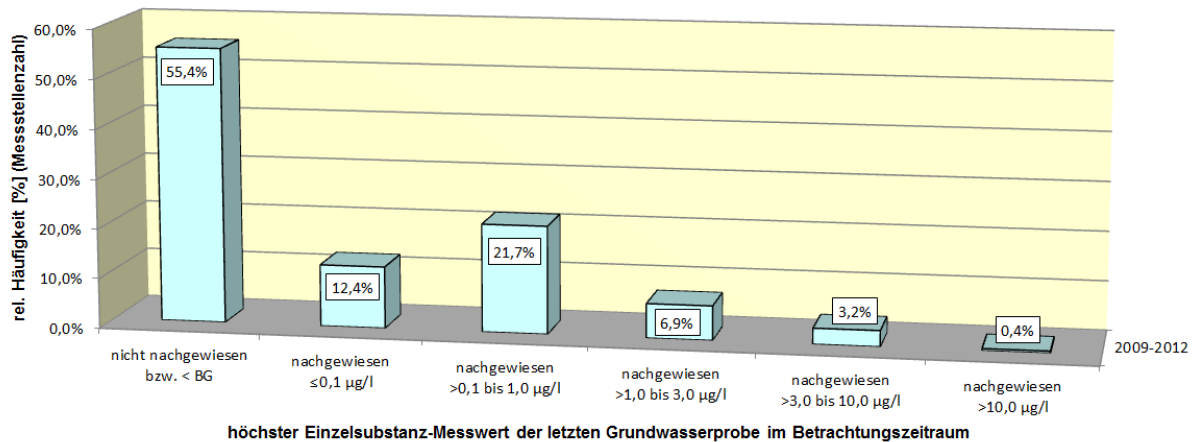


Abbildung 4-3: Häufigkeitsverteilung der nicht relevanten Metaboliten in oberflächennah verfiltrierten Messstellen im Grundwasser Deutschlands

Auch für die nrM wurde eine Liste mit den Stoffen erstellt, die besonders häufig im Grundwasser anzutreffen sind (Tabelle 4-2).

Anders als für die PSM-Wirkstoffe und ihre relevanten Metaboliten gibt es bislang für die nrM keine Schwellen- oder Grenzwerte für das Grundwasser.

Die höchsten Belastungen gehen auf Desphenylchloridazon und DMS zurück, die an 37 % bzw. 30 % der Messstellen gefunden wurden. Beide Substanzen treten an neun bzw. zehn Messstellen in Konzentrationen über 10,0 µg/l auf. Weitere Stoffe, die relativ häufig im Grundwasser gefunden werden, sind die Sulfonsäuren von Metazachlor, Metolachlor, Chlorthalonil und Dimethachlor, die Carbonsäuren von Metazachlor und Metolachlor, der Metabolit NOA 413173 von Metolachlor und ferner Methyl-desphenylchloridazon. Die Fundraten liegen zwischen 9,1 und maximal 25,1 %. Bei sechs dieser Substanzen treten hohe Befunde über 10,0 µg/l an einzelnen Messstellen auf. 12 bzw. 13 Länder untersuchen Grundwasser auf 2,6-Dichlorbenzamid und AMPA. Positivbefunde wurden an 3,2 bzw. 4,8 % festgestellt, überwiegend in Konzentrationen unter 1 µg/l.

Als Bewertungsgrundlage für die nrM können die sogenannten Gesundheitlichen Orientierungswerte (GOW) herangezogen werden, die vom Umweltbundesamt abgeleitet worden sind. Die häufigsten Überschreitungen der GOWs werden mit 3,1 % bei DMS und mit 2,8 % für Desphenylchloridazon festgestellt. Eine Überschreitungsquote von 1 bis 2 % betrifft die drei nrM Metazachlorsulfonsäure (BH 479-8), Metazachlorsäure (BH 479-4) und den Metaboliten NOA 413173 von S-Metolachlor.

Tabelle 4-2: Nicht relevante Metaboliten im oberflächennahen Grundwasser: Länderübersicht und Gesamtergebnis für Deutschland für den Zeitraum 2009 bis 2012.

Nachgewiesene nicht relevante Metaboliten von PSM-Wirkstoffen								
Parameter	Anzahl der untersuchten Bundesländer	Anzahl der Messstellen höchster Einzelsubstanz-Messwert der letzten Probe						
		Insgesamt untersucht	< BG	Quantitativer Nachweis				
				≤ 0,1 µg/l	> 0,1 bis 1,0 µg/l	> 1,0 bis 3,0 µg/l	> 3,0 bis 10,0 µg/l	> 10,0 µg/l
N,N-Dimethylsulfamid (DMS)	11	5131	3615	750	607	115	34	10
Desphenylchloridazon (Metabolit B)	13	6033	3784	489	1229	360	162	9
Metabolit BH 479-8 (Metazachlorsulfonsäure)	13	3436	2575	262	422	120	52	5
Metabolit CGA 380168 / CGA 354743 (Metolachlorsulfonsäure)	13	3215	2681	180	268	64	19	3
Metabolit BH 479-4 (Metazachlorsäure)	13	3265	2757	212	249	35	10	2
Metabolit CGA 51202 / CGA 351916 (Metolachlorsäure)	12	3114	2824	110	131	34	14	1
Methyl-desphenylchloridazon (Metabolit B1)	13	5673	4380	521	692	72	7	1
Metabolit R 417888/Vis-01 von Chlorthalonil (Chlorthalonilsulfonsäure)	7	1626	1394	175	50	5	1	1
Metabolit CGA 354742 (Dimethachlorsulfonsäure)	9	2823	2567	145	93	13	5	0
Metabolit NOA 413173 von S-Metolachlor	5	1714	1458	97	141	15	3	0
2,6-Dichlorbenzamid	12	6860	6643	132	79	4	2	0
Metabolit CGA 50266 (Dimethachlorsäure)	9	2383	2357	16	9	0	1	0
AMPA (Metabolit von Glyphosat)	13	2760	2627	101	30	3	0	0
Metabolit CGA 369873 von Dimethachlor	3	1470	1135	129	204	2	0	0
Metabolit BH 479-12 (Metazachlordicarbonensäure)	4	1198	1154	30	13	1	0	0
Metabolit CGA 357704 von S-Metolachlor	4	1131	1071	35	25	0	0	0
Metabolit CGA 62826 / NOA 409045 (Metalaxylcarbonensäure)	4	1035	997	20	18	0	0	0
Metabolit CGA 368208 von S-Metolachlor	4	1133	1071	47	15	0	0	0
Metabolit SYN 545666 von Terbutylazin	2	430	387	28	15	0	0	0
Metabolit CGA 108906 (Metalaxyldicarbonensäure)	4	1027	997	18	12	0	0	0
Metabolit M27 (Dimethenamidsulfonsäure)	5	1591	1545	36	10	0	0	0
Metabolit GS16984/CGA 324007 von Terbutylazin	2	429	386	33	10	0	0	0
Metabolit M2 (Flufenacetsulfonsäure)	4	971	958	6	7	0	0	0
Metabolit NOA 413161 (Trifloxystrobindicarbonensäure)	3	471	466	4	1	0	0	0
Metabolit CGA 37735 von S-Metolachlor	2	500	499	0	1	0	0	0
Metabolit BH 479-9 von Metazachlor	2	451	446	5	0	0	0	0
Metabolit M23 (Dimethenamidcarbonensäure)	3	575	573	2	0	0	0	0
Metabolit NOA 413163 von Trifloxystrobin	2	239	238	1	0	0	0	0
Metabolit R 234886 / ICIA5504/021 (Azoxystrobin-Carbonensäure)	3	490	489	1	0	0	0	0
Metabolit BH 518-2 (Quinmerac-Säure)	3	510	509	1	0	0	0	0
Metabolit M30 / YRC 2894 (Thiacloprid-Sulfonsäure)	4	620	619	1	0	0	0	0

Fazit für Grundwasser

Wie die Entwicklung der Grundwasserbelastung von 1990 bis 2012 zeigt, ist es über den gesamten Zeitraum betrachtet zu einer deutlichen Verminderung der Pflanzenschutzmittelbelastung gekommen. Dies ist auf die Vorgaben des PSM-Zulassungsverfahrens zurückzuführen. Pflanzenschutzmittel werden nur dann zugelassen, wenn deren Wirkstoffe oder relevante Metaboliten als Folge einer ordnungsgemäßen und sachgerechten Anwendung eine Konzentration von 0,1 µg/l im Grundwasser nicht überschreiten. Auch in Zukunft muss strikt dafür gesorgt werden, dass Pflanzenschutzmittel, deren Wirkstoffe oder Metaboliten wiederholt in Konzentrationen >0,1µg/l im Grundwasser gefunden werden, nicht mehr zur Anwendung kommen bzw. mit entsprechenden Anwendungsbeschränkungen versehen werden.

Da die Funde nicht relevanter Metaboliten die Fundhäufigkeit der Ausgangssubstanzen und der relevanten Metaboliten um ein Vielfaches übersteigen, sollte auch für diese Stoffe ein Schwellen- bzw. Grenzwert für das Grundwasser eingeführt werden. Da von den nrM ein deutlich geringeres Gefährdungspotenzial für die Gewässer ausgeht als von den eigentlichen PSM-Wirkstoffen und den relevanten Metaboliten, hat die LAWA einen Schwellenwert von 1 µg/l im Grundwasser für die nrM vorgeschlagen.

4.3.1 Literatur

LAWA (2015) - LÄNDERARBEITSGEMEINSCHAFT WASSER: Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit – Pflanzenschutzmittel, Berichtszeitraum 2009 bis 2012, (in Vorbereitung)

4.4 Relevanzanalyse

In Deutschland wurden 2013 rund mit 18.000 Tonnen herbizide Wirkstoffe verkauft (BVL 2014). Damit sind Herbizide die mit Abstand in den größten Mengen verkaufte und eingesetzte Pestizidgruppe.

In diesem Text werden in Kapitel 4.6.1 das Totalherbizid Glyphosat sowie sein Abbauprodukt AMPA betrachtet. In Kapitel 4.6.2 werden die Herbizide Flufenacet, Nicosulfuron und Sulcotrion näher beleuchtet.

4.4.1 AMPA und Glyphosat (Totalherbizid)

4.4.1.1 Einsatzspektrum

Glyphosat

Glyphosat ist ein nicht-selektives Blattherbizid mit systemischer Wirkung, das über grüne Pflanzenteile aufgenommen wird. Es wirkt als Totalherbizid gegen einkeimblättrige (Gräser) und zweikeimblättrige höhere Pflanzen und wird im Acker-, Wein- und Obstbau, beim Anbau von Zierpflanzen, auf Wiesen, Weiden und Rasenflächen sowie im Forst verwendet (LANUV 2013). Auch zur Abreifebeschleunigung (Sikkation) wurde Glyphosat in großem Umfang eingesetzt, die Anwendung hierfür wurde jedoch eingeschränkt (BVL 2014b). In privaten Haushalten sind glyphosathaltige Präparate preiswerte und beliebte Mittel, um z.B. gepflasterte Flächen von Unkraut freizuhalten (LANUV 2013). Dies ist jedoch durch das Pflanzenschutzgesetz (§12 Abs. 2) ausdrücklich untersagt – in der Praxis seitens der Behörden jedoch kaum zu überprüfen. Die Umwelt- sowie die Verbraucherschutzkonferenz der Länder hat an die Bundesregierung appelliert, den Verkauf Glyphosat haltiger Produkte an Privatpersonen im Pflanzenschutzgesetz zu untersagen.

Glyphosat kam 1974 als Wirkstoff des Herbizids *Round up* auf den Markt und ist seit 1975 in Deutschland zugelassen (BVL 2010). Die ausgebrachte Wirkstoffmenge bei einzelnen Anwendungen liegt zwischen 0,8 und 2,5 kg Glyphosat/ ha. EU-weit besteht eine aktuelle Zulassung seit 2002, die im November 2010 zunächst bis Dezember 2015 verlängert wurde (LANUV 2013). Da die Europäische Agentur für Lebensmittelsicherheit (EFSA) die Bewertung von Glyphosat auch 2015 nicht abschließen kann, hat die EU-Kommission in Abstimmung mit den Mitgliedsstaaten am 25.09.2015 die Zulassung von Glyphosat für ein weiteres halbes Jahr bis Juni 2016 verlängert, was aus Sicht des Verbraucherschutzes vielfach kritisiert wird.

Das BVL veröffentlicht regelmäßig im Internet die im Inland abgegebenen oder ausgeführten Pflanzenschutzmittel (BVL 2014a). Glyphosat wird auch in Deutschland in erheblichem Umfang (im Jahr 2012 ca. 6 000 Tonnen reine Wirkstoffmenge) in der Landwirtschaft, bei kommunalen Grünflächen und im Haus- und Kleingartenbereich eingesetzt (für letzteren sind in Deutschland 51 Mittel zugelassen). Es existieren vermehrt Hinweise, dass gerade Hausbesitzer und Hobbygärtner Glyphosat-Herbizide unsachgemäß anwenden. Das Einsatzverbot auf befestigten Flächen, wie Gehwegen, Garageneinfahrten oder Terrassen, wird häufig nicht beachtet (Deutscher Bundestag 2015).

Glyphosat wird in der Praxis nicht als Alleinwirkstoff ausgebracht, sondern in Kombination mit Zusatzstoffen wie den Netzmitteln POE-Tallowaminen (polyethoxilierte Alkylamine). Durch diese Zusätze wird die Toxizität des Herbizids aufgrund der verbesserten Aufnahme in die Zellen deutlich verstärkt. Nachdem sich Berichte über toxikologische Effekte durch POE-Tallowamine in glyphosat-haltigen Pflanzenschutzmitteln häuften, ordnete das Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) bei glyphosathaltigen Herbiziden, die in Deutschland eingesetzt werden, den Austausch des Netzmittels Tallowamin bis 2010 an. Weiterhin verbot das BVL im Januar 2010 die Verwendung von Futtermitteln, bei deren

Anbau in Deutschland Spritzmittel eingesetzt wurden, die Tallowamine enthalten (Deutscher Bundestag 2011).

In Folge der landwirtschaftlichen Anwendung kann Glyphosat in die Oberflächengewässer gelangen. Aufgrund der starken Adsorption des Glyphosat an Bodenpartikel liegt der Anteil der auf Böden applizierten Glyphosattmengen, die durch Auswaschung in die Oberflächengewässer gelangen können, jedoch i.d.R. deutlich unter einem Prozent (LANUV 2013). Über die Anwendung im Siedlungsbereich, wie z.B. Aufbringen auf befestigten Flächen oder Restentsorgung im Haushalt, kann es zu Einträgen von Glyphosat über kommunale Kläranlagen in die Gewässer kommen, ebenso durch unsachgemäße Spritzenreinigung auf Hofflächen.

Eine Studie der Universität Wien (Gaupp-Bergenhäuser et al. 2015) kommt zu folgendem Ergebnis: Mit dem Wegfall des Pflanzenbewuchses durch den Einsatz von Glyphosat kann es zu einer verstärkten Auswaschung von Nährstoffen kommen, weil die Nährstoffe von den Pflanzenwurzeln nicht mehr aufgenommen werden können.

AMPA

Aminomethylphosphonsäure (AMPA) entsteht aus Glyphosat durch mikrobiellen Abbau, kann jedoch auch durch Hydrolyse aus Phosphonsäuren gebildet werden. Phosphonsäuren werden in Wasch- und Reinigungsmitteln sowie in Kühlkreisläufen, in Kesselspeisewässern sowie in industriellen und gewerblichen Reinigern eingesetzt. In Europa beträgt die jährliche Einsatzmenge an Phosphonsäuren insgesamt rund 12.000 t (LAWA 2015).

4.4.1.2 Stoffbeschreibung inkl. Relevanzkriterien

Glyphosat

Glyphosat ist eine geruchlose, gut wasserlösliche und nicht flüchtige Substanz. Glyphosat wird als Säure und als Salz hergestellt und sorbiert stark an Bodenbestandteile. In der Bodenzone wird es u.a. unter Bildung des Hauptmetaboliten AMPA metabolisiert. Wegen der starken Sorption im Boden ist Glyphosat nur sehr selten und dann meist nur in geringen Konzentrationen in Grundwasserproben nachweisbar. Die Halbwertszeit für den aeroben Abbau von Glyphosat in Gewässern wird auf etwa 7 bis 14 Tage geschätzt (LANUV 2013).

Gemäß aktueller Bewertung des Bundesamt für Risikoforschung (BfR) wird der Wirkstoff Glyphosat basierend auf derzeit vorhandenen wissenschaftlichen Erkenntnissen weder als erbgutschädigend noch als kanzerogen in den rechtlich verbindlichen Verfahren zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien gemäß CLP-Verordnung eingestuft, während die Krebsforschungsagentur der WHO Glyphosat als wahrscheinlich krebserregend eingestuft hat (IARC 2015).

Glyphosat ist algentoxisch. Die akute Toxizität gegenüber Invertebraten und Fischen ist geringer (mindestens Faktor 10, EC 2010a). Derzeit werden die UQN-Vorschläge seitens der Unterarbeitsgruppe „Priorisierung“ der Working Group Chemicals auf europäischer Ebene überarbeitet.

Gemäß der CLP-Verordnung ist Glyphosat zudem als „giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung“ (H 411) eingestuft.

Der IAWR-Leitwert beträgt für Glyphosat 0,1 µg/L (IAWR et al. 2013).

Tabelle 4-3: Übersicht über im Text verwendete Relevanzkriterien für Glyphosat

Relevanzkriterium	µg/l	Erläuterung
UQN-Vorschläge	JD-UQN-V: 28 ZHK-UQN-V: 83,1	EC Draft Dossier (2010a)
Leitwerte europäischen	0,1	

Trinkwasserversorger		
GOW	-	
Grundwasserschwel- werte gemäß GrwV	0,1	GrwV 2010
GFS	-	

AMPA

AMPA wird wie Glyphosat stark an Bodenpartikeln sorbiert, so dass auch hier davon ausgegangen werden kann, dass die aus Glyphosatabbau (landwirtschaftliche Anwendung) stammenden AMPA-Mengen nicht in signifikanten Mengen in tiefere Bodenschichten oder Gewässer verlagert bzw. ausgewaschen werden.

AMPA wird u.a. als „nicht relevanter Metabolit des Pflanzenschutzmittels Glyphosat eingestuft, weil er keine herbizidartigen Wirkungen aufweist. Daher gilt der Trinkwassergrenzwert für Pflanzenschutzmittel von 0,1 µg/l nicht. Im Hinblick auf den vorsorgenden Grund- und Trinkwasserschutz wird jedoch seitens der LAWA ein Schwellenwert von 1 µg/l empfohlen.

AMPA weist kein kritisches (öko-)toxikologisches Potential auf. Aus dem Entwurf des Dossiers für die Ableitung eines UQN-V ergibt sich für den Schutz der aquatischen Biozönose eine im Jahresdurchschnitt einzuhaltende Konzentration von 452 µg/l (EC 2010). Derzeit werden die UQN-Vorschläge seitens der Unterarbeitsgruppe „Priorisierung“ der Working Group Chemicals auf europäischer Ebene überarbeitet.

AMPA ist gemäß CLP-Verordnung (European Commission (2008) als gesundheitsschädlich (H 302, H 312) eingestuft.

Tabelle 4-4: Übersicht über im Text verwendete Relevanzkriterien für AMPA

Relevanzkriterium	µg/l	Erläuterung
UQN-Vorschläge	JD-UQN-V: 452 ZHK-UQN-V: 4520	EC Draft Dossier (2010b)
Leitwerte europäischen Trinkwasserversorger		
Empfehlung LAWA	1	Empfohlener Schwellenwert
Grundwasserschwel- werte gemäß GrwV	-	
GFS	-	

4.4.1.3 Vorkommen in Oberflächenwässern

AMPA und Glyphosat wurden durch die Bundesländer in den Jahren 2009 – 2013 an mehr als 500 Messstellen in Oberflächengewässern untersucht (siehe Tabelle 4-5). An keiner der Messstellen wurden Konzentrationen oberhalb der ökotoxikologischen UQN-V gemessen. Der IAWR-Leitwert von 0,1 µg/l wurde für Glyphosat jedoch an 40 % der Messstellen bundesweit überschritten. Für AMPA lagen die Konzentrationen sogar an 60% der Messstellen oberhalb von 0,1 µg/l. In sehr seltenen Fällen wurden sogar Konzentrationen oberhalb des trinkwasserhygienischen begründeten Vorsorgewertes von 10 µg/l für AMPA in Gewässern gemessen (z.B. 13 µg/l in 2009 im Ferndorfbach, NRW; 12 µg/l in 2011 in der Isenach, Rheinland-Pfalz). In den Gewässern wurde AMPA häufiger und in höheren Konzentrationen als Glyphosat nachgewiesen.

