

Zum Auftreten des PSMBP-Metaboliten Desphenylchloridazon im Grundwasser der Föhrer Geest

Begriffsklärung

PSMPB	Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte
Metabolit	Abbauprodukt eines PSMBP
Chloridazon	PSMBP-Wirkstoff
Desphenylchloridazon	Metabolit des Chloridazon
TrinkwV	Trinkwasserverordnung

Einheiten

µg/l	=	Mikrogramm pro Liter
mg/l	=	Milligramm pro Liter
g/l	=	Gramm pro Liter

Inhaltsangabe

1. Vorgeschichte
2. Desphenylchloridazon im Föhrer Trinkwasser: Messwerte
3. Toxikologische Bewertung des Metaboliten
4. Ausnahmegenehmigung nach § 9 (6) TrinkwV
5. Herkunft des Metaboliten
6. Erforderliche Maßnahmen: Wie geht es weiter?
7. Routine-Untersuchung der Brunnen auf PSMBP
8. Literaturverzeichnis

1. Vorgeschichte

Im Herbst 2006 wurde in Süddeutschland – zunächst in Baden-Württemberg, kurz darauf in Bayern – erstmalig der Metabolit Desphenylchloridazon im Roh- und Trinkwasser etlicher Wasserversorgungsunternehmen nachgewiesen. Desphenylchloridazon ist ein Abbauprodukt des PSMBP-Wirkstoffs Chloridazon. Das Herbizid Chloridazon ist seit 1964 auf dem Markt und wird überwiegend im Frühjahr zur Unkrautbekämpfung im Rübenanbau (primär Zuckerrübe) eingesetzt. Folgerichtig traten die Befunde in Regionen auf, wo aktuell Rüben angebaut werden bzw. in der Vergangenheit angebaut wurden. Der Grenzwert der Trinkwasserverordnung (TrinkwV) für PSMBP und deren relevante Metabolite – er beträgt 0,1 µg/l für den Einzelstoff und 0,5 µg/l als Summenwert für mehrere Stoffe – wurde in vielen Fällen überschrit-

ten. Das Bayerische Landesamt für Umwelt teilte mit, dass Desphenylchloridazon in 193 von 307 Grund- und Trinkwasserproben in Konzentrationen oberhalb des PSMBP-Grenzwerts der TrinkwV nachgewiesen wurde. In 29 Proben lag der Wert bei $> 1 \mu\text{g/l}$ (maximal $9,5 \mu\text{g/l}$). Systematische Untersuchungen in Baden-Württemberg ergaben ein vergleichbares Bild: In 59 von 135 Grund- und Trinkwasserproben überschritt die Konzentration des Metaboliten Desphenylchloridazon den Grenzwert der TrinkwV (Pressemitteilung 13/2007 des Ministeriums für Ernährung und Ländlichen Raum Baden-Württemberg).

2. Desphenylchloridazon im Föhrer Trinkwasser: Messwerte

Durch die Befunde in Süddeutschland alarmiert, nahm das Land Schleswig-Holstein Desphenylchloridazon in 2007 in die "PSMBP-Landesliste" auf. Die Förderbrunnen der öffentlichen Wasserversorgung in Schleswig-Holstein werden regelmäßig auf die in dieser Liste geführten PSMBP-Wirkstoffe und Metaboliten hin untersucht. In der Folge wurden im Zuge der routinemäßigen Überwachung in 11 von 17 Brunnen des Wasserbeschaffungsverbandes "Föhr" und an den Werksausgängen der beiden Wasserwerke (Föhr-Ost und Föhr-West) Rückstände des PSMBP-Metaboliten Desphenylchloridazon in grenzwertüberschreitender Konzentration nachgewiesen. Die aktuelle Analyse vom 26.02.2008 lieferte die folgenden Trinkwasser-Messwerte (Messung jeweils am Werksausgang):

Wasserwerk Föhr-Ost	0,27 $\mu\text{g/l}$	entspricht 0,00027 mg/l oder 0,00000027 g/l
Wasserwerk Föhr-West	0,69 $\mu\text{g/l}$	entspricht 0,00069 mg/l oder 0,00000069 g/l

Die Messwerte der betroffenen Brunnen sind in den Abbildungen 1 und 2 dargestellt.