Tabelle 4-5: Übersicht über die Ergebnisse einer Abfrage zu Monitoringdaten 2009 – 2013 bei den Bundesländern über den LAWA EK Stoffe bzgl. AMPA und Glyphosat in Oberflächengewässern

Substanz	JD-UQN-V	ZHK-UQN-V	Zahl untersuchter Messstellen gemäß Abfrage	Zahl Messstellen mit Werten > JD-UQN-V	Zahl der Messstellen mit Werten > ZHK-UQN-V	Zahl der Messstellen mit Werten > 0,1 µg/l
AMPA	452 µg/l	4520 µg/l	511	0	0	296
Glyphosat	28 µg/l	83,1 µg/l	501	0	0	197

Aufgrund des Einsatzes in der Landwirtschaft sowie in privaten Haushalten wird Glyphosat sowie sein Abbauprodukt AMPA vor allem in Oberflächengewässern aus landwirtschaftlich geprägten Regionen sowie in stark abwasserbeeinflussten Gewässern nachgewiesen. Glyphosat wird vorwiegend während der Vegetationsperiode von März bis Oktober in den Gewässern nachgewiesen (LUWG Rheinland-Pfalz (2012), LANUV 2013), AMPA ist dagegen ganzjährig im Gewässer vorzufinden.

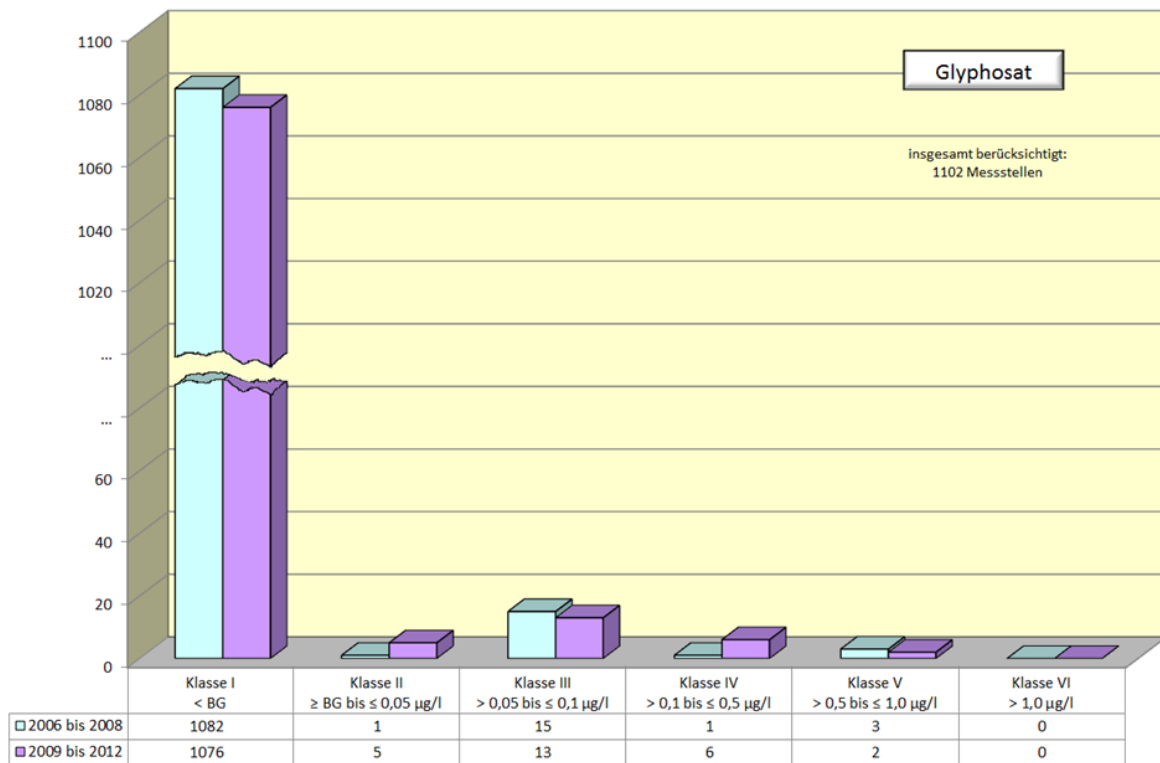
Im Regenabfluss von Berlin wurden im Rahmen von umfassenden Messungen für Glyphosat mittlere Konzentrationen von 0,34 µg/l und Maximalkonzentrationen von 4,6 µg/l gemessen. Die Konzentrationen des Abbauproduktes AMPA lagen im Mittel bei 0,12 µg/l (Max: 0,76 µg/l) (Wicke et al. 2015).

Aufgrund des regelmäßigen Nachweises oberhalb von 0,1 µg/l in den Gewässern wurden AMPA und Glyphosat in die Rheinstoffliste 2014 aufgenommen (IKSR 2015).

4.4.1.4 Vorkommen in Grundwässern

Die zeitliche Entwicklung der Häufigkeitsverteilung von Glyphosat-Funden im oberflächennahen Grundwasser ist in

Abbildung 4-4 dargestellt. Da Glyphosat erst in jüngster Zeit häufiger im Grundwasser untersucht wird, werden in Abbildung 4-2 nur zwei Zeiträume berücksichtigt. Aufgrund dieser kurzen Zeitspanne sowie der insgesamt geringen Anzahl an Messstellen mit positiven Befunden lässt sich bisher keine Aussage zur Tendenz treffen.

Abbildung 4-4: Zeitliche Entwicklung der Häufigkeitsverteilung von Glyphosat-Funden im oberflächennahen Grundwasser Deutschlands


Im Boden wird Glyphosat zu AMPA abgebaut. Inzwischen haben 13 Bundesländer Grundwasser auf AMPA untersucht. Von den insgesamt 2.760 untersuchten Messstellen wiesen 2.627 Messstellen keine Spuren von AMPA auf. An 101 Messstellen lag die Konzentration in einer Größenordnung von bis zu 0,1 µg/l, an 30 Messstellen zwischen 0,1 und 1 µg/l und an drei Messstellen in einer Konzentrationsspanne zwischen 1 und 3 µg/l. Da AMPA auch als Abbauprodukt anderer Verbindungen entstehen kann, ist nicht bekannt, wie viele der hier genannten Funde tatsächlich auf den Einsatz von Glyphosat zurückzuführen sind.

4.4.1.5 Fazit

Oberflächenwasser

Glyphosat und AMPA werden in nennenswerten Konzentrationen und Mengen in Gewässern aus landwirtschaftlich geprägten Regionen oder stark abwasser-belasteten Einzugsgebieten nachgewiesen. Die Konzentrationen für Glyphosat liegen bundesweit in 40% der Messstellen oberhalb des IAWR-Leitwertes von 0,1 µg/l, für AMPA sogar an mehr als 60% der Messstellen - aber immer sehr weit unterhalb des ökotoxikologisch abgeleiteten UQN-V. Demnach sind durch die nachgewiesenen Konzentrationen von AMPA und Glyphosat nach jetzigem Kenntnisstand keine Effekte auf die aquatischen Lebensgemeinschaften zu erwarten. Vor dem Hintergrund der häufigen Überschreitung des IAWR-Leitwertes von 0,1 µg/l für Glyphosat ist insbesondere in Gebieten, in denen Uferfiltrat für die Trinkwassergewinnung verwendet wird, verstärkt auf die Glyphosatkonzentration im Rohwasser zu achten. Bei Bedarf sind ggf. entsprechende Aufbereitungsschritte bei der Trinkwasseraufbereitung zu implementieren und/ oder Minderungsmaßnahmen bzgl. des Eintrages in die Oberflächengewässer zu veranlassen.

Grundwasser

Glyphosat und AMPA sind beide im Grundwasser, meist in Konzentrationen unterhalb von 0,1 µg/l, nachgewiesen worden. Die Zahl der positiven Befunde ist aber relativ gering. Inwieweit die AMPA Befunde tatsächlich auf den Glyphosat-Einsatz zurückgehen, ist nicht bekannt. Befunde oberhalb des von der LAWA empfohlenen Wertes von 1 µg/l für AMPA waren nur an drei Messstellen bundesweit feststellbar.

4.4.1.6 Literatur

- BUNDESAMT FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ UND LEBENSMITTELSICHERHEIT (BVL 2010): Berichte zu Pflanzenschutzmitteln 2009, Wirkstoffe in Pflanzenschutzmitteln, Zulassungshistorie und Regelungen der Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung. ISBN 978-3-0346-0028-0, Springer Basel AG, 2010.
<http://www.bvl.bund.de>
- BUNDESAMT FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ UND LEBENSMITTELSICHERHEIT (BVL 2014a): Absatz an Pflanzenschutzmitteln in der Bundesrepublik Deutschland, Ergebnisse der Meldungen gemäß § 64 Pflanzenschutzgesetz für das Jahr 2013 – 17 S.
<http://www.bvl.bund.de>,
- BUNDESAMT FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ UND LEBENSMITTELSICHERHEIT (BVL 2014b): „Neue Anwendungsbestimmungen für Pflanzenschutzmittel mit dem Wirkstoff Glyphosat“, Fachmeldung des BVL
<http://www.bvl.bund.de>
- Deutscher Bundestag (2011): Antwort der Bundesregierung auf die Kleine Anfrage der Abgeordneten Harald Ebner, Cornelia Behm, Hans-Josef Fell, weiterer Abgeordneter und der Fraktion BÜNDNIS 90/DIE GRÜNEN. Risikobewertung und Zulassung des Herbizid-Wirkstoffs Glyphosat. Drucksache 17/6858.
- Deutscher Bundestag (2015): Antwort der Bundesregierung auf die Kleine Anfrage der Abgeordneten Harald Ebner, Nicole Maisch, Friedrich Ostendorff, weiterer Abgeordneter und der Fraktion BÜNDNIS 90/DIE GRÜNEN. Konsequenzen aus der Einstufung von Glyphosat als wahrscheinlich krebserregend durch die Krebsforschungsagentur der Weltgesundheitsorganisation und Deutschlands Rolle im laufenden Wiederzulassungsverfahren der Europäischen Union. Drucksache 18/5347.
- European Commission (2008): (EG) Nr. 1272/2008, genannt CLP-Verordnung (**C**lassification, **L**abelling and **P**ackaging)
- European Commission (EC)(2010a):Glyphosate. Draft EQS Dossier 6.4.2010.
- European Commission (EC)(2010b): Aminomethylphosphonic acid (AMPA). Draft EQS Dossier 19.3.2010.
- IARC (2015): Glyphosate. Monographie.
<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol112/mono112-02.pdf>
- Gaupp-Bergenhäuser M., Hofer M., Rewald B., Zaller J.G. (2015): „Glyphosate-based herbicides reduce the activity and reproduction of earthworms and lead to increased soil nutrient concentrations“. Scientific Reports 5. In www.nature.com/scientificreports
- IAWR, IAWD, AWE, AWWR, RIWA (2013): Europäisches Fließgewässermemorandum zur qualitativen Sicherung der Trinkwassergewinnung.
http://www.iawr.org/docs/publikation_sonstige/efg-memorandum_2013.pdf
- Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR) (2015): Rheinmessprogramm Chemie 2015 - 2020, Nr. 222, www.iksr.org.
- LANUV (2013): Belastungsentwicklung von Oberflächengewässern und Grundwasser in NRW mit Glyphosat und AMPA. LANUV-Fachbericht 46
- Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht (LUWG) Rheinland-Pfalz (2012): Pflanzenschutzmittel- und Arzneimittelwirkstoffe in rheinlandpfälzischen Fließgewässern 2010. Summarische Betrachtung der Wirkstoffgruppen. Kurzbericht.
- Wicke, D.; Matzinger, A. & Rouault, P. (2015): Relevanz organischer Spurenstoffe im Regenwasserabfluss Berlins – Abschlussbericht Projekt OgRe. Kompetenzzentrum Wasser Berlin.

4.4.2 Flufenacet, Nicosulfuron und Sulcotrion (weitere Herbizide)

4.4.2.1 Einsatzspektrum

Flufenacet

Flufenacet, ein weitverbreitetes Anilid-Herbizid aus der Stoffgruppe der Oxyacetamide und Thiadiazole, ist seit 01.01.2004 in den Anhang I der Pflanzenschutzmittel Richtlinie aufgenommen (91/414/EWG) und wird als Wirkstoff in mehreren Pflanzenschutzmitteln verwendet. In Deutschland sind flufenacethaltige Mittel seit 1998 zugelassen (BVL 2010). Der Inlandsabsatz 2013 lag in der Mengenkategorie 250 – 1000 t (BVL 2014). In Deutschland zugelassen sind aktuell neun Pflanzenschutzmittel, die Flufenacet mit ein bis zwei weiteren herbiziden Wirkstoffen kombinieren. Ein Präparat enthält nur diesen Wirkstoff (BVL Stand 10. Juli 2015). Einsatzgebiete sind der Ackerbau, zum Teil auch der Gemüse- und Obstbau. Im Ackerbau werden flufenacethaltige Mittel u.a. im Vor- und Nachauflauf bei Wintergetreide eingesetzt (BVL Stand 10. Juli 2015, <http://www.proplanta.de/> Stand 17. Juli 2015).

Nicosulfuron

Nicosulfuron ist ein Herbizid aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe und seit 01.01.2009 im Anhang I der Pflanzenschutzmittel-Richtlinie 91/414/EWG aufgeführt. In Deutschland sind Herbizide mit dem Wirkstoff Nicosulfuron seit 1998 zugelassen (BVL 2010). Der Inlandsabsatz 2013 lag in der Mengenkategorie 25 – 100 t (BVL 2014). Das BVL listet aktuell 20 Pflanzenschutzmittel mit Nicosulfuron auf, fünf davon enthalten weitere herbizide Wirkstoffe (BVL Stand 10. Juli 2015). Nicosulfuronhaltige Mittel sind in Deutschland nur für den Maisanbau zugelassen, wo sie nach dem Auflaufen im späten Frühjahr eingesetzt werden (BVL Stand 10. Juli 2015. <http://www.proplanta.de/> Stand 17. Juli 2015).

Sulcotrion

Sulcotrion ist ein Herbizid aus der Gruppe der Triketone und seit 01.09.2009 im Anhang I der Pflanzenschutzmittel-Richtlinie 91/414/EWG aufgeführt. In Deutschland sind Herbizide mit dem Wirkstoff Sulcotrion seit 1996 zugelassen (BVL 2010). Der Inlandsabsatz 2013 lag in der Mengenkategorie 10 – 25 t (BVL 2014). Das BVL listet aktuell zwei Pflanzenschutzmittel mit Sulcotrion auf, die überwiegend im Maisanbau nach dem Auflaufen im späten Frühjahr eingesetzt werden (BVL Stand 10. Juli 2015. <http://www.proplanta.de/> Stand 17. Juli 2015).

4.4.2.2 Stoffbeschreibung inkl. Relevanzkriterien

Flufenacet

Flufenacet ist relativ gering Wasser löslich und hat mäßiges Potential zur Adsorption an Schwebstoffe und Sediment. Flufenacet ist beständig gegenüber Hydrolyse und wird im Wasser durch Photolyse mit einer Halbwertszeit (DT50) von mehr als 30 Tagen langsam abgebaut. Die Halbwertszeit (DT50) für den biologischen Abbau von Flufenacet im Wasser liegt bei acht bis 62 Tagen, im Sediment beträgt sie zwischen 19 und 85 Tagen. Mit diesen Abbauraten erfüllt die Substanz die Persistenzkriterien für Wasser der Europäischen Chemikalienagentur (ECHA 2008). Mit einem Biokonzentrationsfaktor (BCF) von 89 (geometrischer Mittelwert) besitzt Flufenacet ein geringes Bioakkumulationspotenzial (UBA 2015). Als Herbizid mit diesen Eigenschaften ist Flufenacet potenziell für aquatische Organismen relevant. Bei ökotoxikologischen Untersuchungen waren Algen und Makrophyten als empfindlichste taxonomische Gruppen Basis für den UQN-Vorschlag des UBA (2015).

Tabelle 4-6: Übersicht über im Text verwendete Relevanzkriterien für Flufenacet

Relevanzkriterium	µg/l	Erläuterung
UQN-Vorschläge	JD-UQN 0,04 ZHK-UQN 0,2	UBA 2015
Leitwerte europäischen Trinkwasserversorger	0,1	IAWR 2013
GOW	-	
Grundwasserschwel- werte gemäß GrwV	0,1	GrwV 2010
GFS	-	

Nicosulfuron

Nicosulfuron ist gering bis mäßig mobil in Böden mit neutralem pH-Wert. Mobiler ist es in alkalischen Böden und in Böden mit niedrigen Gehalten an organischer Substanz (HSDB, 2007; EFSA, 2007). Die Halbwertszeit für biologischen Abbau im Boden liegt zwischen 7 und 46,3 Tagen. Dies zeigt, dass ein Eintrag von Nicosulfuron in den aquatischen Bereich bzw. das Grundwasser durch Auswaschung aus Böden möglich ist. In Gewässern wird es durch Hydrolyse abgebaut. Die Halbwertszeit (DT50) beträgt 15 Tage bei pH 5. Sie ist bei höheren pH-Werten höher – kann bis zu 50 Tagen betragen. Aufgrund des niedrigen Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log K_{ow} = 0,61$) ist keine Bioakkumulation von Nicosulfuron im Nahrungsnetz zu erwarten. Die empfindlichsten Gewässerorganismen sind Wasserpflanzen (UBA 2015).

Tabelle 4-7: Übersicht über im Text verwendete Relevanzkriterien für Nicosulfuron

Relevanzkriterium	µg/l	Erläuterung
UQN-Vorschläge	JD-UQN 0,009 ZHK-UQN 0,09	Entwurf OGewV 2015 UBA 2015
Leitwerte europäischen Trinkwasserversorger	0,1	IAWR 2013
GOW	-	
Grundwasserschwel- werte gemäß GrwV	0,1	GrwV 2010
GFS	-	

Sulcotrion

Untersuchungen zur biologischen Abbaubarkeit von Sulcotrion im Boden weisen auf einen schnellen Abbau hin. Die Adsorption an organischem Kohlenstoff ist gering (K_{oc} zwischen 17 und 58 l/kg), weshalb die Substanz im Boden mobil und in Gewässern wenig an Sediment und Schwebpartikel gebunden ist. Die Wasserlöslichkeit von Sulcotrion ist pH-Wert abhängig und steigt im alkalischen Milieu an. Die Substanz erwies sich als hydrolytisch stabil bei Halbwertszeiten (DT 50) im Wasser von 9,5 Tagen und im Wasser/Sediment System von 63,9 Tagen (UBA 2015). Aufgrund des Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten $\log K_{ow} < 3$ (ECHA 2011) ist keine Anreicherung von Sulcotrion im Nahrungsnetz zu erwarten (UBA 2015). Als Hauptmetabolit im Wasser und Boden wurde 2-Chlor-4-(methylsulfonyl)-benzoesäure (CMBA) identifiziert. „CMBA ist jedoch nicht herbizid wirksam im Sinn der Muttersubstanz und toxikologisch und insoweit ökotoxikologisch nicht relevant“ (BVL 2012). Die empfindlichsten Gewässerorganismen sind Wasserpflanzen.

Tabelle 4-8: Übersicht über im Text verwendete Relevanzkriterien für Sulcotrion

Relevanzkriterium	µg/l	Erläuterung
UQN-Vorschläge	JD-UQN 0,1 ZHK-UQN 5,0	UBA 2015 Entwurf OGewV
Leitwerte europäischen Trinkwasserversorger	0,1	IAWR 2013
GOW	-	
Grundwasserschwel- werte gemäß GrwV	0,1	GrwV 2010
GFS	-	

4.4.2.3 Vorkommen in Oberflächenwässern

Flufenacet

Nach einer Abfrage bei den Bundesländern (Stand: 06.07.2015) wurden für den Zeitraum 2009 bis 2013 Daten über Flufenacet von 1160 Messstellen von den Ländern und der BfG gemeldet (siehe Tabelle 4-9). Davon überschritten 81 (~7%) den Vorschlag der JD-UQN, an weiteren 415 Messstellen (~36%) lagen die Jahres-Mittelwerte zwischen 0,02 und 0,04 µg/l, also über der Hälfte des UQN-Vorschlags. An 65 Messstellen (~6%) wurde der ZHK-V überschritten. 47 Messstellen wiesen Konzentrationen > 0,1 µg/l auf, wobei das Maximum 2,2 µg/l betrug (Honigau, SH). Flufenacet wurde nicht nur in kleinen Fließgewässern sondern u.a. auch im Neckar, in der Mosel, in der Saar, in der Sauer und in der Nidda nachgewiesen. Dabei scheinen die Konzentrationen in kleinen Gewässern meist höher zu sein als in großen Flüssen. Dies ist aufgrund der diskontinuierlichen Einträge überwiegend aus der landwirtschaftlichen Nutzung auch so zu erwarten (vgl. Wittmer, I.et.al. 2014b). Auch die Studie zur möglichst vollständigen Erfassung der PSM-Wirkstoffe von fünf mittelgroßen Fließgewässern in der Schweiz (Wittmer et al. 2014a) legt nahe, dass Flufenacet regelmäßig in Oberflächenwässern vorkommt.

Tabelle 4-9: Übersicht über die Ergebnisse einer Abfrage zu Monitoringdaten 2009 – 2013 bei den Bundesländern über den LAWA EK Stoffe

Substanz	JD-UQN- (V)	ZHK- UQN-(V)	Zahl untersuch- ter Messstellen gemäß Abfrage	Zahl Mess- stellen mit Werten > JD-UQN- (V)	Zahl der Messstellen mit Werten > ZHK-UQN-V	Zahl der Messstellen mit Werten > 0,1 µg/l
Flufenacet	0,04 µg/l	0,2 µg/l	1160	97	55	110

Nicosulfuron

Die o.g. Abfrage zeigt die Relevanz dieses Stoffes für die Oberflächengewässer. Für den Zeitraum 2009 bis 2013 wurden Daten von 654 Messstellen von den Bundesländern gemeldet. Davon überschritten 91 (~14%) den Vorschlag der JD-UQN, an weiteren 475 Messstellen (~73%) lagen die Jahres-Mittelwerte über der halben UQN. Der Vergleich mit dem JD-UQN-Vorschlag ist nur einschränkt möglich, da die Bestimmungsgrenze teilweise größer ist als die Qualitätsnorm. An 43 Entnahmestellen (~7%) wurde der ZHK-Vorschlag überschritten. Zwölf Messstellen wiesen Konzentrationen > 0,1 µg/l auf, das Maximum betrug 1,0 µg/l (Lutter, NRW) bzw. 0,97 µg/l (Helme, TH). In der orientierenden Untersuchung des NLWKN (2014) über 226 PSM-Wirkstoffe und –Metabolite wurde als Maximalkonzentrationen 0,3 µg/l gefunden. Nicosulfuron wurde auch in mittelgroßen und großen Fließgewässern nachgewiesen, z.B. Bibert (Franken), Helme, Nahe, Lahn, Mosel, Sauer, Saar. Wittmer et al. (2014a) berichten, dass Nicosulfuron in 38% der Proben aus fünf Schweizer Fließgewässern nachgewiesen werden konnte.

Nicosulfuron wird verstärkt in seiner Hauptanwendungszeit im Maisanbau gefunden. In dem Projekt „Wasserwirtschaftliche Auswirkungen des Maisanbaus“ wurden seit Frühjahr 2013 in Bayern detaillierte Pflanzenschutzmittelanalysen in Grund- und Oberflächengewässern in

Regionen mit einer hohen Biogasanlagendichte und hohen Maisanteilen durchgeführt. Nicosulfuron konnte dort in fünf von acht untersuchten Fließgewässern zur Hauptanwendungszeit nachgewiesen werden. Zu den anderen Zeitpunkten war es nicht detektierbar und trat in drei Fließgewässern nicht auf (Bayer 2015). Die rheinland-pfälzischen Untersuchungen bestätigen die Häufung hoher Nicosulfuron-Gehalte in den Monaten Mai, Juni und Juli. Vereinzelt wurde der Stoff auch in den Monaten August bis Dezember mit Werten oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden.

Tabelle 4-10: Übersicht über die Ergebnisse einer Abfrage zu Monitoringdaten 2009 – 2013 bei den Bundesländern über den LAWA EK Stoffe

Substanz	JD-UQN-(V)	ZHK-UQN-(V)	Zahl untersuchter Messstellen gemäß Abfrage	Zahl Messstellen mit Werten > JD-UQN-(V)	Zahl der Messstellen mit Werten > ZHK-UQN-V	Zahl der Messstellen mit Werten > 0,1 µg/l
Nicosulfuron	0,009 µg/l	0,09 µg/l	653	91	43	12

Sulcotrion

Von 601 Messstellen mit Analysenwerten von Sulcotrion, die im Rahmen der Datenabfrage (Stand: 06.07.2015) gemeldet wurden, war der JD-UQN-Vorschlag von 0,1 µg/l an zwei Messstellen überschritten. An einer weiteren Messstelle lag der Jahresmittelwert zwischen 0,05 µg/l (1/2 JD-UQN) und 0,1 µg/l. An mehr als 99% der Messstellen unterschritten die Jahresmittelwerte den halben JD-UQN-Vorschlag. Die gemeldete Höchstkonzentration von 0,43 µg/l wurde in zwei Gewässern beobachtet (Flutgraben und Waldbach, beide NRW). Sulcotrion wurde in allen fünf Fließgewässern in der Schweiz nachgewiesen, die in der Studie zur möglichst vollständigen Erfassung der PSM-Wirkstoffe untersucht wurden (Wittmer et al. 2014a).

Tabelle 4-11: Übersicht über die Ergebnisse einer Abfrage zu Monitoringdaten 2009 – 2013 bei den Bundesländern über den LAWA EK Stoffe

Substanz	JD-UQN-(V)	ZHK-UQN-(V)	Zahl untersuchter Messstellen gemäß Abfrage	Zahl Messstellen mit Werten > JD-UQN-(V)	Zahl der Messstellen mit Werten > ZHK-UQN-V	Zahl der Messstellen mit Werten > 0,1 µg/l
Sulcotrion	0,1 µg/l	5,0 µg/l	601	2	0	2

4.4.2.4 Vorkommen in Grundwässern

Flufenacet

Analysen des Grundwassers auf Flufenacet wurden in einigen Ländern durchgeführt. Die Konzentrationen des Wirkstoffes und seines Metaboliten Flufenacet-Sulfonsäure lagen meist unter der Bestimmungsgrenze (vgl. BMLFUW 2011)

Im Zeitraum von 2009 bis 2012 haben zehn Bundesländer Grundwasseruntersuchungen auf Flufenacet vorgenommen. Von den insgesamt 3.096 untersuchten Messstellen wurde der Wirkstoff an 32 Messstellen nachgewiesen. An allen 32 Messstellen lag die Konzentration im Bereich größer Bestimmungsgrenze bis 0,05 µg/l.

Nicosulfuron

Nicosulfuron wurde im Zeitraum 2009 bis 2012 von acht Bundesländern an insgesamt 1.831 Messstellen untersucht. An zwölf Messstellen wurde Nicosulfuron im Grundwasser nachgewiesen. An elf Messstellen lag die Konzentration im Bereich >BG bis 0,05 µg/l. An einer Messstelle überschritt der Nicosulfurongehalt den Grundwasserswellenwert von 0,1 µg/l.

Nicosulfuron liegt auf Rang 56 der am häufigsten im Grundwasser nachgewiesenen Wirkstoffe und Metaboliten.

In dem Projekt Wasserwirtschaftliche Auswirkungen des Maisanbaus“ konnte Nicosulfuron an keiner der 18 risikobasiert ausgewählten Grundwasserprobestellen sowie der vier Karstquellen nachgewiesen werden. Lysimeterversuche zeigten jedoch, dass eine Verlagerung von Nicosulfuron aus dem Boden ins Grundwasser stattfindet (Bayer 2015).

Sulcotrion

Sulcotrion wurde im Zeitraum 2009 bis 2012 von sechs Bundesländern an insgesamt 1.640 Messstellen untersucht. Nur an einer Messstelle wurde dieser Stoff gefunden. Der Sulcotriongehalt lag an dieser Messstelle zwischen 0,1 und 1 µg/l.

In der Rangfolge der am häufigsten im Grundwasser gefundenen Pflanzenschutzmittel und Metabolite liegt Sulcotrion auf Platz 73.

4.4.2.5 Fazit

Flufenacet

Flufenacet ist ein weitverbreitetes Herbizid, das auf Grund seiner vergleichsweise hohen Stabilität in Oberflächengewässern mit entsprechender landwirtschaftlicher Flächennutzung im Einzugsgebiet zu erwarten ist. Bei mehr als 40% der Messstellen aus der Datenabfrage der Bundesländer wurden Jahresmittelwerte größer als der halbe JD-UQN-Vorschlag festgestellt. Dies und eine Überschreitung des ZHK-UQN-Vorschlages an sechs Prozent der Messstellen unterstreicht die Relevanz dieses Stoffes für Oberflächengewässer.

Demgegenüber liegt Flufenacet in Bezug auf das Grundwasser in der Rangfolge der am häufigsten gefundenen Wirkstoffe und Metaboliten lediglich auf Platz 90.

Nicosulfuron

Nicosulfuron ist ein Maisherbizid, dessen Auftreten in Oberflächengewässern mit entsprechender landwirtschaftlicher Flächennutzung zu erwarten ist. Der JD-UQN-Vorschlag für Nicosulfuron beträgt 0,009 µg/l. Mehr als 85% der Messstellen aus der Datenabfrage der Bundesländer wiesen Jahresmittelwerte größer als der halbe JD-UQN-Vorschlag auf. Dies und eine Überschreitung des ZHK-UQN-Vorschlages an sieben Prozent der gemeldeten Messstellen unterstreicht die Relevanz dieses Stoffes für Oberflächengewässer. Allerdings ist die Bestimmungsgrenze teilweise höher als der JD-UQN-Vorschlag, so dass hier der Vergleich mit Unsicherheiten behaftet ist.

Demgegenüber liegt für Nicosulfuron in Bezug auf das Grundwasser nur an sehr wenigen Messstellen ein positiver Befund vor.

Sulcotrion

Sulcotrion ist ein Maisherbizid, dessen Auftreten in Oberflächengewässern mit entsprechender landwirtschaftlicher Flächennutzung erwartet werden kann. Es liegen einige Überschreitungen der JD-UQN vor. Eine weitere Beobachtung dieses Wirkstoffes wird empfohlen.

Im Grundwasser wird Sulcotrion dagegen bisher so gut wie nicht nachgewiesen.

4.4.2.6 4Literatur

Bayer, Anne (2015): Nicosulfuron im Maisprojekt Bayern -Kurzbericht. Pers. Mitteilung Dr. Manfred Sengl, Bayerisches Landesamt für Umwelt.

BfR - Bundesinstitut für Risikobewertung (2013): Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe: ADI-Werte und gesundheitliche Trinkwasser-Leitwerte Aktualisierte Information Nr. 030/2013 des BfR vom 3. Dezember 2013.

- BMLFUW - Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft und Umweltbundesamt. Hrsg. (2011): GZÜV-SONDERMESSPROGRAMM PESTIZIDE UND METABOLITEN 2010. Endbericht und Anhang. Wien.
- BVL - Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (2010): Berichte zu Pflanzenschutzmitteln 2009. Wirkstoffe in Pflanzenschutzmitteln. Zulassungshistorie und Regelungen der Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung.
- BVL - Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (2012): PSM-Zulassungsbericht MAC 93200H, 006952-00/00, Wirkstoff Sulcotrion.
- BVL - Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (2014): Absatz an Pflanzenschutzmitteln in der Bundesrepublik Deutschland. Ergebnisse der Meldungen gemäß § 64 Pflanzenschutzgesetz für das Jahr 2013.
- BVL - Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (2015): Online-Datenbank für zugelassene Pflanzenschutzmittel. Stand 10. Juli 2015. http://www.bvl.bund.de/DE/04_Pflanzenschutzmittel/01_Aufgaben/02_ZulassungPSM/01_ZugelPSM/01_OnlineDatenbank/psm_onlineDB_node.html
- ECHA - European Chemicals Agency (2008):. Guidance on information requirements and chemical safety assessment. Chapter R.11: PBT Assessment. ECHA-12-G-24-EN.
- ECHA - European Chemicals Agency (2011): Background document to the Opinion proposing harmonised classification and labelling at Community level of Sulcotrione. ECHA/RAC/CLH-O-0000002100-96-01/A1. EC number: N/A. CAS number: 99105-77-8. Adopted 27 October 2011.
- EFSA - European Food Safety Authority(2007): Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance nicosulfuron. 120: 1-91.
- GrwV (2010): Verordnung zum Schutz des Grundwassers (Grundwasserverordnung – GrwV). Bundesgesetzblatt Jahrgang 2010 Teil I, Nr. 56, S. 1513 – 1529. Ausgegeben zu Bonn am 20. November 2010. www.bundesgesetzblatt.de
- HSDB - Hazardous Substances Database (2007): TOXNET Toxicology Data Network, U.S. National Library of Medicine: <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search>. Last complete update of nicosulfuron on 06.01.2012.
- IAWR, IAWD, AWE, AWWR, RIWA (2013): Europäisches Fließgewässermemorandum zur qualitativen Sicherung der Trinkwassergewinnung. http://www.iawr.org/docs/publikation_sonstige/efg-memorandum_2013.pdf
- NLWKN - Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (2014): Orientierende Untersuchungen niedersächsischer Oberflächengewässer auf aktuell in Deutschland zugelassener Pflanzenschutzmittel und auf Stoffe der sog. Metaboliten-Liste.
- OGewV (2011): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV). Bundesgesetzblatt Jahrgang 2011 Teil I, Nr. 37, S. 1429 – 1469. Ausgegeben zu Bonn am 25. Juli 2011. www.bundesgesetzblatt.de
- OGewV (2015): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV), Entwurf Stand 29. April 2015.
- Proplanta (2015): <http://www.proplanta.de/Pflanzenschutzmittel>. Stand 17.Juli 2015
- UBA (2015): Revision der Umweltqualitätsnormen der Bundes-Oberflächengewässerverordnung nach Ende der Übergangsfrist für Richtlinie 2006/11/EG und Fortschreibung der europäischen Umweltqualitätsziele für prioritäre Stoffe. UBA-Texte 47/2015.
- Wittmer, I., Moschet, C., Simovic, J., Singer, H., Stamm, C., Hollender, J., Junghans, M., Leu, C. (2014a): Über 100 Pestizide in Fließgewässern. Programm Nawa spez zeigt die hohe Pestizid-Belastung der schweizer Fließgewässer auf. AQUA & GAS No. 3, S. 32 – 43.
- Wittmer, I., M. Junghans, H. Singer und C. Stamm (2014b), „ Mikroverunreinigungen – Beurteilungskonzept für organische Spurenstoffe aus diffusen Einträgen“. Studie im Auftrag des BAFU. Eawag, Dübendorf.

4.4.3 Fenpropimorph und Tebuconazol (Fungizide)

Fungizide sind chemische oder biologische Wirkstoffe, mit denen Pilze oder ihre Sporen abgetötet werden oder die das Wachstum für die Zeit ihrer Wirksamkeit verhindern. Sie finden in der Landwirtschaft, vor allem im Obst-, Hopfen- und Weinbau sowie in Weizen- und Kartoffelkulturen Anwendung. Der Absatz von Fungiziden betrug im Zeitraum 2009 bis 2012 zwischen 10.922 und 9.066 t (BMEL 2013).

Es gibt verschiedene Wirkstoffgruppen der Fungizide. Aus zwei Wirkstoffgruppen, den Morpholinen und den Triazolen, wurden für die folgende Betrachtung beispielhaft Fenpropimorph und Tebuconazol ausgewählt. Vom Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit ist im Bericht „Absatz an Pflanzenschutzmitteln in der Bundesrepublik Deutschland“, der aus den Ergebnissen der Meldungen gemäß § 64 Pflanzenschutzgesetz für das Jahr 2013 erstellt wurde, für Fenpropimorph und Tebuconazol jeweils ein Inlandabsatz in der Kategorie von 250 bis 1.000 t benannt.

4.4.3.1 Einsatzspektrum

Fenpropimorph

Fenpropimorph wird in der Landwirtschaft als Fungizid sowie als Biozid in der Produktart „Holzschutzmittel“ eingesetzt. In der Landwirtschaft dient es beispielsweise der Bekämpfung von Ephemememehltau (*Erysiphe graminis*) bei Weizen, Gerste und Roggen aber auch von Braunrost (*Puccinia recondita*), Gelbrost (*Puccinia striiformis*) und Zwergrost (*Puccinia hordei*).

In der BRD und DDR wurde Fenpropimorph seit 1983 bzw. 1984 eingesetzt (BVL, 2009). In den Staaten der Europäischen Union ist der Wirkstoff Fenpropimorph seit Mai 2009 für Anwendungen als Fungizid bei Pflanzenschutzmitteln zulässig (EU Pesticides database). In Deutschland sind sieben Pflanzenschutzmittel mit diesem Wirkstoff zugelassen (BVL Datenbank PSM, Stand 08/2015). Keines dieser Mittel darf in Haus- und Kleingärten eingesetzt werden.

Tebuconazol

Der Wirkstoff Tebuconazol wird in der Landwirtschaft als Fungizid sowie in der Produktart „Holzschutzmittel“ und „Konservierungsmittel von Beschichtungen, Geweben und Mauerwerk“ als Biozid eingesetzt. Seine biozide Wirkung wird ebenfalls als Schutzmittel für Baumaterialien genutzt.

In der Europäischen Union ist der Wirkstoff Tebuconazol seit September 2009 für die Anwendungen als Fungizid in Pflanzenschutzmitteln zugelassen (EU Pesticides database). In der BRD und DDR wurde Tebuconazol seit 1989 bzw. 1990 eingesetzt (BVL 2009).

In Deutschland sind derzeit 39 Pflanzenschutzmittel mit diesem Wirkstoff zugelassen (BVL Datenbank PSM). Elf Mittel davon dürfen auch in Haus- und Kleingärten eingesetzt werden.

Tebuconazol wird im Acker-, Gemüse-, Zierpflanzen- und Obstbau, beispielsweise zur Bekämpfung des Ephememehltaus (*Erysiphe graminis*), des Braunrosts (*Puccinia recondita*), der Blattfleckenkrankheit (*Rhynchosporium secalis*), der Kohlschwärze (*Alternaria brassicae*) oder Pilzerkrankungen von Beerenobst, eingesetzt.

4.4.3.2 Stoffbeschreibung inkl. Relevanzkriterien

Fenpropimorph

Fenpropimorph (Cis-4-[3-(4-tert-butylphenyl)-2-methylpropyl]-2,6-dimethylmorpholin) ist ein Morpholinderivat. Es eine farb- und geruchlose Flüssigkeit die in Wasser praktisch unlöslich ist (GESTIS-Stoffdatenbank).

Fenpropimorph wird über die Blätter und Wurzeln der Pflanzen aufgenommen und wirkt als Inhibitor der Ergosterol-Biosynthese (UBA, Stoffdatenblatt).

Es ist stabil gegenüber Hydrolyse bei pH-Werten von 5, 7 und 9 und auch stabil gegenüber Licht. Im Boden erfolgt ein Abbau von Fenpropimorph durch Oxidation an der Tertiärbutyl-Gruppe und Öffnung des Dimethylmorpholin-Ringes. Die Halbwertszeit reicht von 15 Tagen in mäßig humus-lehmigen Sand bis 93 Tagen in sehr humus-lehmigen Sand (Tomlin, 1994; UBA-Datenblatt). Nach dem Wasserhaushaltsgesetz wird Fenpropimorph als stark wasser-gefährdend (WGK 3) eingestuft (UBA, 2014, Stoffdatenblatt).

Fenpropimorph ist zur Aufnahme als flussgebietspezifischer Schadstoff zur Beurteilung des ökologischen Zustands/Potenzials im Rahmen der Novellierung der Oberflächengewässerverordnung vorgesehen. Die Umweltqualitätsnorm für den Jahresdurchschnitt in oberirdischen Gewässern soll 0,02 µg/l, in Übergangs- und Küstengewässern 0,002 µg/l betragen. Die zulässige Jahreshöchstkonzentration soll für alle oberirdischen Gewässer bei 20 µg/l liegen.

Tabelle 4-12: Übersicht über im Text verwendete Relevanzkriterien für Fenpropimorph

Relevanzkriterium	µg/l	Erläuterung
UQN, Aquatische Lebensgemeinschaften (Binnenoberflächengewässer)	JD-UQN: 0,02 ZHK-UQN: 20	UBA 2015 Entwurf OGewV
Leitwerte europäischen Trinkwasserversorger	0,1	IAWR 2013
GOW		
Grundwasserschwellewerte gemäß GrwV	0,1	GrwV 2010
GFS	-	

Tebuconazol

Tebuconazol, (RS)-1-p-chlorophenyl-4,4-dimethyl-3-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)pentan-3-ol, ist eine chemische Verbindung aus der Gruppe der Triazole. Es ist ein farb- und geruchlos Feststoff der in Wasser praktisch unlöslich ist (GESTIS-Stoffdatenbank). Es existieren zwei Enantiomere (R- und S-) von Tebuconazol, die zu gleichen Teilen im technischen Gemisch vorliegen. Tebuconazol besitzt ein relativ breites Wirkungsspektrum. Es ist in aquatischen Ökosystemen persistent und toxisch für aquatische Organismen. Darüber hinaus steht es im Verdacht, kanzerogen und endokrin wirksam zu sein (Umweltprobenbank, Steckbrief).