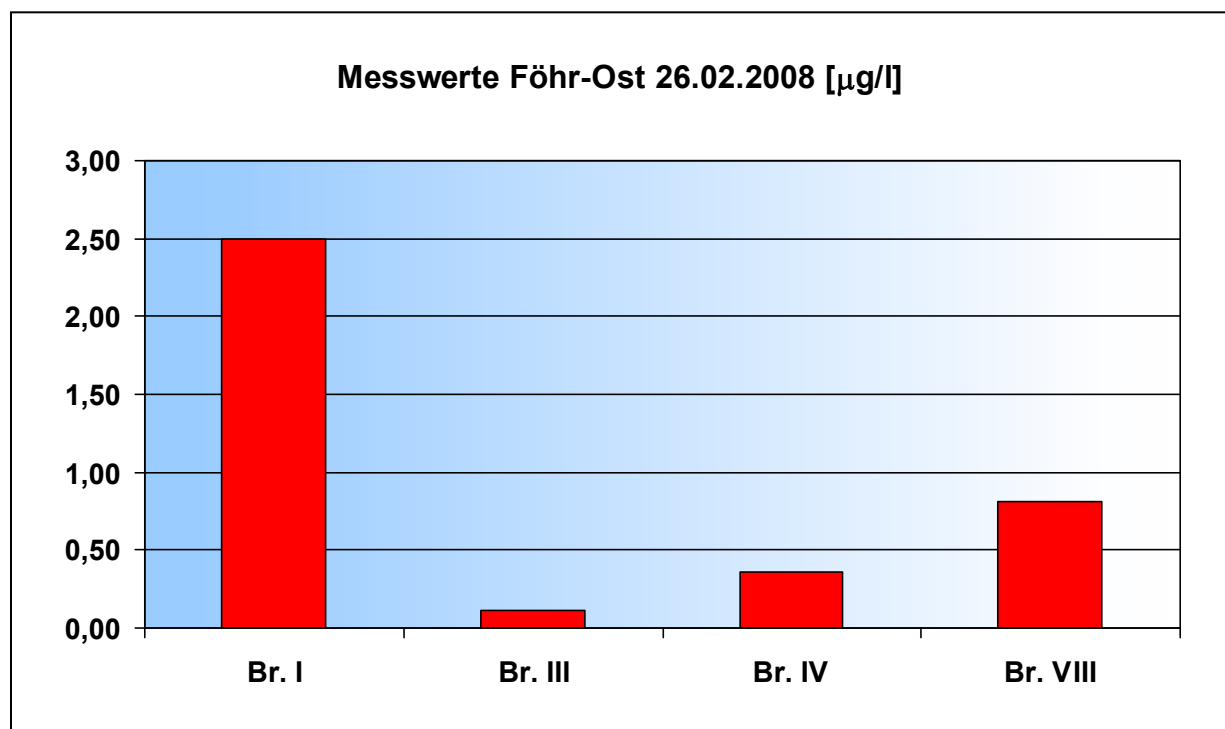


Abbildung 1: Desphenylchloridazon in den Brunnen des Wasserwerks Föhr-Ost

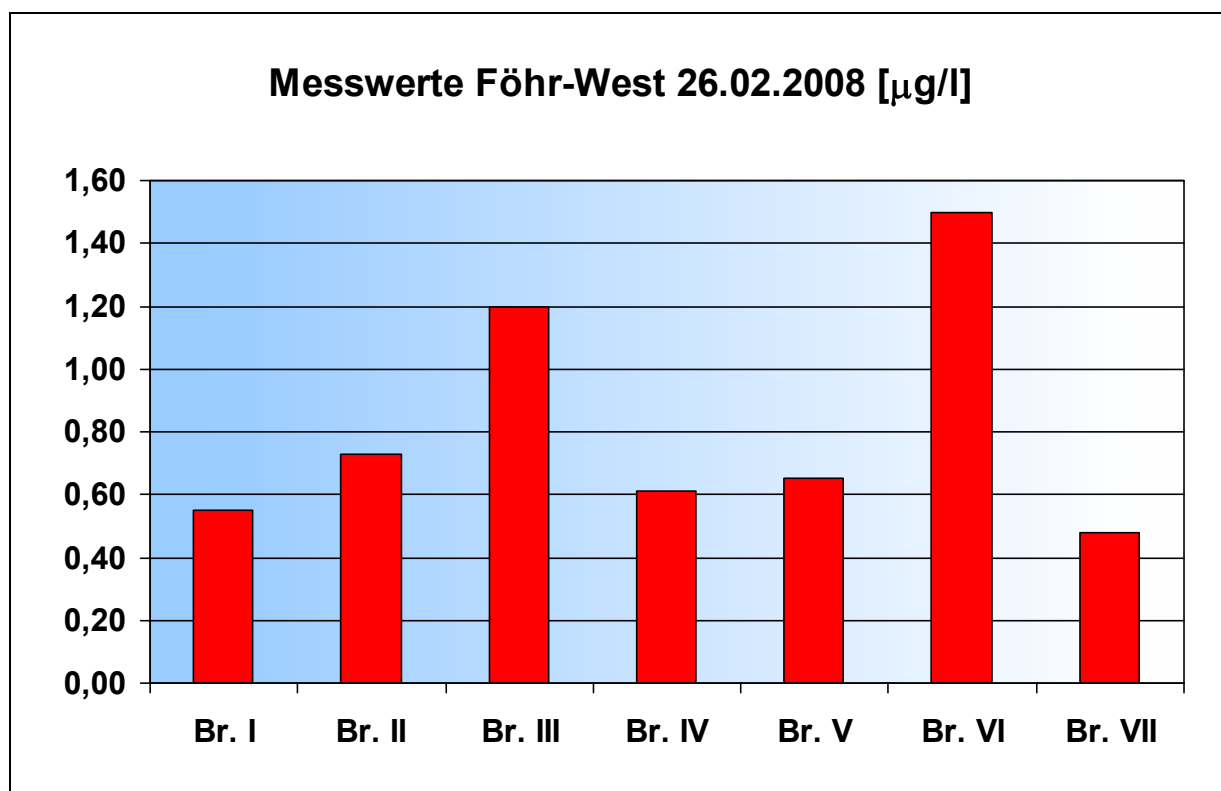


Abbildung 2: Desphenylchloridazon in den Brunnen des Wasserwerks Föhr-West

Am stärksten mit Desphenylchloridazon belastet ist der Brunnen I in Föhr-Ost; die Konzentration liegt bei $2,5 \mu\text{g/l}$. Ebenfalls deutlich belastet sind in Föhr-Ost die Brunnen IV und VIII, während Brunnen III den Grenzwert gerade erreicht. Die Konzentration am Werksausgang Föhr-Ost liegt aufgrund der Verschneidung der 4 belasteten mit den 6 unbelasteten Brunnen mit $0,27 \mu\text{g/l}$ deutlich niedriger als in den höher belasteten Brunnen I und VIII. Bei den unbelasteten Brunnen handelt es sich um die beiden Tiefbrunnen IIA und XVIIA und um die Brunnen V, VI, VII und XVIIA, deren Einzugsgebiete größtenteils bzw. ausschließlich in den nichtlandwirtschaftlich genutzten Bereichen (Wald, Flugplatz, Golfplatz) des Wasserschutzgebiets Föhr-Ost liegen.

In Föhr-West ist die Bandbreite der Konzentrationen in den Brunnen weniger ausgeprägt als in Föhr-Ost. Die Messwerte liegen in einem Intervall von $0,5 - 1,5 \mu\text{g/l}$. Weil das Wasserschutzgebiet Föhr-West