Tebuconazol ist in den „Informationen zu Stoffen mit wahrscheinlicher Relevanz für Oberflächengewässer“ des Umweltbundesamtes vom Mai 2014 verzeichnet, da es auf der Basis der vorliegenden Daten zum Inlandsabsatz, aber auch zur Ökotoxizität sowie durch erste Messungen an den LAWA-Messstellen als relevant eingeschätzt wird. Es liegt ein sogenannter „RAC-Wert“ (Regulatory Acceptable Concentration: Quotient aus entscheidungsrelevantem Endpunkt und zugehörigem Sicherheitsfaktor) von 0,578 µg/l vor. Der RAC-Wert wird im Bereich der Pflanzenschutzmittelzulassung analog zum Begriff PNEC verwendet. Der Unterschied zum PNEC liegt im Schutzniveau, da im Pflanzenschutzrecht nicht von "keinem Effekt", sondern "akzeptablen Effekten" ausgegangen wird.

Tabelle 4-13: Übersicht über im Text verwendete Relevanzkriterien für Tebuconazol

Relevanzkriterium	µg/l	Erläuterung
UQN	JD-UQN: 1 ZHK-UQN: 1,4	etox-Datenbank
Leitwerte europäischen Trinkwasserversorger	0,1	IAWR 2013
GOW		
Grundwasserschwellewerte gemäß GrwV	0,1	GrwV 2010
GFS	-	

4.4.3.3 Vorkommen in Oberflächenwässern

Fenpropimorph

Die Untersuchung zur Belastung der Oberflächengewässer mit Fenpropimorph erfolgte bereits in vielen Bundesländern, ist jedoch noch nicht flächendeckend abgeschlossen. Die Spanne der Bestimmungsgrenze lag im Betrachtungszeitraum 2009 bis 2013 zwischen 0,001 und 0,06 µg/l und ist damit teilweise nicht ausreichend, um die Belastungssituation im Vergleich zur JD-UQN bewerten zu können.

Die Werte lagen an 296 der 467 untersuchten Messstellen unter 0,01 µg/l, d.h. der halben JD-UQN bzw. unter der jeweiligen Bestimmungsgrenze. An sechs Stellen wurden Konzentrationen über 0,02 µg/l (JD-UQN) gemessen und an sieben Stellen wurden Überschreitungen einer Konzentration von 0,1 µg/l festgestellt. Die höchste gemessene Konzentration betrug 0,45 µg/l. Damit wurde die ZHK-UQN von 20 µg/l nicht überschritten.

Tebuconazol

Tebuconazol wurde an 1.427 Stellen im Bundesgebiet gemessen. Die Bestimmungsgrenzen im Untersuchungszeitraum 2009-2013 lagen zwischen 0,005 und 0,1 µg/l (siehe Tabelle 4-14).

An den meisten Messstellen wurden Werte kleiner 0,5 µg/l gemessen. Nur an drei Stellen wurden Konzentrationen über der ZHK von 1,4 µg/l gemessen. Der maximal gemessene Wert betrug 14 µg/l. In anderen Gebieten lagen die Höchstwerte unter 2 µg/l. Im Regenabfluss von Berlin wurden im Rahmen von umfassenden Messungen für Tebuconazol mittlere Konzentrationen von 0,02 µg/l und Maximalkonzentrationen von 0,09 µg/l gemessen (Wicke et al. 2015).

Tabelle 4-14: Übersicht über die Ergebnisse einer Abfrage zu Monitoringdaten 2009 – 2013 bei den Bundesländern über den EK Stoffe bzgl. Fenpropimorph und Tebuconazol in Oberflächenwässern

Substanz	JD-UQN-V	ZHK-UQN-V	Zahl untersuchter Messstellen gemäß Abfrage	Zahl Messstellen mit Werten > JD-UQN-V	Zahl der Messstellen mit Werten > ZHK-UQN-V	Zahl der Messstellen mit Werten > 0,1 µg/l
Fenpropimorph	0,02 µg/l	20 µg/l	467	7	0	7
Tebuconazol	1 µg/l	1,4 µg/l	1427	2	3	80

4.4.3.4 Vorkommen im Grundwasser

Der Wirkstoff Fenpropimorph wurde im Zeitraum von 2008 bis 2012 von neun Bundesländern im Grundwasser untersucht. Untersucht wurden in diesem Zeitraum insgesamt 1801 Messstellen. An keiner Messstelle wurde Fenpropimorph im Grundwasser gefunden.

Der Wirkstoff Tebuconazol wurde im Zeitraum von 2008 bis 2012 von zehn Bundesländern im Grundwasser untersucht. Untersucht wurden in diesem Zeitraum insgesamt 3672 Messstellen. An insgesamt fünf Messstellen wurde Tebuconazol im Grundwasser gefunden, an einer Messstelle überschritt die Konzentration des Stoffes den Schwellenwert der Grundwasserverordnung von 0,1 µg/l. Damit liegt Tebuconazol im Zeitraum 2008 bis 2012 auf Rang 59 der relativen Fundhäufigkeit.

4.4.3.5 Fazit

Auch für Fungizide, die in geringeren Tonnagen als Herbizide hergestellt und nicht flächendeckend eingesetzt werden, sind Befunde in Gewässern zu verzeichnen. Obwohl die Untersuchungen noch nicht flächendeckend erfolgen, liegen vereinzelt Überschreitungen der Um-

weltqualitätsnormen vor. Der Konzentrationswert von 0,1 µg/l wird an 5% der Messstellen für Tebuconazol und 1,5% der Messstellen für Fenpropimorph überschritten.

Im Grundwasser werden die betrachteten Fungizide entweder nicht (Fenpropimorph) oder nur sehr vereinzelt (Tebuconazol) nachgewiesen.

4.4.3.6 Literatur

- BMEL, 2013: Statistisches Jahrbuch über Ernährung Landwirtschaft und Forsten der Bundesrepublik Deutschland, 2013, Herausgegeben vom Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz, Landwirtschaftsverlag GmbH Münster-Hiltrup
- Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL), 2009: Berichte zu Pflanzenschutzmittel 2009, Wirkstoffe in Pflanzenschutzmittel ; Zulassungshistorie und Regelungen der Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung
- Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) Datenbank Pflanzenschutzmittel, <https://apps2.bvl.bund.de/psm/jsp/index.jsp>
- EU Pesticides database, <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=activesubstance.selection&language=EN>
- GESTIS-Stoffdatenbank: [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/530304.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/530304.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0)
- IAWR, IAWD, AWE, AWWR, RIWA (2013): Europäisches Fließgewässermemorandum zur qualitativen Sicherung der Trinkwassergewinnung. http://www.iawr.org/docs/publikation_sonstige/efg-memorandum_2013.pdf
- LAWA (2015) - LÄNDERARBEITSGEMEINSCHAFT WASSER: Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit – Pflanzenschutzmittel, Berichtszeitraum 2009 bis 2012 (in Vorbereitung)
- Umweltbundesamt (UBA) (2008): Trinkwasserhygienische Bewertung stoffrechtlich nicht relevanter Metaboliten von Wirkstoffen aus Pflanzenschutzmitteln im Trinkwasser. Empfehlung des Umweltbundesamtes nach Anhörung der Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit beim Umweltbundesamt. <http://resources.metapress.com/pdf-preview.axd?code=21n1042mv8327820&size=largest> und Bundesgesundheitsbl-Gesundheitsforsch-Gesundheitsschutz 51:797-801 (2008)
- Umweltbundesamt (UBA), 2014: Maren Ahting, Silvia Berkner, Katrin Blondzik, Ina Ebert, Arne Hein, Anita Klein, Christina Pickl, Lars Tietjen, Lena Vierke, Informationen zu Stoffen mit wahrscheinlicher Relevanz für Oberflächengewässer (Stand: Mai 2014), (Umweltbundesamt)
- Umweltprobenbank, <http://www.umweltprobenbank.de/de/documents/profiles/analytes/21825>
- Umweltprobenbank, Steckbrief: <http://www.umweltprobenbank.de/de/documents/profiles/analytes/21825>
- Wicke, D.; Matzinger, A. & Rouault, P. (2015): Relevanz organischer Spurenstoffe im Regenwasserabfluss Berlins – Abschlussbericht Projekt OgRe. Kompetenzzentrum Wasser Berlin.

4.4.4 Neonikotinoide

4.4.4.1 Einsatzspektrum

Neonicotinoide gehören zur Stoffklasse der Insektizide und werden hauptsächlich zur Beizung von Saatgut und als Spritzmittel in der Landwirtschaft und als Biozide, z.B. als Stallinsektizide (Imidacloprid und Clothianidin, letzteres auch als Holzschutzmittel) eingesetzt. Der Wirkstoff Nitenpyram wird bei Katzen und Hunden zur Bekämpfung des Flohbefalls verwendet. Sie bewirken eine dauerhafte Störung des zentralen Nervensystems von saugenden und bestimmten beißenden Insekten, die zur Lähmung oder zum Tod dieser Insekten führen kann (Directorate General For Internal Policies 2012).

Seit dem Beginn der 1990er Jahre werden Neonicotinoide weltweit wegen ihrer systemischen Eigenschaften, der geringen Toxizität für Nicht-Zielorganismen und der relativ langen Wirkungsdauer flächendeckend in der Landwirtschaft verwendet und gehören zu den weltweit am häufigsten eingesetzten Insektiziden (Van Dijk et al. 2013).

In den Fokus der Öffentlichkeit gerieten die Neonicotinoide aufgrund des Verdachts einer hohen Toxizität für Honigbienen.

In Deutschland sind die Wirkstoffe Acetamiprid, Clothianidin, Imidacloprid, Thiacloprid und Thiamethoxam als Pflanzenschutzmittel zugelassen (BVL 2015). Die Gesamtmenge der 2013 im Inland abgegebenen Nicotinoide wird mit 200 t, die ins Ausland ausgeführte Menge mit 2.177 t angegeben. Die Einzelwirkstoffe sind folgenden Mengenklassen zugeordnet (BVL 2014):

- Thiacloprid 100 - 250 t
- Clothianidin und Imidacloprid 25 - 100 t
- Thiamethoxam 1,0 - 2,5 t
- Acetamiprid <1,0 t

Seit 1. Dezember 2013 sind Clothianidin, Imidacloprid und Thiamethoxam nur noch für gewerbliche Anwendungen und in bestimmten Kulturen für Saatgut-, Boden- und Blattbehandlungen gar nicht mehr bzw. nur nach der Blüte zulässig. Die Einschränkungen gelten für zunächst zwei Jahre, können aber auf Basis neuer wissenschaftlicher Erkenntnisse angepasst werden (European Commission, 2013).

Für den Wirkstoff Nitenpyram liegt in Deutschland keine gültige Zulassung vor.

Die Neonicotinoide gelangen lokal durch Abschwemmungen oder Direkteintrag bei Ausbringung sowie in Einzelfällen durch Abwassereinleitungen aus der Herstellung in die Gewässer (LANUV 2014).

4.4.4.2 Stoffbeschreibung und Relevanzkriterien

Die Wasserlöslichkeit von Imidacloprid beträgt 0,061g/l. Die Substanz ist schwer abbaubar. Es wurden Halbwertszeiten im Wasser (DT50) von 628 Tagen und im Sediment-Wasser System zwischen 40 und 1333 Tagen berichtet. Bei Freisetzung im Wasser wird eine geringe Bindung an Sediment und Schwebpartikel erwartet.

Imidacloprid ist mit einer Halbwertszeit von über einem Jahr hydrolytisch stabil. Eine Verflüchtigung von Imidacloprid ist wegen des niedrigen Dampfdrucks und der niedrigen Henry's Law Konstante nicht zu erwarten.

Durch die Verwendung als Insektizid ist der höchste Eintrag von Imidacloprid in Böden zu erwarten. Untersuchungen zur biologischen Abbaubarkeit im Boden unter Freilandbedingungen ergaben Halbwertszeiten (DT50) von 135 Tagen (geometrischer Mittel) und damit einen langsamen Abbau der Substanz im Boden. Der organische Kohlenstoff-Adsorptionskoeffizient Koc zwischen 109 und 411 l/kg deutet auf eine gemäßigte Mobilität

der Substanz im Boden hin. Die Verflüchtigung von feuchten Oberflächen wird als unwesentlich erachtet (EQS Data Sheet , January 2014).

Die anderen Neonicotinoide haben eine Wasserlöslichkeit von 0,185 – 4,2 g/l und zeigen mit $\log P_{ow}$ -Werten von -0,64 – 1,26 nur eine geringe Akkumulationsneigung.

Für Neonicotinoide liegen noch keine endgültigen ökotoxikologische Daten vor.

Die aktuellsten JD-UQN-Vorschläge der EU liegen für Imidacloprid bei 0,002 µg/l für Thiacloprid bei 0,00005 µg/L und für Thiamethoxam bei 0,00014 µg/L. Für Imidacloprid ist eine ZHK-UQN von 0,1 µg/l angegeben. Diese UQN werden derzeit auf EU-Ebene überarbeitet. Imidacloprid wurde mit den genannten UQN auch in die Anlage 6 des Entwurfes der neuen Oberflächengewässerverordnung (Entwurf Mai 2015) aufgenommen.

Diese äußerst niedrigen Konzentrationen können analytisch nur mit erheblichem Aufwand erreicht werden. Üblicherweise liegen die erreichten Bestimmungsgrenzen für Neonicotinoide deutlich höher im Bereich von 0,01-0,05 µg/l.

Während die Daten aus den Assessment Reports der EU nach Anhang I bzw. IA der Biozid-Richtlinie 98/8/EG aus den Jahren 2007-2011 zu PNEC-Werten von 0,05-0,174 µg/l führten (LfU 2014), wurden im ECHO-Bericht „Neonicotinoide“ (LANUV, 2014) auf Basis der ECOTOX-Datenbank der US-EPA und gemäß „The Pesticide Manual“ deutlich niedrigere ökotoxikologisch abgeleitete Orientierungswerte im Bereich 0,0024 – 0,44 µg/l genannt.

Für die Beobachtungsliste von Stoffen für eine unionsweite Überwachung wurden im Durchführungsbeschluss der Kommission vom 20.03.2015 fünf Neonicotinoide aufgenommen. Diese sollen mit einer höchstzulässigen Nachweisgrenze von 0,009 µg/l erfasst werden. Im Vorfeld war das von den einzelnen Stoffen ausgehende Risiko anhand der verfügbaren Informationen über ihre inhärente Gefährlichkeit und über die Exposition der Umwelt berechnet. Die Nachweisgrenze der jeweiligen Methode soll mindestens so niedrig sein wie die wahrscheinliche Nicht-Effekt-Konzentration jedes Stoffes (European Commission 2015).

Tabelle 4-15: Übersicht über im Text verwendete Relevanzkriterien für Neonicotinoide

Relevanzkriterium	µg/L	Erläuterung
UQN-V, Aquatische Lebensgemeinschaften (Binnenoberflächengewässer)	Imidacloprid (Anlage 6, Entwurf OGeV): JD-UQN 0,002 µg/l, ZHK-UQN 0,1 µg/l Thiacloprid: JD-UQN 0,00005 µg/l Thiamethoxam: JD-UQN 0,00014 µg/l	Derzeit Überarbeitung der UQN auf EU-Ebene
Leitwerte europäischen Trinkwasserversorger	0,1 (TrinkwV 2001)	IAWR 2013
GOW		
Grundwasserswellenwerte gemäß GrwV	0,1	GrwV 2010
GFS	-	

4.4.4.3 Vorkommen in Oberflächengewässern

Das am häufigsten nachgewiesene Neonicotinoid ist Imidacloprid, das bundesweit an 20% aller untersuchten 720 Messstellen in Konzentrationen über dem JD-UQN-Vorschlag gefunden wurde. Die ZHK-UQN-V war bei 3% aller untersuchten Messstellen überschritten. Deut-

lich seltener – an 3-5 % der Messstellen – waren Thiamethoxam und Thiacloprid über dem PNEC-Wert zu finden (siehe Tabelle 4-16).

Da die analytischen Bestimmungsgrenzen in allen Fällen über den UQN-Vorschlägen lagen, sind weitere Überschreitungen der UQN-V möglich. Als Maximalwerte wurden Konzentrationen im µg/l-Bereich erreicht. Da Neonicotinoide bei der Verwendung als Pflanzenschutzmittel in Oberflächengewässern über Verdriftung, run-off oder Drainagen nach Applikation eingetragen werden, sind stark schwankende Konzentrationen zu erwarten, so dass der Zeitpunkt der Probenahme eine entscheidende Rolle spielt.

Nitenpyram war in keiner untersuchten Probe nachweisbar. Acetamiprid und Clothianidin waren in der Länder-Abfrage nicht enthalten.

Imidacloprid im Abwasser wurde vom LANUV von 1998 – 2014 in der Abwassereinleitung zweier Hersteller überwacht. Dabei wurden maximale Konzentrationen von Imidacloprid von bis zu 45 µg/l gefunden. Somit stellen Abwassereinleitungen aus der Herstellung singuläre Punktquellen dar (LANUV 2014).

Im Regenabfluss von Berlin waren die Thiacloprid-Konzentrationen in allen 76 analysierten Proben kleiner als die Bestimmungsgrenze von 0,02 µg/l (Wicke et al. 2015).

Tabelle 4-16: Übersicht über die Ergebnisse einer Abfrage zu Monitoringdaten 2009 – 2013 bei den Bundesländern über den LAWA EK Stoffe bzgl. vier Neonicotinoid-Wirkstoffen in Oberflächengewässern

Substanz	PNEC bzw. JD-UQN-V	ZHK-UQN-V	Zahl untersuchter Messstellen gemäß Abfrage	Zahl Messstellen mit Werten > PNEC bzw. JD-UQN-V	Zahl der Messstellen mit Werten > ZHK-UQN-V	Zahl der Messstellen mit Werten > 0,1 µg/l
Imidacloprid	0,002 µg/l	0,1 µg/L	720	147	18	13
Thiacloprid	0,00005 µg/l		550	26	entf.	8
Thiamethoxam	0,00014 µg/l		307	10	entf.	1
Nitenpyram			83	0	entf.	0

4.4.4.4 Grundwasser

Der Wirkstoff Imidacloprid wurde im Zeitraum von 2009 bis 2012 in sechs Bundesländern im Grundwasser untersucht. Er wurde insgesamt an zehn Messstellen gefunden. An acht Messstellen lag die Konzentration im Bereich oberhalb der Bestimmungsgrenze bis 0,05 µg/l und an zwei Messstellen im Konzentrationsbereich zwischen 0,05 und 0,1 µg/l. Imidacloprid liegt lediglich auf Rang 77 der am häufigsten im Grundwasser nachgewiesenen Wirkstoffe und Metaboliten.

Thiacloprid und Thiamethoxam wurden in sieben bzw. drei Bundesländern an insgesamt 789 bzw. 217 Messstellen untersucht. Keiner der beiden Stoffe konnte im Grundwasser nachgewiesen werden.

Grundwasseruntersuchungen auf Nitenpyram erfolgten zwischen 2009 und 2012 nicht.

4.4.4.5 Fazit

Neonicotinoide stellen durch ihr ökotoxikologisches Wirkpotenzial eine hochrelevante Wirkstoffgruppe dar. Die bisher in Monitoringprogrammen erreichten analytischen Bestimmungsgrenzen liegen deutlich über den UQN-Vorschlägen, so dass eine umfassende Auswertung der Belastungssituation derzeit nicht möglich ist.

Insbesondere Imidacloprid wird häufig in Oberflächengewässern gefunden. Neonicotinoide liegen nicht ubiquitär in der aquatischen Umwelt vor, sondern gelangen lokal durch Abschwemmung oder Direkteintrag bei Ausbringung von Insektiziden in die Gewässer. Abwassereinleitungen aus der Herstellung stellen zusätzliche singuläre Punktquellen dar.

Fünf Wirkstoffe sind in der europäischen Beobachtungsliste enthalten, so dass künftig europaweit vergleichbare Monitoringergebnisse vorliegen werden. Derzeit werden die Umweltqualitätsnormen auf EU-Ebene überarbeitet.

Im Grundwasser werden die oben genannten Neonicotinoide nur sehr selten gefunden. Gegenwärtig scheinen sie bestenfalls von lokaler Bedeutung zu sein. Wegen der häufig relativ langen Verweil- und Fließzeiten des Grundwassers müssen aber weitere Untersuchungen abgewartet werden, um feststellen zu können, wie sich die Fundhäufigkeit diese Stoffe im Grundwasser entwickelt.

4.4.4.6 Literatur

- Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL 2014): Absatz an Pflanzenschutzmitteln in der Bundesrepublik Deutschland –Ergebnisse der Meldungen gemäß §64 Pflanzenschutzgesetz für das Jahr 2013
http://www.bvl.bund.de/DE/04_Pflanzenschutzmittel/01_Aufgaben/02_ZulassungPSM/03_PSMInlandsabsatzExport/psm_PSMInlandsabsatzExport_node.html
- Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL 2015): Online-Datenbank Pflanzenschutzmittel
http://www.bvl.bund.de/DE/04_Pflanzenschutzmittel/01_Aufgaben/02_ZulassungPSM/01_ZugelPSM/01_OnlineDatenbank/psm_onlineDB_node.html
- C.D.S. Tomlin, The Pesticide Manual, 15. Auflage 2009, BCPC Hampshire UK
- Directorate General For Internal Policies – Policy Department A: Economic and Scientific Policy (2012): “Existing Scientific Evidence of the Effects of Neonicotinoid Pesticides on Bees“, IP/A/ENVI/NT/2012-09, PE 492.465 EQS Data Sheet, Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology, Schmallenberg, on behalf of the Federal Environment Agency, Dessau-Roßlau, January 2014
- European Commission (2013), DURCHFÜHRUNGSVERORDNUNG (EU) Nr. 485/2013 vom 24. Mai 2013,
<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2013:139:0012:0026:DE:PDF>
- European Commission (2015), Durchführungsbeschluss zur Erstellung einer Beobachtungsliste von Stoffen für eine unionsweite Überwachung im Bereich der Wasserpolitik gemäß der Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 20.03.2015, http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=uriserv:OJ.L_.2015.078.01.0040.01.ENG
- Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV), ECHO-Stoffbericht Neonicotinoide, Juli 2014,
<http://www2.lanuv.nrw.de/analytik/pdf/ECHO%20Neonicotinoide%20Maerz%202015.pdf>
- LfU 2014, interne Ableitung des Referats „Stoffbewertung“
- US EPA, ECOTOX Database, <http://cfpugb.epa.gov/ecotox/>
- Van Dijk, Van Staalduinen, Van der Sluijs (2013): „Macro-Invertebrate Decline in Surface Water Polluted with Imidacloprid“, PLoS ONE 8(5): e62374
- Wicke, D.; Matzinger, A. & Rouault, P. (2015): Relevanz organischer Spurenstoffe im Regenwasserabfluss Berlins – Abschlussbericht Projekt OgRe. Kompetenzzentrum Wasser Berlin.

4.4.5 Metabolite

In der letzten Zeit wurden neben den Grundwasserfunden auch im Oberflächenwasser gehäuft Pflanzenschutzmittel-Metabolite beobachtet.

Beispielhaft für die Gruppe von PSM-Metaboliten werden hier die Stoffe Metolachlorsulfonsäure („Metabolit CGA 380168 / CGA 354743 von S-Metolachlor“) und Metazachlorsulfonsäure („Metabolit BH 479-8“) näher betrachtet, die in Konzentrationen bis zu 28 µg/l in Lysimetersickerwässern bei praxisgerechter Bewirtschaftung unter „realistic worst case-Bedingungen“ gefunden wurden (BVL 2010).

4.4.5.1 Einsatzspektrum

Die Ausgangssubstanzen für die beiden Metabolite sind Metazachlor bzw. S-Metolachlor und werden seit vielen Jahren in großen Mengen verwendet. Metazachlor ist ein Herbizid, das im Acker-, Gemüse-, Zierpflanzenbau gegen einjährige einkeimblättrige Unkräuter und einjährige zweikeimblättrige Wildkräuter eingesetzt wird. In der Europäischen Union ist der Wirkstoff seit August 2009 zugelassen (EU Pesticides database). In der BRD und der DDR war Metazachlor seit 1981 bzw. 1986 zugelassen (BVL 2009). S-Metolachlor ist ein Herbizidwirkstoff, der beispielsweise beim Maisanbau eingesetzt wird. In der Europäischen Union ist der Wirkstoff seit April 2005 zugelassen (EU Pesticides database). In der BRD und der DDR war Metolachlor von 1976 bis 2003, bzw. von 1980 bis 1994 zugelassen (BVL, 2009).

Die beiden Metaboliten entstehen im Boden durch den Austausch eines Chloridatoms durch eine Sulfonsäuregruppe, wodurch die Wasserlöslichkeit deutlich erhöht wird.

4.4.5.2 Stoffbeschreibung inkl. Relevanzkriterien

Vom Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit ist im Bericht „Absatz an Pflanzenschutzmitteln in der Bundesrepublik Deutschland“, der aus den Ergebnissen der Meldungen gemäß § 64 Pflanzenschutzgesetz für das Jahr 2013 erstellt wurde, für Metazachlor und Metolachlor jeweils ein Inlandabsatz von 250 bis 1.000 t benannt.

Metazachlor- und Metolasulfonsäure werden im Hinblick auf die Trinkwasserversorgung als nicht relevante Metabolite bezeichnet und unterliegen damit nicht den Vorgaben der Trinkwasserverordnung. Nicht relevant bedeutet, dass die Metaboliten nicht mehr als Pflanzenschutzmittel wirksam sind. Für die nicht-relevanten PSM-Metaboliten liegen keine ökotoxikologisch abgeleiteten UQN für Oberflächengewässer vor, so dass zur Bewertung nur der Zielwert der europäischen Trinkwasserversorger von 0,1 µg/l (IAWR et al., 2013) herangezogen werden kann.

Durch das UBA und das Bundesinstitut für Risikobewertung wurden für diese Verbindungen gesundheitliche Orientierungswerte (Vorsorgewerte) in Bezug auf die menschliche Gesundheit bekannt gegeben.

Tabelle 4-17: GOW-Werte nicht relevanter Metabolite des Herbizid Wirkstoffes Metazachlor (UBA, BfR, 2012)

1) Bewertungserschwerender Datenmangel 2) SAB = Struktur-/Aktivitätsbeziehung

nicht relevante Metaboliten (nrM)	GOW des UBA [µg/l] Ermittlung gemäß (UBA, 2008) „nrM“-Empfehlung vom 04.04.08	Toxikologische Bewertungsbasis <i>Kursiv: Zusätzliche Bewertungshilfe stützt GOW des UBA</i>
BH 479-4 Metazachlor-Oxalsäure N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)-oxalamid	1,0	Nicht gentoxisch SAB ²⁾ : Keine besonderen toxischen Potenziale zu vermuten <i>Weniger toxisch als Wirkstoff in der Teratogenitätsstudie</i>
BH 479-8 Metazachlor-Sulfonsäure CAS No. 172960-62-2 N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)-aminocarbonyl-Methylsulfonsäure	3,0	Nicht gentoxisch SAB ²⁾ : Keine besonderen toxischen Potenziale zu vermuten <i>Weniger toxisch als Wirkstoff in der 90 Tage- und in der Teratogenitätsstudie</i>
BH 479-9 N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)-aminocarbonyl-methylsulfonyl-Essigsäure	3,0	Nicht gentoxisch SAB ²⁾ : Keine besonderen toxischen Potenziale zu vermuten <i>Weniger toxisch als Wirkstoff in der 90 Tage-Studie</i>
BH 479-11 Methyl N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)-aminocarbonyl-Methylsulfoxid	1,0	Nicht gentoxisch Nur akute Studie vorhanden ¹⁾ SAB ²⁾ : Keine besonderen toxischen Potenziale im Vergleich zu BH 479-8 und 479-9
BH 479-12 N-[(2-hydroxycarbonyl-6-methylphenyl)-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)oxalamid	1,0	Nicht gentoxisch Nur akute Studie vorhanden ¹⁾ SAB ²⁾ : Keine besonderen toxischen Potenziale im Vergleich zu 479-4

Tabelle 4-18: GOW-Werte nicht relevanter Metabolite des Herbizid Wirkstoffes S-Metolachlor (UBA, BfR, 2012)

1) Bewertungserschwerender Datenmangel 2) SAB = Struktur-/Aktivitätsbeziehung

nicht relevante Metaboliten (nrM)	GOW des UBA [µg/l] Ermittlung gemäß (UBA, 2008) „nrM“-Empfehlung vom 04.04.08	Toxikologische Bewertungsbasis <i>Kursiv: Zusätzliche Bewertungshilfe stützt GOW des UBA</i>
CGA 380168 / CGA 354743 (Racemat) [(2-Ethyl-6-methyl-phenyl)-(2-methoxy-1-methylethyl)-carbamoyl]methansulfonsäure CAS No. 171118-09-5	3,0	Nicht gentoxisch Subchronische Studie vorhanden SAB ²⁾ : Keine besonderen toxischen Potenziale im Vergleich zu Wirkstoff und CGA 351916
CGA 357704 (S)-2-[(Oxalyl)(2-ethyl-6-methylphenyl)amino]propionsäure CGA 368208 [(2-Ethyl-6-methylphenyl)-carbamoyl]-methansulfonsäure NOA 413173 2-[(S)-1-Carboxyethyl](2-ethyl-6-methylphenyl) amino]2-oxo-ethansulfonsäure CGA 50267 N-(2-Ethyl-6-methylphenyl)-L-alanin CAS No. 82508-03-0 CGA 50720 N-(2-Ethyl-6-methylphenyl)-oxalamsäure CAS No. 152019-74-4	1,0 pro Stoff	Nicht gentoxisch Nur akute Studie vorhanden ¹⁾ SAB ²⁾ : Keine besonderen toxischen Potenziale im Vergleich zu Wirkstoff und CGA 351916
CGA 351916 / CGA 51202 (Racemat) N-(2-Ethyl-6-methyl-phenyl)-N-(2-methoxy-1-methylethyl)-oxalamsäure CAS No. 152019-73-3	3,0	Nicht gentoxisch Subchronische und weitere tierexperimentelle Studien vorhanden

4.4.5.3 Vorkommen in Oberflächenwässern

Analysendaten liegen erst für wenige Jahre vor. Zwischenzeitlich sind Standards kommerziell verfügbar, so dass die Metaboliten in verschiedene Monitoringprogramme (z.B. Messprogramm Rhein und Elbe) aufgenommen wurden.

Untersuchungen zu Metazachlorsulfonsäure liegen von sechs Bundesländern und der BfG mit insgesamt 187 Messstellen vor. Die einzelnen Stellen wurden 1- bis 78-mal im Betrachtungszeitraum 2009 bis 2013 beprobt. Die Bestimmungsgrenze lag zwischen 0,01 und 0,05 µg/l. Die Messungen ergaben, dass an 100 Stellen (53 %) Konzentrationen über 0,1 µg/l gefunden wurden. Die Maximalwerte betragen in Ausnahmefällen bis zu 9,5 µg/l.

Messergebnisse zur Konzentration von Metolachlorsulfonsäure aus dem Zeitraum 2009 bis 2013 liegen aus vier Bundesländern und der BfG vor. Die Bestimmungsgrenze im Untersuchungszeitraum 2009 bis 2013 lag zwischen 0,005 und 0,05 µg/l. Von den 85 untersuchten Stellen wiesen 34 Stellen (40%) Konzentrationen über 0,1 µg/l auf. Es wurden Maximalwerte bis 1,7 µg/l gemessen.

Tabelle 4-19: Übersicht über die Ergebnisse einer Abfrage zu Monitoringdaten 2009 – 2013 bei den Bundesländern über den EK Stoffe bzgl. Metazachlorsulfonsäure und Metolachlorsulfonsäure in Oberflächengewässern

Substanz	JD-UQN-V bzw. PNEC	ZHK-UQN-V	Zahl untersuchter Messstellen gemäß Abfrage	Zahl Messstellen mit Werten > PNEC	Zahl der Messstellen mit Werten > ZHK-UQN-V	Zahl der Messstellen mit Werten > 0,1 µg/l
Metazachlorsulfonsäure	-	-	187	-	-	100
Metolachlorsulfonsäure	-	-	85	-	-	34

Donau- und Rheineinzugsgebiet

Regelmäßige Untersuchungen in Bayern an verschiedenen Oberflächengewässern mit Hilfe von 72h-Mischproben zeigten über den Zeitraum eines Jahres ein relativ konstantes Konzentrationsniveau. An der Messstelle Vils/Grafenmühle in einer landwirtschaftlich intensiv bewirtschafteten Region liegen die Konzentrationen für Metolachlorsulfonsäure bei 0,8-1,0 µg/l sowie für Metazachlorsulfonsäure bei 0,1-0,2 µg/l (s. Abbildung 4-5).

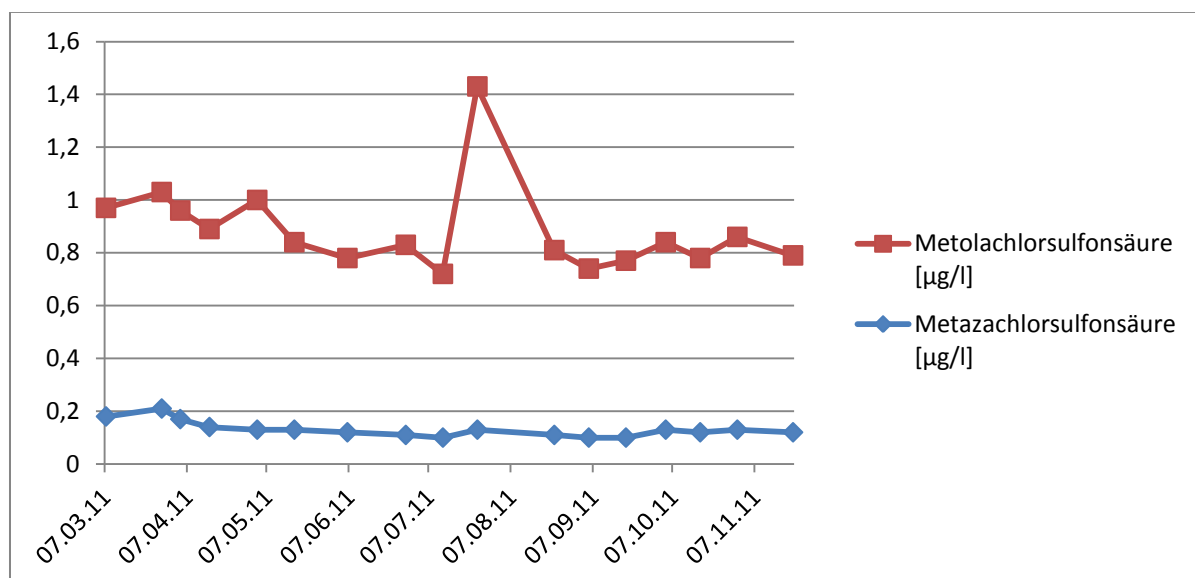


Abbildung 4-5: PSM-Metaboliten an der Vils-Messstelle /Grafenmühle im Jahr 2011 (72h-Mischproben)

Elbeeinzugsgebiet

Regelmäßige Messungen in der Elbe in Schmilka zeigen für Metolachlorsulfonsäure Konzentrationen, die meist unter 0,1 µg/l, jedoch immer unter 0,2 µg/l liegen. Die Konzentrationen von Metazachlorsulfonsäure weisen größere Schwankungen auf. Hier wurden Werte zwischen keiner 0,1 µg/l bis über 0,6 µg/l gemessen.

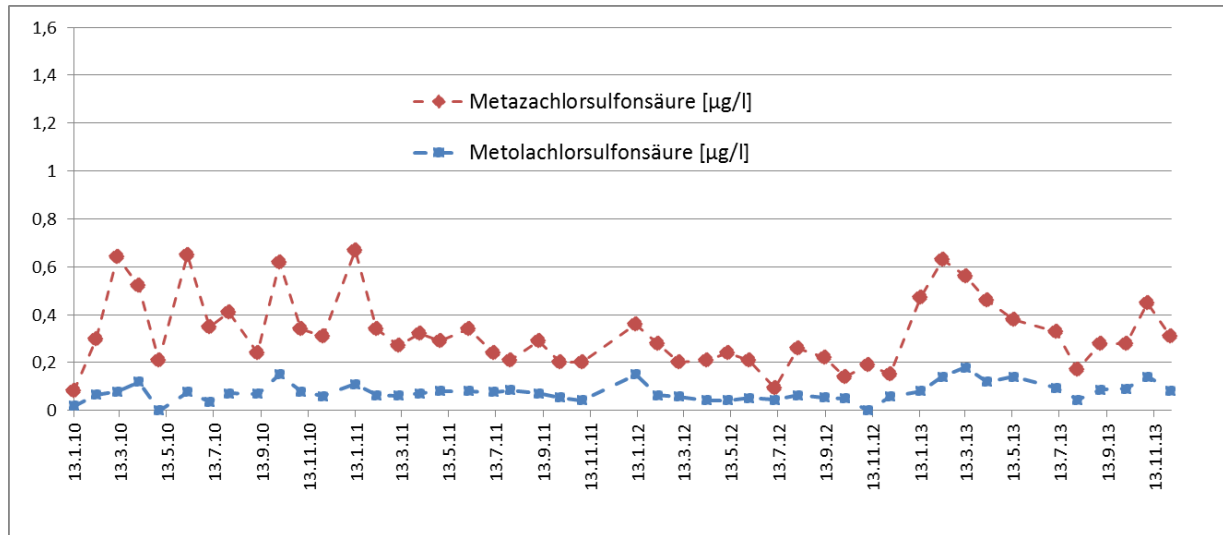


Abbildung 4-6: PSM-Metaboliten an der Elbe-Messstelle Schmilka für die Jahre 2010 bis 2013

4.4.5.4 Vorkommen im Grundwasser

Bezüglich Grundwasserbelastungen wird auf das Kapitel 4.3 sowie auf den ausführlichen Bericht der LAWA „Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit – Pflanzenschutzmittel“ (2015) verwiesen.

4.4.5.5 Fazit

Einige der bereits untersuchten Metabolite von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen sind nicht nur im Grundwasser sondern auch in Oberflächengewässern nachweisbar. Aufgrund der gleichmäßig über das Jahr verteilten Befunde, sind Einträge über das Grundwasser als Eintragsquelle mit zu betrachten. Auch wenn manche dieser Metabolite für die Trinkwassergewinnung als nicht relevante Metabolite bezeichnet werden, stehen ökotoxikologische Untersuchungen noch aus. In Anbetracht der regelmäßigen Befunde für PSM-Metabolite im Gewässern, die im Falle von Metazachlorsulfonsäure häufig über dem Prüfwert von 0,1 µg/l liegen, wird eine Integration dieser Verbindungen in das Monitoring für sinnvoll erachtet, insbesondere in Gebieten, die der Trinkwassergewinnung dienen. Darüber hinaus sollten Daten zur Einschätzung der ökotoxikologischen Wirkung erhoben werden.

Damit können keine abschließenden Aussagen zur Gewässerbelastung getroffen werden.

4.4.5.6 Literatur

Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL), 2009: Berichte zu Pflanzenschutzmittel 2009, Wirkstoffe in Pflanzenschutzmittel ; Zulassungshistorie und Regelungen der Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung

- Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) 2010, Übersicht nicht relevanter Grundwassermetaboliten von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen (Stand 25. November 2010)
- Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) Datenbank Pflanzenschutzmittel, <https://apps2.bvl.bund.de/psm/jsp/index.jsp>
- Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR), 2003: Relevante Metaboliten von Pflanzenschutzmitteln im Grundwasser, Stellungnahme des BfR vom 30. April 2003
- EU Pesticides database, <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=activesubstance.selection&language=EN>
- IAWR, IAWD, AWE, AWWR, RIWA (2013): Europäisches Fließgewässermemorandum zur qualitativen Sicherung der Trinkwassergewinnung. http://www.iawr.org/docs/publikation_sonstige/efg-memorandum_2013.pdf
- LAWA (2015) - LÄNDERARBEITSGEMEINSCHAFT WASSER: Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit – Pflanzenschutzmittel, Berichtszeitraum 2009 bis 2012 (in Vorbereitung)
- UBA, BfR, 2012: Gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) für nicht relevante Metaboliten (nrM) von Wirkstoffen aus Pflanzenschutzmitteln (PSM) Fortschreibungsstand: 31.01.2012, http://www.umweltdaten.de/wasser/themen/trinkwassertoxikologie/tabelle_gow_nrm.pdf
- Umweltbundesamt (UBA) (2008): Trinkwasserhygienische Bewertung stoffrechtlich nicht relevanter Metaboliten von Wirkstoffen aus Pflanzenschutzmitteln im Trinkwasser. Empfehlung des Umweltbundesamtes nach Anhörung der Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit beim Umweltbundesamt. <http://resources.metapress.com/pdf-preview.axd?code=21n1042mv8327820&size=largest> und Bundesgesundheitsbl-Gesundheitsforsch-Gesundheitsschutz 51:797-801 (2008)
- Umweltbundesamt (UBA), 2014: Maren Ahting, Silvia Berkner, Katrin Blondzik, Ina Ebert, Arne Hein, Anita Klein, Christina Pickl, Lars Tietjen, Lena Vierke, Informationen zu Stoffen mit wahrscheinlicher Relevanz für Oberflächengewässer (Stand: Mai 2014), (Umweltbundesamt)
- Umweltprobenbank, <http://www.umweltprobenbank.de/de/documents/profiles/analytes/21825>
- Umweltprobenbank, Steckbrief: <http://www.umweltprobenbank.de/de/documents/profiles/analytes/21825>

4.4.6 Terbutryn und Triclosan (Biozide)

Schätzungsweise 35.000 Biozidprodukte gibt es derzeit auf dem deutschen Markt – vom Holzschutzmittel über Desinfektionsmittel bis zum Rattengift (UBA 2014 b). Biozidprodukte oder Biozide sind laut der europäischen Biozid-Richtlinie „Wirkstoffe und Zubereitungen, die einen oder mehrere Wirkstoffe enthalten, in der Form, in welcher sie zum Verwender gelangen. Sie sind dazu bestimmt, auf chemischem oder biologischem Wege Schadorganismen zu zerstören, abzuschrecken, unschädlich zu machen, Schädigungen durch sie zu verhindern oder sie in anderer Weise zu bekämpfen“. Zu den weit verbreiteten Biozidprodukten gehören z.B. Schutzmittel für Beschichtungen oder Kühlsysteme, Desinfektionsmittel, Konservierungs- oder Holzschutzmittel. Damit umfassen Biozide ein breites Spektrum von Stoffen, die in einer großen Zahl von Anwendungen in Privathaushalten, im Gesundheitswesen, in Industrie und Gewerbe sowie in anderen Bereichen im Gebrauch sind (IKSR 2010).