fast ausschließlich landwirtschaftlich genutzt wird, sind im Gegensatz zu Föhr-Ost alle Brunnen belastet, sodass sich am Werksausgang Föhr-West kein "Verdünnungseffekt" einstellt und das Trinkwasser mit $0,69 \mu\text{g/l}$ eine entsprechend höhere Desphenylchloridazon-Konzentration aufweist als dasjenige in Föhr-Ost.

Die Brunnen des Wasserbeschaffungsverbandes "Föhr" werden seit Jahren auf den PSMBP-Wirkstoff Chloridazon, aus dem der Metabolit Desphenylchloridazon hervorgeht, untersucht, ohne dass jemals ein positiver Befund auftrat, auch nicht in Spuren unterhalb des Grenzwertes. Daher kam der Nachweis des Metaboliten Desphenylchloridazon für den Verband völlig unerwartet.

3. Toxikologische Bewertung des Metaboliten

Bei dem PSMBP-Grenzwert der TrinkwV handelt es sich um einen trinkwasserhygienischen Vorsorgewert, der toxikologisch nicht begründet ist. Soll heißen: Der Grenzwert ist – bezogen auf den einzelnen Stoff (hier also Desphenylchloridazon) – in der Regel sehr viel niedriger als aus gesundheitlichen Gründen erforderlich. Es gibt gleichwohl gute Gründe dafür, den Grenzwert auf dem extrem niedrigen Niveau von 0,1 µg/l anzusiedeln, die z.B. bei DIETER (2003) nachgelesen werden können.

Im Falle der Nichteinhaltung eines Grenzwertes kann das Gesundheitsamt nach § 9 Abs. 6 TrinkwV zulassen, dass von dem betroffenen Grenzwert in einer vom Gesundheitsamt festzusetzenden Höhe während eines von ihm festzulegenden Zeitraums (der jedoch 3 Jahre nicht überschreiten darf) abgewichen werden kann, sofern die Weiterführung der Wasserversorgung nicht zu einer Gefährdung der menschlichen Gesundheit führt und die Wasserversorgung in dem betroffenen Gebiet nicht auf andere zumutbare Weise aufrechterhalten werden kann. Die maximal zulässige Abweichung vom Grenzwert fußt dabei auf einer toxikologischen Bewertung des betreffenden Stoffes.

Im Rahmen der toxikologischen Bewertung muss zwischen dem Trinkwasser-Leitwert und dem Trinkwasser-Maßnahmewert unterschieden werden. Der Trinkwasser-Leitwert eines Stoffes kann als gesundheitlich duldbare Höchstkonzentration während kurzfristiger Überschreitungsphasen des Grenzwerts angesehen werden. Für Desphenylchloridazon hat das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) einen Trinkwasser-Leitwert von 350 µg/l ermittelt. Bei dauerhafter Belastung des Trinkwassers muss die zulässige Höchstkonzentration entsprechend niedriger angesetzt werden. Für diesen Fall halten das BfR und das Umweltbundesamt (UBA) eine Desphenylchloridazon-Konzentration bis 10 µg/l für vertretbar. Dieser Maximalwert ist der Trinkwasser-Maßnahmewert. Er kann in Bezug auf die festgestellten Grenzwertüberschreitungen an den Werksausgängen Föhr-Ost und Föhr-West (siehe oben) als Vergleichsmaßstab dienen und wird an beiden Werksausgängen weit unterschritten.

Schlussfolgerung: Nach derzeitigem Kenntnisstand besitzt Desphenylchloridazon im vorliegenden Konzentrationsbereich von < 1 µg/l keine toxische Wirkung. Daher ist weder akut noch langfristig eine Gefährdung der menschlichen Gesundheit durch das abgegebene Trinkwasser zu befürchten.

Ein kleines Rechenbeispiel sei hier erlaubt, das den extrem geringen Gehalt des Desphenylchloridazon im Föhrer Trinkwasser verdeutlichen soll. Trinkt ein Mensch über einen Zeitraum von 80 Jahren täglich 3 Liter Wasser des Wasserwerks Föhr-West, so nimmt er bei der aktuellen Konzentration von 0,69 µg/l = 0,00069 mg/l = 0,00000069 g/l in 80 Jahren nur etwa 60 mg (0,06 g) Desphenylchloridazon auf.

4. Ausnahmegenehmigung nach § 9 (6) TrinkwV

Das Kreisgesundheitsamt wurde entsprechend den Vorschriften der TrinkwV umgehend über die positiven Befunde von Desphenylchloridazon in den Brunnen des Verbandes informiert. In Anlehnung an die Empfehlung des Bundes (BfR und UBA), der sich auch die Trinkwasserhygienekommission des Landes Schleswig-Holstein angeschlossen hat, wurde dem Was-

serbeschaffungsverband "Föhr" mit Schreiben vom 26.02.2008 durch den Landrat des Kreises Nordfriesland die Genehmigung erteilt, Trinkwasser mit einem Maximalwert der Desphenylchloridazon-Konzentration von 10 µg/l an seine Kunden abzugeben. Die Ausnahme-genehmigung ist auf 3 Jahre befristet.

5. Herkunft des Metaboliten

Desphenylchloridazon ist ein Abbauprodukt des Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffs Chloridazon (Herbizid), das seit 1964 im Handel ist und vorwiegend im Rübenanbau sowie in Sonderkulturen (u.a. Mangold, Rote Beete, Zwiebeln) verwendet wird. Ein Zusammenhang zwischen den Funden des Metaboliten Desphenylchloridazon und dem Futterrübenanbau auf der Föhrer Geest in früheren Zeiten muss daher vermutet werden. Über die genaueren Umstände der Verwendung von Chloridazon auf Föhr (Zeiten, Flächen, Aufwandmengen) ist jedoch nichts bekannt.