Bei zahlreichen Anwendungen von Biozidprodukten ist eine relevante Emission in das aquatische System gegeben bzw. nicht auszuschließen. Aufgrund des hohen Verbrauchs und der Stabilität dieser Stoffe überrascht es nicht, dass diese Stoffe in Oberflächengewässern, im Uferfiltrat und teilweise auch im Trinkwasser nachgewiesen wurden. Aufgrund dieser Tatsache ist es angebracht, diesen Stoffgruppen bezüglich einer Beurteilung der Wasserqualität verstärkte Aufmerksamkeit zu widmen. Biozide sind zudem - einsetzbedingt - biologisch aktive Substanzen und können somit eine potenzielle Gefährdung für Mensch und Umwelt darstellen (IKSR 2010).

Biozide werden insbesondere im Oberflächengewässermonitoring berücksichtigt. Dies ergibt sich teilweise durch Vorgaben bei der Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) bzw. der Oberflächengewässerverordnung (OGewV), in deren Parameterlisten auch Biozidwirkstoffe enthalten sind. Allerdings handelt es sich vorwiegend um solche Wirkstoffe, die auch als Pflanzenschutzmittel zugelassen sind bzw. bis vor kurzem waren. In einer Reihe von Bundesländern werden Untersuchungen eines ähnlichen Parametersets wie für Oberflächengewässer auch in Grundwasser durchgeführt. Nur einzelne Bundesländer haben Ergebnisse zu Untersuchungen von Bioziden in Kläranlagenausläufen und Klärschlamm sowie in Böden berichtet (Rüdel und Knopf 2012).

Aus der großen Anzahl der eingesetzten Stoffe wurden zwei besonders weit verbreitete und häufig nachgewiesene Stoffe als Indikatorsubstanzen für die Stoffgruppe der Biozide ausgewählt:

- Terbutryn
- Triclosan

Der Wirkstoff Terbutryn wurde als neuer prioritärer Stoff in der Richtlinie 2013/39/EU aufgenommen. Der Wirkstoff Triclosan soll als flussgebietsspezifischer Stoff neu in die OGewV aufgenommen werden (Entwurf OGewV 2015).

4.4.6.1 Einsatzspektrum

Terbutryn

Terbutryn ist ein Biozid und wird in Deutschland vor allem als Algizid in verschiedenen kunstharzgebundenen Fassadenanstrichen und -beschichtungen sowie in Dachfarben eingesetzt, um Algenbewuchs und Pilzbefall an Hausfassaden zu vermeiden. Zudem findet Terbutryn vermutlich teilweise noch in Haus und Garten Verwendung, beispielsweise als Algizid zur Kontrolle in Gartenteichen und Aquarien. Stoffkonzentrationen von Terbutryn in Farben und Putzen liegen bei 100–1.500 mg/l. Nach Verordnung 2076/2002/EG ist Terbutryn nicht mehr als Wirkstoff in Pflanzenschutzmitteln zugelassen (UBA 2014).

In der Verordnung EG 1048/2005 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 2032/2003 über die zweite Phase des Zehn-Jahres-Arbeitsprogramms gemäß Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie 98/8/EG des Europäischen Parlaments und des Rates über das Inverkehrbringen von Biozidprodukten ist Terbutryn im Anhang 2 aufgeführt als in das Prüfprogramm aufgenommener notifizierter alter Wirkstoffe für die Produktarten 7, 9 und 10 (Beschichtungsschutzmittel, Schutzmittel für Fasern, Leder, Gummi und polymerisierte Materialien, Schutzmittel für Mauerwerk) (UBA 2014). Die oben genannte BiozidRL ist mittlerweile abgelöst von der BiozidVO 528/2012, das Altwirkstoffprogramm wird durch die delegierte Verordnung (EU) Nr. 1062/2014 vom 4. August 2014 geregelt.

Die Haupteinträge von Terbutryn in die Gewässer stammen vor allem aus der Anwendung als Biozid in Fassaden- und Dachanstrichen und –beschichtungen („Leaching“). Terbutryn wird über Niederschläge ausgetragen und gelangt somit über das Niederschlagsabwasser in die Kanalisation oder über Versickerung direkt in die Gewässer. Des Weiteren sind folgende mögliche Eintragswege zu nennen: Unbeabsichtigte Einträge und große industrielle Punktquellen (direkt und indirekt), landwirtschaftliche Aktivitäten, Einträge in das Kanalisationssystem durch Abläufe von Gebäuden und befestigten Flächen sowie Einträge aus Altlasten (UBA 2014).

Der mögliche Stofffluss von Terbutryn ist in Abbildung 4-7 dargestellt (UBA 2014).

Abbildung 6: Emissionsorientiertes Stoffflussdiagramm Terbutryn

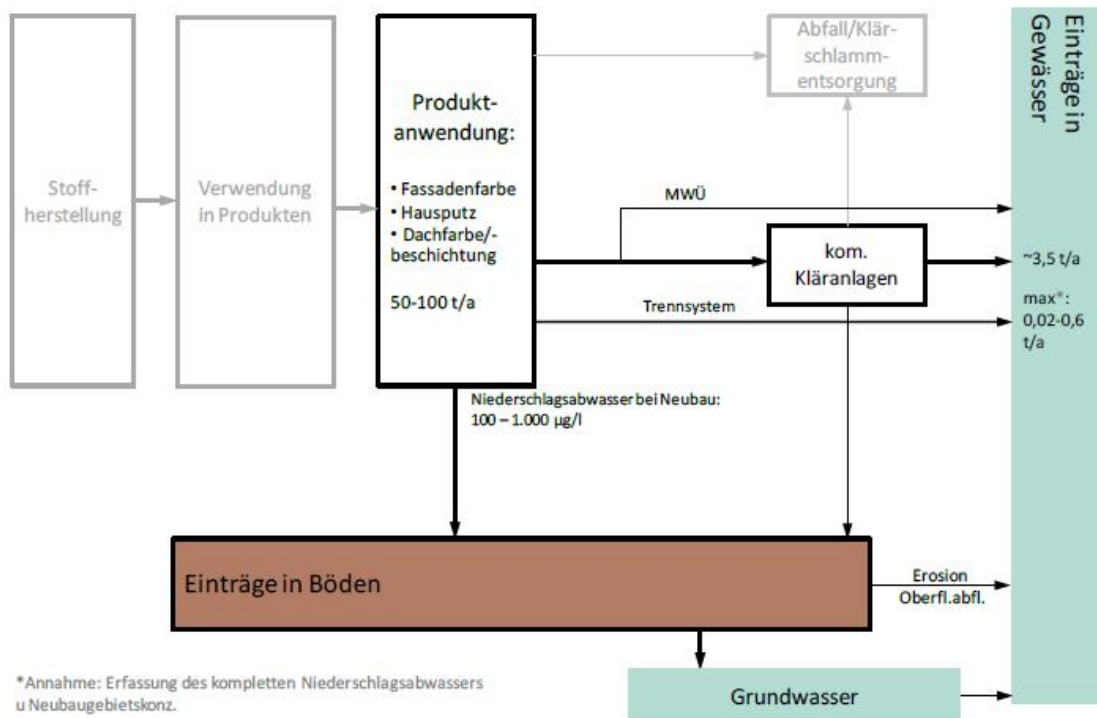


Abbildung 4-7: Emissionsorientiertes Stoffflussdiagramm Terbutryn (UBA 2014)

Triclosan

Triclosan ist ein Biozid aus der Gruppe der chlorierten Biphenylether und wird wegen seiner Breitbandwirkung gegen Bakterien, Schimmelpilze und Hefen in verschiedenen medizinischen und nichtmedizinischen Produkten verwendet. Dazu gehören unter anderem Hygiene-Produkte wie Mundspülungen, Zahnpasta und Deodorants, dekorative Kosmetik wie Augenmakeup, medizinische Desinfektionsmittel sowie Pickelcremes und Gelee zur Behandlung von Verbrennungen, Textilien wie Sportsocken, außerdem Kissen, Handtücher und Polstermöbel, Plastikprodukte wie Toilettensitze und Zahnbürsten und PVC Teppiche, (UBA 2014).

Triclosan ist als Konservierungsstoff laut Verordnung 358/2014/EU zur Änderung der Anhänge II und V der Verordnung (EG) Nr. 1223/2009 über kosmetische Mittel zugelassen. Nach dem Beschluss 2010/675/EU ist Triclosan nicht mehr als biozider Wirkstoff in Produkten zugelassen, die für die Hygiene im Veterinärbereich oder zur Desinfektion von Materialien und Oberflächen im Zusammenhang mit der Unterbringung oder Beförderung von Tieren verwendet werden. Des Weiteren ist Triclosan laut Durchführungsbeschluss 2014/227/EU nicht mehr als biozider Wirkstoff in Beschichtungsmitteln und Schutzmitteln für Fasern, Leder, Gummi und polymerisierte Materialien zugelassen (UBA 2014).

Die Verbrauchsmenge von Triclosan innerhalb Europas wird für das Jahr 2006 auf ca. 450 Tonnen geschätzt. Zudem ist davon auszugehen, dass über Produkte ein Import und Export unbekannter Mengen stattfindet. Für Deutschland kann die Verbrauchsmenge für 2007 grob mit 40–75 t/a abgeschätzt werden. Aufgrund der öffentlichen Diskussion und nachfolgender Selbstverpflichtungen der Industrie ist davon auszugehen, dass die Verbrauchsmengen in Europa und in Deutschland rückläufig sind. Nach dem Bundesinstitut für Risikobewertung wurden 85 % des Triclosans in der EU in Körperpflegeprodukten eingesetzt. 10 % finden Verwendung in Reinigungsmitteln mit desinfizierender Wirkung, Desinfektionsmitteln, Kunststoffen und anderen Materialien mit Lebensmittelkontakt. Die restlichen 5 % werden im Textilbereich genutzt (UBA 2014).

Bereits bei der Stoffherstellung kann Triclosan über industrielle Abwässer auch direkt in die Gewässer gelangen. Darüber hinaus sind Emissionen in die Luft bei der Stoffherstellung zu berücksichtigen, die über die atmosphärische Deposition alle Umweltkompartimente betreffen. Auch bei der Produkthanwendung kommt es zu Einträgen in die Atmosphäre. Viele der triclosanhaltigen Güter sind abwasserrelevant, da Triclosan aufgrund der Produktnutzung bzw. -entsorgung in das kommunale Abwassersystem gelangt (siehe Abbildung 4-8). Aufgrund des hohen Sorptionskoeffizienten ist davon auszugehen, dass Triclosan vor allem partikelgebunden über den Klärschlammfad eliminiert wird und nach dem Eintrag in die Gewässer vor allem partikelgebunden über Schwebstoffe und das Sediment transportiert wird (UBA 2014).

Abbildung 7: Emissionsorientiertes Stoffflussdiagramm Triclosan

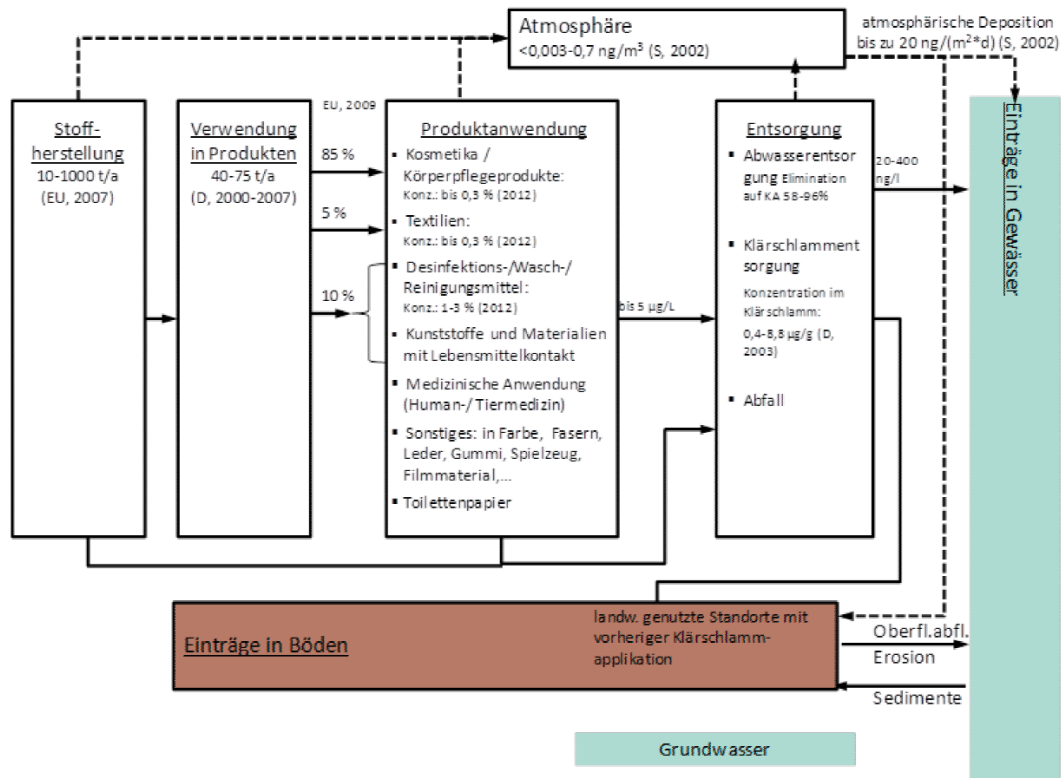


Abbildung 4-8: Emissionsorientiertes Stoffflussdiagramm Triclosan (UBA 2014)

4.4.6.2 Stoffbeschreibung inkl. Relevanzkriterien

Terbutryn

In Wasser ist Terbutryn gut löslich sowie stabil gegenüber Hydrolyse. Der Abbau in Wasser erfolgt relativ langsam, aquatische Metabolismusstudien unter aeroben Bedingungen führten zu einer Halbwertszeit beim Abbau (DT₅₀) von 28 Tagen in Wasser (EC 2011).

Gemäß Untersuchungen aus Baden-Württemberg gehört Terbutryn damit zu den Stoffen, die im Mittel zu weniger als 25 % in der Kläranlage entfernt werden (UMWB und LUBW 2014). Für Terbutryn konnte in aeroben Laboransätzen mit Belebtschlamm vor allem ein Haupt-Transformationsprodukt (TP) beobachtet werden: Terbutryn-Sulfoxid. Dieses TP wurde auch im Ablauf von Kläranlagen und im Gewässern nachgewiesen (Luft et al. 2014).

Terbutryn ist hochtoxisch für höhere Pflanzen und Algen und seit Inkrafttreten der Richtlinie für Umweltqualitätsnormen 2013/39/EU als prioritärer Stoff eingestuft. Es wurde eine Umweltqualitätsnorm für die Jahresdurchschnittswerte (JD-UQN) von 0,065 µg/l und eine Umweltqualitätsnorm für die zulässige Höchstkonzentration (ZHK-UQN) von 0,34 µg/l für Oberflächengewässer festgelegt (UBA 2014). Die JD-UQN basiert auf dem NOEC von 0,65 µg/l für die Alge *Pseudokirchneriella subcapitata* (EC 2011).

In der Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe ist Terbutryn als wassergefährdender Stoff der Wassergefährdungskategorie (WKG) 2 aufgeführt (UBA 2014). Der IAWR-Leitwert beträgt für Terbutryn 0,1 µg/l (IAWR et al. 2013).

Das TP Terbutryn-Sulfoxid zeigte im Leuchtbakterientest eine vergleichbare Hemmwirkung wie der Ausgangsstoff Terbutryn (Luft et al. 2014).

Tabelle 4-20: Übersicht über im Text verwendete Relevanzkriterien für Terbutryn

Relevanzkriterium	µg/l	Erläuterung
UQN	JD-UQN: 0,065 ZHK-UQN: 0,34	2013/39/EU
Leitwerte europäischen Trinkwasserversorger	0,1	IAWR 2013
GOW	-	
Grundwasserschwel- werte gemäß GrwV	0,1	GrwV 2010
GFS	-	

Triclosan

Triclosan ist in Wasser nahezu unlöslich, in verdünnter Natronlauge mäßig löslich und in vielen organischen Lösungsmitteln löslich. Triclosan wirkt bakterienhemmend und toxisch auf Algen. Triclosan ist unter aeroben Bedingungen in Luft, Wasser, Boden oder Sediment abbaubar. Aquatische Metabolismusstudien unter aeroben Bedingungen führten zu einer Halbwertszeit beim Abbau (DT50) zwischen 1,2 – 1,4 Tagen in Wasser und 57,3 – 60,3 Tagen in Sediment. Die berichteten Werte deuten auf einen raschen Abbau von Triclosan im wässrigen Kompartiment hin. Die in dieser Studie betrachtete biologische Abbaubarkeit von Triclosan belegt, dass, basierend auf den Kriterien der Richtlinien für Persistenzen und Bioakkumulation (DT50 in Wasser \geq 182 Tage), Triclosan nicht persistent in Wasser ist (UBA 2015). Der hohe Sorptionskoeffizient lässt auf eine starke Sorptionsfähigkeit von Triclosan an Klärschlamm und Sedimente schließen (UBA 2015). Gemäß Untersuchungen aus Baden-Württemberg gehört Triclosan damit auch zu den Stoffen, die im Mittel zu mehr als 75% in einer Kläranlage entfernt werden (UMWB und LUBW 2014). Triclosan weist einen hohen Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten (Kow) und ein nicht vernachlässigbares Akkumulationspotenzial in der Nahrungskette auf. Bei einem gemessenen BCF von 44 – 8.700 ergibt sich eine klare Tendenz zur Bioakkumulation (UBA 2015).

Triclosan gilt außerdem als wassergefährdend und wird entsprechend bzgl. akuter und chronischer aquatischer Toxizität in die Kategorie 1 (sehr giftig für Wasserorganismen und sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung) eingestuft (UBA 2014). Die Algen wurden in den akuten Tests eindeutig als die empfindlichste taxonomische Gruppe identifiziert (um einen Faktor von ca. 200 sensitiver als Fische und wirbellose Tiere). In den Einzelspezies-tests erwiesen sich die Algen (vertreten durch *Pseudokirchneriella subcapitata*) als die empfindlichste identifizierte Organismengruppe, bestätigt durch die niedrigsten akuten Daten. Das niedrigste belastbare Langzeittestergebnis für *Pseudokirchneriella subcapitata* ist die NOEC von 0,2 µg/l (UBA 2015).

Für Triclosan wurden keine gentoxischen, karzinogenen oder reproduktionstoxischen Eigenschaften festgestellt (UBA 2015).

Durch eine biologische Methylierung von Triclosan entsteht Methyl-Triclosan, das als in der Umwelt persistent, bioakkumulativ in Fischen und toxisch für aquatische Organismen gilt (UBA 2014). Methyl-Triclosan kann bei der biologischen Reinigung in Kläranlagen gebildet werden (UMWB und LUBW 2014). Methyl-Triclosan ist, im Vergleich zu dem phototransformations-empfindlichen Anion von Triclosan, relativ stabil gegenüber einem Photoabbau (Lindström et al. 2002). Aus Studien des Umweltbundesamtes geht hervor, dass Triclosankonzentrationen im Gewässer rasch abnehmen, wobei die Abnahmegeschwindigkeit konzentrationsabhängig ist. Dies geschieht vermutlich hauptsächlich durch photolytischen Abbau (UBA 2014).

Das Biozid Triclosan liefert ein Beispiel für die Bedeutung der Photolyse. Triclosan gelangt vorwiegend über den Ablauf von Kläranlagen in Flüsse. Ein aus umweltchemischer Sicht relevanter Reaktions- bzw. Abbaumechanismus ist hierbei die photolytische Umwandlung

von Triclosan in ein chloriertes Dioxin (2,8-DCDD) sowie in 2,4-Dichlorphenol (Lacht et al. 2003). Erste Freilanduntersuchungen zeigen, dass das Photoprodukt 2,8-DCDD in Gewässersedimenten dem zeitlichen Trend der Triclosan-Konzentration folgt, während der Konzentrationsverlauf anderer Dioxine sich hiervon signifikant unterscheidet. Dies deutet auf einen kausalen Zusammenhang zwischen Triclosan und dem Auftreten von 2,8-DCDD im Gewässer hin (Buth et al., 2010).