6. Erforderliche Maßnahmen: Wie geht es weiter?

Grundsätzlich dürfte es sich beim Desphenylchloridazon um eine Altlast handeln, da Futterrüben auf Föhr nicht mehr angebaut werden und Chloridazon auf sandigen Böden nicht mehr zugelassen ist. Auf lange Sicht dürfte der Stoff mit der Grundwasserströmung quantitativ aus dem System ausgetragen werden. Welcher Zeitraum hierfür allerdings erforderlich ist, dazu können keine belastbaren Aussagen gemacht werden, weil zu den Einträgen ins Grundwasser (Wann? Wo? Wie viel?) und zum Umweltverhalten des Stoffes (Bindung an den Boden, biologischer Abbau) keinerlei Erkenntnisse vorliegen.

Der Wasserbeschaffungsverband "Föhr" wird Maßnahmen ergreifen, um die Desphenylchloridazon-Konzentration an den Werksausgängen zu minimieren. Wir werden uns nicht auf der Ausnahmegenehmigung ausruhen, sondern die schnellstmögliche Einhaltung des Grenzwertes anstreben, und die Bevölkerung der Insel Föhr über die Ergebnisse unserer Bemühungen unterrichten.

Betroffene Brunnen und Werksausgänge werden alle 3 Monate auf Desphenylchloridazon hin untersucht. Die Messwerte werden veröffentlicht (Inselbote, Website).

7. Routine-Untersuchung der Brunnen auf PSMBP

Die Brunnen der öffentlichen Wasserversorgung sind 1mal im Jahr auf PSMBP und deren relevante Metabolite hin zu untersuchen. Im Falle eines positiven Befundes wird das Untersuchungsintervall für den betreffenden Stoff auf 3 Monate verkürzt. Zusätzlich muss dann der Werksausgang auf diesen Stoff hin untersucht werden. Die Überwachung der Brunnen ist zwar aufwändiger als die Überwachung der Werksausgänge – der Wasserbeschaffungsverband "Föhr" z.B. betreibt 2 Wasserwerke mit insgesamt 17 Brunnen –, bietet jedoch den Vorteil, dass Belastungen des Grundwassers mit PSMBP früher erkannt werden können. Würde

nur der Werksausgang überwacht, wären Belastungen einzelner Brunnen aufgrund des Verdünnungseffekts am Werksausgang unter Umständen nicht nachweisbar.

Die aktuelle Liste der in Schleswig-Holstein routinemäßig zu untersuchenden PSMBP und relevanten Metaboliten umfasst derzeit die folgenden 31 Stoffe:

Atrazin	Desphenylchloridazon	Metolachlor
Bentazon	Diflufenican	Metribuzin
Bromacil	Dimefuron	Monuron
Carbetamid	Diuron	Oxadixyl
Chloridazon	Hexazinon	Picolinafen
Chlortoluron	Isoproturon	Propazin
Cloquintocet-mexyl	MCPA	Quinmerac
Desethylatrazin	Mecoprop (MCP)	Simazin
Desethylterbuthylazin	Metamitron	Terbuthylazin
Desisopropylatrazin	Metazachlor	2,4-D
		2,6-Dichlorbenzamid

Von den Stoffen aus der Liste wird neben Desphenylchloridazon nur Atrazin in Brunnen VII Föhr-West gelegentlich noch nachgewiesen – und zwar in winzigen Spuren weit unterhalb des Grenzwertes der TrinkwV. Die Atrazin-Analyse der Werksausgänge Föhr-Ost und Föhr-West ist stets ohne Befund. Das Atrazin wurde seit den 1970er Jahren im Silomaisanbau verwendet; seine Anwendung ist seit 1991 in der Bundesrepublik verboten. Es handelt sich demnach wie im Falle des Desphenylchloridazon um eine Altlast, die mittlerweile jedoch weitestgehend abgebaut ist und von der keinerlei Bedrohung für die Trinkwasserversorgung mehr ausgeht.

Für PSMBP-Analysen von Brunnen und Werksausgängen wird der Wasserbeschaffungsverband "Föhr" in 2008 voraussichtlich einen Betrag von rund 13.000,- € (netto) ausgeben.

8. Literaturverzeichnis

BUNDESREGIERUNG (2001): Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung vom 21. Mai 2001. BGBl. I Nr. 24 vom 28.05.2001, S. 959.

DIETER, H.H. (2003): Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte im Trinkwasser. In: A. Grohmann, U. Hässelbarth & W. Schwerdtfeger (Hrsg.): Die Trinkwasserverordnung: Einführung und Erläuterungen für Wasserversorgungsunternehmen und Überwachungsbehörden. 4. Aufl., E. Schmidt Verlag, Berlin, S. 405-415.

Wrixum, den 11. März 2008

gez. Dr. Hark Ketelsen
(Geschäftsführer des Wasserbeschaffungsverbandes "Föhr")