Abbildung 4-9: Umwandlung von Triclosan (pKa = 7,9) in 2,8-Dichlordibenzodioxin (2,8-DCDD). Zwischenschritte der Reaktion sind nicht dargestellt.

Tabelle 4-21: Übersicht über im Text verwendete Relevanzkriterien für Triclosan

Relevanzkriterium	µg/l	Erläuterung
UQN-Vorschläge	JD-UQN-V: 0,02 ZHK-UQN-V: 0,2	UBA (2015)
Leitwerte europäischen Trinkwasserversorger	0,1	IAWR 2013
GOW		
Grundwasserschwel- werte gemäß GrwV	0,1	GrwV 2010
GFS	-	

4.4.6.3 Vorkommen in Oberflächenwässern

Terbutryn wurde in den Jahren 2009 bis 2013 bundesweit an über 1600 Messstellen untersucht. Terbutryn wurde häufig in den Gewässern nachgewiesen, jedoch wurde nur in wenigen Fällen eine Überschreitung der UQN festgestellt (siehe Tabelle 4-22). Die ZHK-UQN wurde noch seltener überschritten. Ähnliches gilt für Triclosan, auch wenn hier etwa nur ein Viertel der Messstellen untersucht wurde. Etwas häufiger als die UQN(V) wurde für Triclosan und Terbutryn eine Überschreitung des IAWR-Leitwertes von 0,1 µg/l festgestellt.

Tabelle 4-22: Übersicht über die Ergebnisse einer Abfrage zu Monitoringdaten 2009 – 2013 (Triclosan: inkl. 2014) bei den Bundesländern über den LAWA EK Stoffe in Oberflächengewässern

Substanz	JD-UQN-(V)	ZHK-UQN-(V)	Zahl unter-suchter Messstellen gemäß Ab-frage	Zahl Mess-stellen mit Werten > JD-UQN-V	Zahl Mess-stellen mit Werten > ZHK-UQN-V	Zahl der Mess-stellen mit Wer-ten > 0,1 µg/l
Terbutryn	0,065 µg/l	0,34 µg/l	1664	31	7	44
Triclosan	0,02 µg/l	0,2 µg/l	379	12	1	3

Terbutryn

Die maximalen Umweltkonzentrationen von Terbutryn in deutschen Fließgewässern liegen nach den vorliegenden Daten bis auf wenige Ausnahmen bei maximal 0,55 µg/l. Durchschnittswerte liegen meist in einem Bereich von 0,003 – 0,065 µg/l. Im Rahmen eines Schadensfalles wurden in einem Gewässer maximal 1,3 µg/l nachgewiesen (LUWG 2012, UMWB und LUBW 2014, UBA 2014).

In einer Untersuchung von Kläranlagen und Gewässern in Hessen konnte Terbutryn und sein TP nachgewiesen werden (siehe Abbildung 4-10). Terbutryn war in allen Probenahmestellen mit Konzentrationen von 0,01 bis 0,1 µg/l enthalten. Für das TP wurden im Kläranlagenablauf Konzentrationen von bis zu 0,061 µg/l und in den Fließgewässern bis zu 0,034 µg/l detektiert.

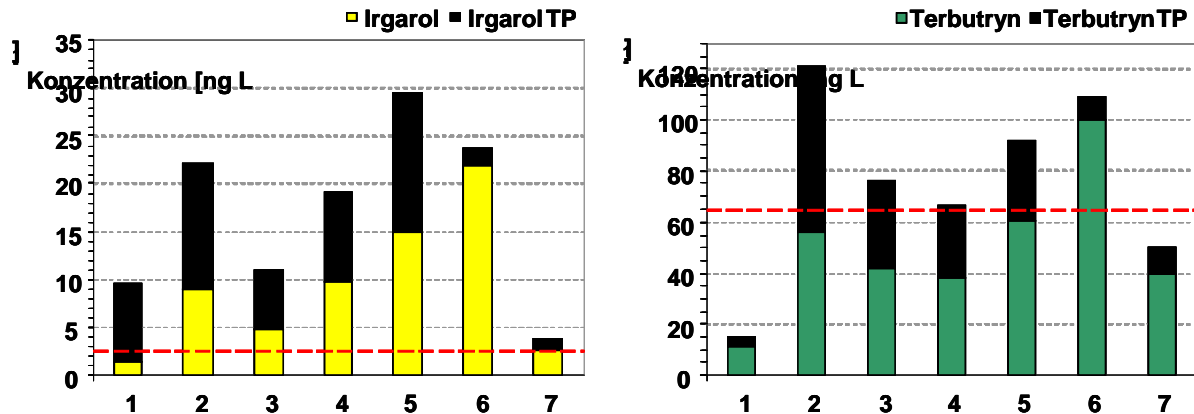


Abbildung 4-10: Konzentrationen von Terbutryn und dessen TP im Kläranlagenablauf und Oberflächengewässern (Probenahmestellen Nr.1 Hengstbach vor KA Dreieich, 2 KA Dreieich, 3 Schwarzbach nach KA Dreieich, 4 Gerathsbach, 5 Bieber, 6 Weschnitz, 7 Winkelbach). Die Probenahme fand am 28.06.2012 statt. Die hervorgehobene Markierung stellt die Umweltqualitätsnorm im Jahresdurchschnitt (JD-UQN) der UQN-RL für Terbutryn dar (Luft et al. 2014).

Bezüglich der Auswaschung von Terbutryn aus Fassaden liegen diverse Untersuchungen vor. In einem Freilandversuch betrug die ausgewaschene Gesamtmenge von Terbutryn aus Fassaden nach 25 Jahren 0,1 – 0,5 kg/ha Siedlungsgebiet. Der Hauptaustag fand innerhalb der ersten drei bis fünf Jahren statt, so dass nach fünf Jahren ca. 23 % des zuvor enthaltenen Terbutryn ausgewaschen war. Die ausgewaschene Menge ist letztlich abhängig von der Geschoszahl, den verschiedenen Fassadensystemen und der wohnlichen Nutzung. Bei neuen Gebäuden lagen die Terbutrynkonzentrationen im Fassadenabfluss bei 100 – 770 µg/l. Der Abfluss einer rund vier Jahre alten Fassade ergab eine Konzentration von „rund drei bis vier Größenordnungen“ kleiner, somit im Bereich von 0,01– 0,14 µg/l (UBA 2014).

In verschiedenen untersuchten Siedlungsgebieten wurden Konzentrationen zwischen 0,01– 0,32 µg/l im Fassadenabfluss und Konzentrationen von 0,04 – 1,8 µg/l im Regenwasserkanal, der den Ablauf verschiedener neuer und renovierter Gebäude/ Siedlungsteile sammelte (UBA 2014).

Im Regenabfluss von Berlin wurden im Rahmen von umfassenden Messungen für Terbutryn eine mittlere Konzentrationen von 0,05 µg/l und Maximalkonzentrationen von 0,36 µg/l gemessen (Wicke et al. 2015).

Terbutrynkonzentrationen in Kläranlagenabläufen variieren zum Teil stark von Standort zu Standort, bspw. aufgrund der Anzahl und Größe der angeschlossenen Neubaugebiete. So wurden in Kläranlagenabläufen in Deutschland Terbutrynkonzentrationen zwischen 0,03 – 2,53 µg/l gemessen (UBA 2014).

Triclosan

Die Triclosankonzentrationen in den bundesdeutschen Gewässern liegen in der Regel unterhalb von 0,02 µg/l und damit unterhalb der vorgeschlagenen JD-UQN-V. In Einzelfällen wurden jedoch Konzentrationen oberhalb von 0,1 µg/l nachgewiesen, zum Beispiel Maximalkonzentrationen von 0,27 µg/l in einem sächsischen Gewässer (2010) bzw. 0,18 µg/l in der Lippe (2012) in NRW.

Im Sediment verschiedener Gewässer wurde Triclosan ebenfalls nachgewiesen. Die gemessenen Konzentrationen erreichen keine für Mikroorganismen lethalen Konzentrationen, überschreiten aber die No Effect Concentration (NEC), die Konzentration, bis zu der sich keine Auswirkungen auf die Umwelt zeigen (UBA 2014).

Für die Triclosankonzentrationen im Ablauf deutscher Kläranlagen liegen Werte von 0,005–0,18 µg/l vor. Diese Werte basieren auf Messungen an zwölf verschiedenen deutschen Kläranlagen mit unterschiedlicher technischer Ausstattung. Aufgrund seines partikelgebundenen Transports und der starken Adsorption an den Klärschlamm liegt die Kläranlagenelimination zwischen 75 und 97 %. Die Triclosankonzentrationen im Klärschlamm von deutschen Kläranlagen lagen im Jahr 2003 zwischen 0,4 und 8,8 µg/g (UBA 2014).

4.4.6.4 Vorkommen im Grundwasser

Eine Zusammenstellung von Biozidfunden im Grundwasser gibt es bundesweit bislang nicht. Stoffe, die als Biozide verwendet werden, sind oder waren teilweise auch als Pflanzenschutzmittel zugelassen. Hierzu gehört unter anderem auch der Wirkstoff Terbutryn.

Terbutryn

Nach den Ergebnissen aus dem vierten LAWA -„Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit – Pflanzenschutzmittel (2015) wurden im Zeitraum 2009 bis 2012 insgesamt 3.506 Messstellen in zehn Bundesländern auf Terbutryn untersucht. Nachgewiesen wurde Terbutryn an insgesamt 16 Messstellen, von denen an drei Messstellen die Konzentration von 0,1 µg/l überschritten wurde. Terbutryn liegt damit auf Rang 36 der am häufigsten gefundenen Wirkstoffe. Letztlich ist allerdings nicht eindeutig festzustellen, ob diese Funde auf die Anwendung als Pflanzenschutzmittel oder Biozid zurückzuführen sind.

Triclosan

Aufgrund der oben genannten Stoffeigenschaften ist nicht zu erwarten, dass Triclosan in größerem Umfang im Grundwasser zu finden ist. Nach vorliegender Kenntnis haben bislang drei Bundesländer Triclosan im Grundwasser analysiert. Von den ca. 520 bisher untersuchten Messstellen wurde Triclosan in zwei Bundesländern an insgesamt acht Messstellen gefunden. In allen Fällen lagen die Konzentrationen unterhalb von 0,05 µg/l.

4.4.6.5 Fazit

Oberflächenwasser

Triclosan und Terbutryn wurden häufig in den Gewässern nachgewiesen, jedoch wurde nur in wenigen Fällen eine Überschreitung der UQN(-V) festgestellt. Die ZHK-UQN(-V) wurde noch seltener überschritten. Etwas häufiger als die UQN(V) wurde für Triclosan und Terbutryn eine Überschreitung des IAWR-Leitwertes von 0,1 µg/l festgestellt. Für Terbutryn sollte – wie eine Untersuchung gezeigt hat – zusätzlich das biologisch aktive Transformationsprodukt Terbutryn-Sulfoxid betrachtet und untersucht werden.

Die bisherigen Untersuchungen belegen die Relevanz des Eintrags der beiden Biozidwirkstoffe wie auch deren Abbau- und Transformationsprodukte über Kläranlagenabläufe in die Gewässer. Dabei wird vor allem das als Konservierungsmittel eingesetzte Triclosan kontinuierlich in die Gewässer eingetragen. Im Gegensatz dazu erfolgt der Eintrag des in Fassaden-, Dachanstrichen und -beschichtungen verwendeten Terbutryns eher periodisch.

Demnach sind durch die nachgewiesenen Konzentrationen von Terbutryn und Triclosan nach jetzigem Kenntnisstand nur in seltenen Fällen Effekte auf die aquatischen Lebensgemeinschaften zu erwarten. Vor dem Hintergrund von biologisch aktiven Transformationsprodukten sind Beeinträchtigungen jedoch nicht gänzlich auszuschließen. Für die Trinkwasser-

gewinnung stellen die Terbutryn- und Triclosankonzentrationen in der Regel kein Problem dar.

Grundwasser

Bisher ist davon auszugehen, dass weder Terbutryn noch Triclosan in nennenswertem Umfang flächenhaft in das Grundwasser eingetragen werden. Lediglich in Siedlungsgebieten könnte es zu lokalen Grundwasserbelastungen kommen, die durch Einträge aus undichten Kanalsystemen, durch Kläranlagen oder durch Versickerung von Fassadenablaufwasser verursacht sein könnten.

Zusätzliche flächendeckende Untersuchungen auf diese Stoffe erscheinen zunächst nicht notwendig. Sinnvoll wären aber gezielte Untersuchungen etwa in Siedlungsgebieten, in Gebieten, in denen Abwasser oder auch potenziell belastetes Niederschlagswasser versickert werden. Darüber hinaus könnten ggf. auch ergänzende Untersuchungen von Uferfiltrat sinnvoll sein, wenn Oberflächengewässer mit den betreffenden Stoffen belastet sind.

4.4.6.6 Literatur

- Buth, J. M.; Steen, P. O.; Sueper, C.; Blumentritt, D.; Vikesland, P. J.; Arnold, W. A.; McNeill, K., *Environmental Science & Technology* 2010, 44, (12), 4545-4551.
- DWA-Themen, Bedeutung von Transformationsprodukten für den Wasserkreislauf, August 2014, T4/2014. ISBN: 978-3-944328-76-8.
- European Commission (EC)(2011): Terbutryn. EQS Dossier.
- IAWR, IAWD, AWE, AWWR, RIWA (2013): Europäisches Fließgewässermemorandum zur qualitativen Sicherung der Trinkwassergewinnung. http://www.iawr.org/docs/publikation_sonstige/efg-memorandum_2013.pdf
- Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR) (2010): Auswertungsbericht Biozide und Korrosionsschutzmittel, Nr. 183, www.iksr.org.
- Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR) (2015): Rheinmessprogramm Chemie 2015 - 2020, Nr. 222, www.iksr.org.
- Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht (LUWG) Rheinland-Pfalz (2012): Pflanzenschutzmittel- und Arzneimittelwirkstoffe in rheinlandpfälzischen Fließgewässern 2010. Summarische Betrachtung der Wirkstoffgruppen. Kurzbericht.
- Latch, D. E.; Packer, J. L.; Arnold, W. A.; McNeill, K., *Journal of Photochemistry and Photobiology A* 2003, 158, (1), 63-66.
- Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg (UMBW) und Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW) (2014): Spurenstoffinventar der Gewässer Baden-Württembergs. <http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/243039/>
- Luft, A. Wagner, M. Ternes, A.T. (214): Transformation of Biocides Irgarol and Terbutryn in the Biological Wastewater Treatment *Environ. Sci. Technol.* 2014, 48, 244-254
- Rüdel, H., Knopf, B. (2012): Vorbereitung eines Monitoring-Konzepts für Biozide in der Umwelt. Bericht zu FKZ 360 04 036 im Auftrag des UBA. Fraunhofer Institut. http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/384/dokumente/dokument_uba_gutachten_-_monitoring_biozide.pdf.
- Tixier, C.; Singer, H. P.; Canonica, S.; Muller, S. R., *Environmental Science & Technology* 2002, 36, (16), 3482-3489.
- Umweltbundesamt (UBA) (2014): Maßnahmen zur Verminderung des Eintrages von Mikroschadstoffen in die Gewässer. UBA-Texte 85/2014. <http://www.umweltbundesamt.de/publikationen/massnahmen-zur-verminderung-des-eintrages-von>
- Umweltbundesamt (UBA) (2014b): Tausendstes Biozid zugelassen. Mitteilung des Umweltbundesamtes vom 8.10.2014. <http://www.umweltbundesamt.de/themen/tausendstes-biozid-zugelassen> (zuletzt aufgerufen am 19.08.2015)
- Umweltbundesamt (UBA) (2015): Revision der Umweltqualitätsnormen der Bundes-Oberflächengewässerverordnung nach Ende der Übergangsfrist für Richtlinie 2066/11/EG und Fortschreibung der europäischen Umweltqualitätsziele für prioritäre Stoffe. UBA Text 47/2015.
- Wicke, D.; Matzinger, A. & Rouault, P. (2015): Relevanz organischer Spurenstoffe im Regenwasserabfluss Berlins – Abschlussbericht Projekt OgRe. Kompetenzzentrum Wasser Berlin.

5 Kenntnisdefizite und Empfehlungen

Einleitend ist anzumerken, dass Monitoring- und Modellierungs-Daten für Oberflächengewässer zu im Wasserrecht nicht geregelten Mikroschadstoffen zwar in vielen Bundesländern vorliegen, diese jedoch aufgrund der unterschiedlichen Fragestellungen mit unterschiedlichen Zielsetzungen erhoben und berichtet wurden.

Ein bundesweites breit angelegtes Oberflächengewässer-Untersuchungsprogramm für „nicht geregelte Mikroschadstoffe“ ist daher aus Sicht der Kleingruppe nicht notwendig.

Ein bundesweites flächendeckendes Untersuchungsprogramm zur Ermittlung der Grundwasserbelastung durch „nicht geregelte Mikroschadstoffe“ bzw. Arzneimittelwirkstoffe ist aus Sicht der Kleingruppe ebenfalls nicht erforderlich. Es wird allerdings empfohlen, z.B. Arzneimittel in den Regionen verstärkt zu untersuchen, an denen ein erhöhtes Eintragsrisiko besteht. Ein erhöhtes Eintragsrisiko besteht beispielsweise dort, wo Grundwasser in engem Kontakt mit Oberflächengewässern steht, die durch Arzneimittel belastet sind, und an denen Uferfiltrat gewonnen wird. Ebenso in Siedlungsgebieten, in denen Abwasser aus undichten Kanalsysteme in das Grundwasser infiltrieren kann, in Gebieten, in denen Abwasser verrieselt bzw. Klärschlamm ausgebracht wird, bzw. wo hohe Mengen an Gülle oder Gärresten auf landwirtschaftliche Flächen ausgebracht werden. Bei der Auswahl der zu untersuchenden Arzneimittel ist zu berücksichtigen, dass die Grundwassergängigkeit der verschiedenen Arzneimittelwirkstoffe sehr unterschiedlich ist.

Um effiziente und adäquate Vermeidungsstrategien ergreifen zu können, ist der Transportweg des Stoffeintrags (Uferfiltrat, undichte industrielle oder kommunale Kanalisation, diffuse Einträge etc.) in das Grundwasser möglichst genau anzugeben. Entsprechend sind die Grundwasser-Monitoringprogramme an die Erkenntnisse über die Kausalkette des Eintrags von Mikroschadstoffen in das Grundwasser anzupassen.

Es bestehen bzgl. der Belastung von Oberflächengewässern wie auch des Grundwasser mit diesen Stoffen Erkenntnislücken, die am besten über ein strategisches Vorgehen zu schließen wären. So bedarf es aus Sicht der Kleingruppe eines zwischen dem Bund und den Ländern abgestimmten strategischen Ansatzes zur Identifizierung und Priorisierung gewässerrelevanter Mikroschadstoffe sowie eines koordinierten Vorgehens beim Monitoring und Austausch von Ergebnissen.

Teilweise erfolgt dies über die Flussgebietsgemeinschaften bzw. die Gremien des LAWA AO, jedoch meist bezogen auf Sondermessprogramme.

Bausteine hierfür können im Bereich Oberflächengewässer und Grundwasser sein:

- Zusammenstellung der Kenntnisse aus Daten der Zulassung und der gemeldeten Immissionsdaten der Länder:

Seit 2012 stellt das UBA jährlich aktualisierte Stoff-Listen zusammen zu:

- Stoffen mit Gewässerrelevanz
- Kandidaten mit mutmaßlicher Gewässerrelevanz (noch keine Messdaten verfügbar, aber Gewässerrelevanz vermutet)
- Streichkandidaten (Messdaten liegen vor, Stoffe haben aber keine mengenmäßige und/oder ökotoxikologische Relevanz)

Folgenden Daten liegen hierfür zugrunde:

- a. Verbrauchsdaten und -tendenzen der letzten zehn Jahre auf Basis von Datenbanken (im Bereich der Arzneimittelwirkstoffe die Datenbanken von IMS Health),
- b. Mikroschadstoffe, die ein Risiko für die Umwelt darstellen, bekannt aus der regulatorischen Bewertung seit 2005,
- c. Monitoringdaten der Länder, die jährlich an das UBA gemeldet werden und
- d. Auswertung von Daten zum Umweltverhalten und Ökotoxizität aus Vollzugsunterlagen, Forschungsprojekten und öffentlich zugänglichen Referenzen

Diese Datenzusammenstellungen sollten vom UBA fortgeführt werden.

- Weiterentwicklung nationaler strategischer Ansätze

Es bedarf der Fortschreibung der LAWA Rahmenkonzeption VII „Spezifische Schadstoffe gemäß Anhang VIII, WRRL, Teil A Strategiepapier“ um den nationalen strategischen Ansatz zur Identifizierung und Priorisierung gewässerrelevanter Mikroschadstoffe weiter zu entwickeln. Dabei ist auch die Vorgehensweise zur Auswahl der prioritären Stoffe auf EU-Ebene, zur Auswahl von Stoffen für die europäische „Beobachtungsliste“ und zur Auswahl von Stoffen für die Anlage 5 der OGewV zu berücksichtigen inklusive einer Ableitung von Umweltqualitätsnormvorschlägen durch das UBA.
- Koordinierung eines bundesweiten Monitorings zur Schaffung einer repräsentativen Datengrundlage und zur Verfolgung langfristiger Trends:
 - Für die im regelmäßigen Turnus entsprechend **Punkt 2** (RAKON VII) priorisierten und ausgewählten Wirkstoffe, Metabolite und Transformationsprodukte mit hoher Gewässerrelevanz (Mengenaspekt, ökotoxikologischer Aspekt) soll ein bundesweit abgestimmtes Monitoringprogramm an ausgewählten, repräsentativen Messstellen durchgeführt werden. Ziel hierbei ist es, für die begrenzte Anzahl priorisierter Wirkstoffe in allen deutschen Flussgebietseinheiten ein repräsentatives Belastungsbild zu erhalten und langfristige Trends verfolgen zu können (z.B. entsprechend der Vorgehensweise der IKSR am Rhein mit der „Rheinstoffliste“). Hierfür könnten die in Deutschland für die Beobachtungsliste gemäß RL 2013/39/EU ausgewählten Monitoringstellen an Oberflächengewässern herangezogen und längerfristig untersucht werden. Gleichzeitig sind repräsentative Uferfiltrat- und Grundwassermessstellen in das Monitoringprogramm einzubeziehen.
 - Ein enger Informationsaustausch der bei der Überwachung der Oberflächengewässer bzw. des Grundwassers gewonnenen Erkenntnisse zu Mikroschadstoffen, Metaboliten und Transformationsprodukten ist anzustreben.
 - Mit Blick auf den Trinkwasserschutz und die Sicherheit der Trinkwasserversorgung ist ein Schwerpunkt auf Grundwassergewinnungsanlagen der öffentlichen Wasserversorgung mit hohem Anteil an Uferfiltrat in Verbindung und dem erhöhten Risiko von Stoffeinträgen zu legen. Entsprechend sind die Kenntnisse zur Bestimmung des Uferfiltratanteils an dem entnommenen Grundwasser zu verbessern.
 - Für hoch priorisierte Wirkstoffe, Metabolite oder Transformationsprodukte, für die bislang keine entsprechenden Methoden verfügbar sind, bedarf es der Entwicklung sensitiver Analyseverfahren. Hier wären entsprechende Forschungsvorhaben seitens des Bundes anzustrengen.
- Erarbeitung und Pflege von Eingangsdaten für Modellierung:
 - Für Mikroschadstoffe kann die Monitoringfrequenz reduziert werden, wenn die Möglichkeit zur Modellierung der Gewässerkonzentrationen besteht. So wurden für einige Arzneimittelwirkstoffe in einzelnen Bundesländern bzw. einzelnen Regionen Deutschlands bereits einwohnerspezifische Emissionsfaktoren für kommunale Kläranlagen abgeleitet, die grundsätzlich auf andere Gebiete übertragbar sind. Die Ableitung und regelmäßige Überprüfung von Emissionsfaktoren für gewässerrelevante Wirkstoffe, Metabolite und Transformationsprodukte sollten auch im Rahmen des europäischen strategischen Ansatzes für Arzneimittel weiter verfolgt werden.
- Reduzierungsmaßnahmen auf nationaler Ebene

Ein wesentlicher Eintrag von vielen Mikroschadstoffen und v.a. der Arzneimittel in die Gewässer resultiert aus Einträgen über die Siedlungsentwässerung. Mögliche Maßnahmen zur Reduzierung bestehen hier auf verschiedenen Ebenen, angefangen von Maßnahmen an der Quelle (Reduktion des Eintrags in den Abwasserpfad) bis hin zu weitergehenden Abwasserreinigungsverfahren.

In der 67. UMK von 2006 wurde bereits festgestellt, dass die Entwicklung von Technologien zur Elimination von Mikroschadstoffen und Arzneimitteln bei kommunalen Kläranlagen soweit fortgeschritten sei, dass die Verfahren in der Praxis erprobt werden können. Der aktuelle Stand der Technologien ist im Bericht der LAWA Kleingruppe Mikroschadstoffe Abwasser dargestellt. Der Einsatz einer 4. Reinigungsstufe auf Klärwerken ist nicht pauschal zu fordern, sondern sollte in Abhängigkeit der konkreten Belastungssituation im Einzugsgebiet im Einzelfall geprüft werden.

Im Weiteren wird bzgl. der möglichen Reduzierungsmaßnahmen auf nationaler und europäischer Ebene beispielhaft auf die Arzneimittelwirkstoffe eingegangen:

- Die Anstrengungen, den Eintrag von Arzneimittelwirkstoffen durch unsachgemäße Entsorgung von Restbeständen zu minimieren, sollten deutlich verstärkt werden. Arzneimittelreste dürfen nicht über die Toilette oder den Ausguss (Abwasser) entsorgt werden. Die Aufklärung der Bevölkerung und der Verbraucherschutz (beispielsweise durch UBA, Länder, Krankenhäusern, Ärzte und Apotheker) sind daher deutlich zu verbessern. Da die Entsorgung im Bundesgebiet derzeit unterschiedlich geregelt ist (Restmüll, Schadstoffsammelsystem oder freiwillige Rücknahme von Apotheken) sollte auf Bundesebene die Einführung eines bundeseinheitliches Rücknahme- oder Sammelsystems geprüft werden.
- Arbeitsstätten, die Arzneimittel formulieren und abfüllen, sind weder immissionschutzrechtlich genehmigungsbedürftig, noch unterliegen sie den Anforderungen der Industrieemissionsrichtlinie. Es ist zu prüfen, ob Einträge aus solchen Arbeitsstätten in die Gewässer mit Einführung entsprechender Genehmigungs- und Überwachungspflichten reduziert werden können.
- Um kosteneffiziente Reduzierungs- und Vermeidungsmaßnahmen für das Grundwasser zu ergreifen, sind die Kenntnisse über die Haupteintragspfade von Mikroverunreinigungen in das Grundwasser (Uferfiltrat, undichte industrielle oder kommunale Kanalisationen, diffuse Einträge aus der Landwirtschaft, urbane Gebiete etc.) zu verbessern.
- Für Grundwasservorkommen in und im Umfeld von Siedlungsgebieten stellen undichte Kanalsysteme, Kleinkläranlagen und ggf. auch Abwasserverregnungsflächen mögliche punktuelle Belastungsquellen durch Arzneimittelwirkstoffe dar. Neben der bereits genannten Verminderung der Abwasserbelastung sind, soweit es notwendig sein sollte, hier die Abwassersysteme systematisch zu prüfen und ggf. in Stand zu setzen.
- Maßnahmen im Rahmen einer europäischen Arzneimittelstrategie und zur Verbesserung der Bewertungsgrundlagen:
 - Aus der Zulassung von Arzneimitteln liegen national und international Daten zu den ökotoxikologischen Effektkonzentrationen der Wirkstoffe vor. Diese sind aber aufgrund von Urheberrechten geschützt und insofern weder öffentlich noch der Umweltverwaltung zugänglich. Diesbezüglich sollte eine Umstellung der europäischen Arzneimittelzulassung auf ein noch zu schaffendes europaweites Monographiesystem erfolgen, u.a. mit dem Ziel, die während der Zulassung von Arzneistoffen erhobenen Umwelt – und Ökotoxdaten (Endpunkte) öffentlich bzw. zumindest den Umweltver-

waltungen zugänglich zu machen. Auch ältere Wirkstoffe, die vor der Einführung der Umweltbewertung für Arzneimittel bereits auf dem Markt waren, müssen in das Monographiesystem eingebunden werden.

- Die in den Gewässern nachweisbaren Arzneimittelwirkstoffe sind ökotoxikologisch zu bewerten. Die Ableitung von PNEC-Werten ist daher national wie international unbedingt weiterzuführen.
- Für viele Wirkstoffe und Metabolite sind die in Kläranlagen und in der Umwelt gebildeten Transformationsprodukte noch unbekannt. Dieser Wissensstand ist zu verbessern, z.B. durch Daten aus der Arzneimittelzulassung.
- Für mengenmäßig relevante Transformationsprodukte sollte eine ökotoxikologische und toxikologische Bewertung durchgeführt werden. Dies gilt auch für Transformationsprodukte, die erst während der Uferfiltration sowie der Trinkwasseraufbereitung gebildet werden. Eine Priorisierung der (öko)toxikologisch relevanten Transformationsprodukte sollte anhand der PEC/PNEC-Werte erfolgen.
- Es sollte eine Möglichkeit geschaffen werden, Erkenntnisse aus der Gewässerüberwachung in die Überwachung von Arzneimittel (Pharmakovigilanz) nach der Zulassung einzuspeisen.
- Auf europäischer und nationaler Ebene sollte darauf hingewirkt werden, dass bei der Neu- oder Ersatzentwicklung von Arzneimittelwirkstoffen insbesondere auf deren Umweltverträglichkeit geachtet wird.

Weiterhin könnten für relevante Mikroschadstoffe bzw. Arzneimittelwirkstoffe mit Hilfe von Stoffflussanalysen die Erkenntnisse über mögliche Gefährdungen der Gewässer beginnend von der Produktion und Anwendung über die Emissionspfade (Kanalisation, Mischwasser, diffuse Einträge) bis in die Oberflächengewässer und das Grundwasser verbessert werden. Grundsätzlich ungeklärt und Gegenstand von wirkungsbezogenen Untersuchungen ist die Frage, wie die summarische Wirkung möglicher ökotoxikologischer Effekte der gemeinsam in einem Gewässer gefundenen Mikroschadstoffe bewertet werden kann.

Anhang A - Fallbeispiele

Anhang A I: Fallbeispiel Ruhr

In einer Studie der BfG wurden die Ruhr über den Längsverlauf sowie deren Zuflüsse und der Rhein auf Antidepressiva untersucht.

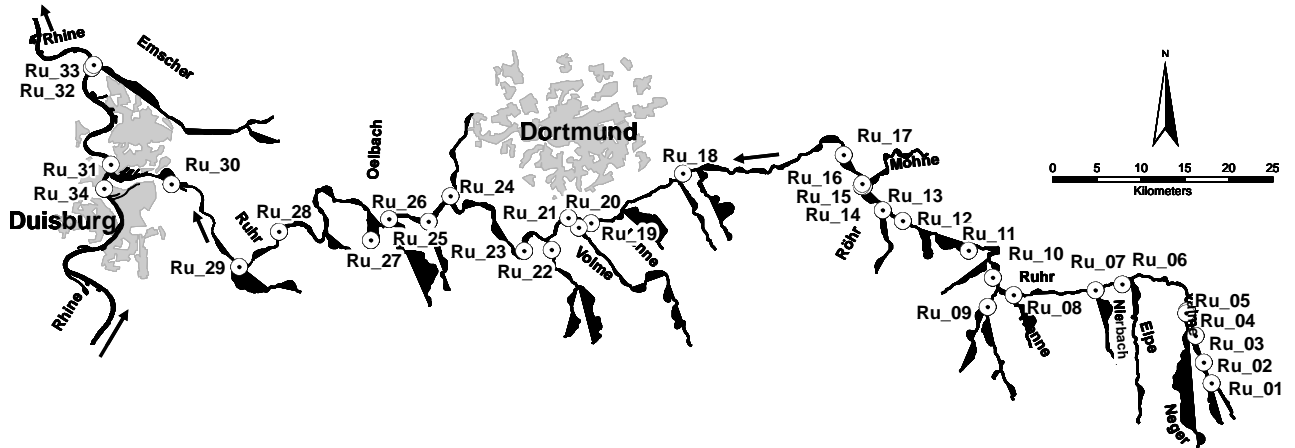


Abb. B.I.1: Probenahmestellen der Ruhr von der Quelle bis zur Mündung und ihrer Hauptzuflüsse

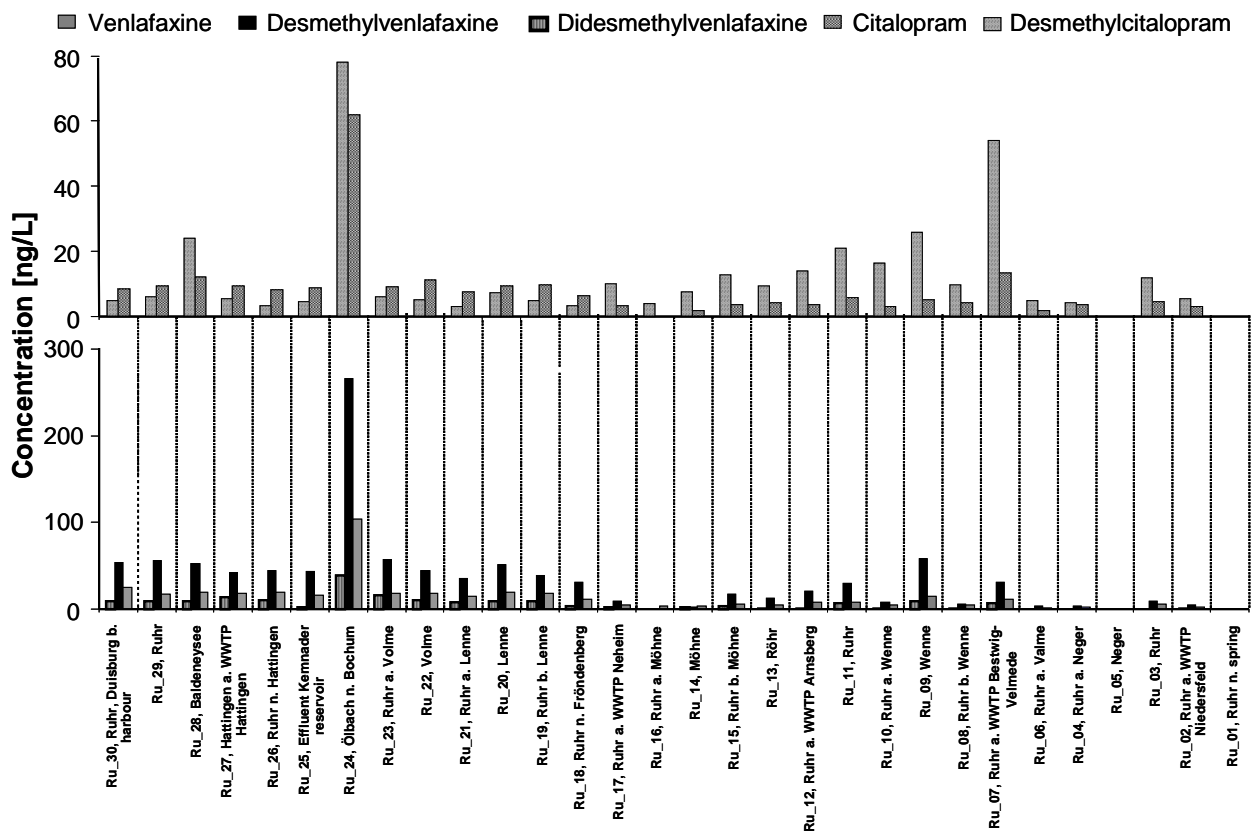


Abb. B.I.2: Konzentration ausgewählter Antidepressiva der Ruhr von Quelle bis zur Mündung und ihren Hauptzuflüssen

Von der Quelle bis zur Mündung nahmen die Konzentrationen in der Ruhr zu. Ein Kilometer nach der Quelle waren (Ru_01) keine Antidepressiva messbar, während in der Ruhrmündung 0,56 µg/l des Metaboliten O-Desmethylvenlafaxin, 0,26 µg/l von Venlafaxin und ca. 0,01 µg/l von Citalopram nachweisbar waren. In den kleinen Fließgewässern wie Oelbach (Ru_24) und Emscher (Ru_33) wurden erwartungsgemäß aufgrund des extrem hohen Abwasseranteils (>80%) die höchsten Antidepressivkonzentrationen mit bis zu 400 µg/l O-Desmethylvenlafaxin detektiert. Das Verhältnis der Konzentrationen von O-Desmethylvenlafaxin/Venlafaxin (2.3 ± 0.8) und N,O-Didesmethylvenlafaxin/Venlafaxin (0.5 ± 0.2) war in allen Ruhrproben und gereinigten Abwasserproben konstant. Auch die Enantiomerenfraktion (EF) wurde weder in der Kläranlage noch in der Ruhr verändert (0.49 ± 0.03 für Venlafaxin, 0.48 ± 0.02 für O-Desmethylvenlafaxin und 0.51 ± 0.03 für N,O-Didesmethylvenlafaxin). Daher, ist davon auszugehen, dass weder in der Kläranlage noch in den Fließgewässern ein weiterer Abbau dieser Antidepressiva stattfand.

In 28-Tagesmischproben des Rheins bei Koblenz von 2011 und 2012 wurden für Venlafaxin und seine Metaboliten eine mittlere Fracht von 58 ± 9 kg/28d ermittelt. Die jährliche Durchschnittskonzentration von Venlafaxin und seiner Humanmetabolite in 2012 lag bei 0,051 µg/l bei einem jährlichen mittleren Abfluss von 1813 m³/s und einem Abwasseranteil von 5% (IKSR 2014). Hieraus errechnet sich eine jährliche Fracht an Venlafaxin und seinen Metaboliten von 2.8 t im Rhein bei Koblenz. Das Rheineinzugsgebiet umfasst ca. 26 Millionen Menschen (einschließlich 5 Millionen Schweizer und 1.3 Millionen Franzosen) (IKSR 2014). In 2012 war in Deutschland der Verbrauch an Venlafaxin über Verschreibungen bei 179 mg pro Person. Dies führt zu einer Fracht von 4.7 t/a unter der Annahme dass der Prokopfverbrauch in der Schweiz und Frankreich vergleichbar ist und die gesamte Menge in die Kläranlagen gelangt. Da jedoch ein Teil der Arzneistoffe nicht eingenommen werden und daher im Haus gelagert werden oder im Hausmüll landen, sollte sich die im Rhein ankommende Menge an Venlafaxin um ca. 20% reduzieren (3,8 t/a). Ein Vergleich mit der im Rhein gemessenen Fracht von 2.8 t in 2012 verdeutlicht, dass diese zuvor getroffenen Abschätzungen in Bezug auf Verbrauchsmengen, Metabolitenbildung und der weitgehend vernachlässigbaren Eliminierung in den kommunalen Kläranlagen weitgehend zutreffend sind.

Anhang A II**Untersuchungen in Niedersachsen (Ems, Elbe, Weser, Rhein und Nordsee)**

In Niedersachsen wurden nach ersten Untersuchungen in 2006 in den Jahren 2010 und 2011 an insgesamt 140 Oberflächengewässermessstellen im Binnen- und Küstenbereich quartalsweise Wasserproben entnommen und auf Carbamazepin, Diclofenac und Sulfamethoxazol untersucht. In die Untersuchungen wurden Messstellen der Flussgebiete Ems, Elbe, Weser und Rhein einbezogen, wobei 9 der 140 Messstellen der Kategorie der Übergangs-/Küstengewässer zuzuordnen sind. Darüber hinaus wurden auch Stillgewässer wie das Steinhuder Meer, der größte niedersächsische See, untersucht. Alle drei Wirkstoffe wurden nachgewiesen. Diclofenac war dabei besonders auffällig, da 74% der Messungen über der Bestimmungsgrenze mit einer maximalen Konzentration von 1,4 µg/l lagen (Hunte/Bohmte). Auch Carbamazepin und Sulfamethoxazol waren mit 44% und 69% Positivbefunden weitverbreitet anzutreffen, wobei die maximalen Konzentrationen mit 0,46 µg/l (Fuhse/Peine) und 0,35 µg/l (Fuhse/Peine) niedriger ausfielen.

Bei 82 von 140 Messstellen (59%) wurde der UQN-Vorschlag von Diclofenac und bei 21 Messstellen (15%) wurde der halbe UQN-Vorschlag überschritten. Für das Antiepileptikum Carbamazepin kam es lediglich an zwei Messstellen zu Überschreitungen des halben UQN-Vorschlags. Für das Antibiotikum Sulfamethoxazol ergaben sich hingegen keine Überschreitungen des UQN-Vorschlags.

Basierend auf dieser Messkampagne ist festzuhalten, dass in Niedersachsen lediglich 37 der 140 Messstellen (74%) keine Überschreitungen des UQN-Vorschlags oder halben UQN-Vorschlags aufwiesen.