Metabolite von PBSM in Trinkwasser:

- Eine “Never-Ending-Story? -

11. Jahrestagung Trinkwasserringversuche
Osnabrück, ZUK
02. März 2010)

DBU
Deutsche Bundesstiftung Umwelt

Ulrich Borchers

IWW
IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung gemeinnützige GmbH

Institut an der
Universität Duisburg Essen

Überblick

- Einleitung, Beschreibung des Problems
  - PBSM-Metabolite im Sinne der TrinkwV?
  - Sonstige Spurenstoffe?
- Welche spielen eine Rolle, Befunde?
- Umgang mit dem Thema in der Praxis
  - Öffentlichkeit
  - Behörden und Wasserversorger
- Bewertung und Einstufung der Stoffe
  - Prinzipien
  - Einzelfallregelungen
- Wie geht es weiter?
  - Ping-Pong zwischen Analytik und Bewertung?

Regelung der chemischen Parameter in der TrinkwV 2001

- **§ 6, Absatz 1** der TrinkwV
  ("Chemische Anforderungen")

- Generelle Forderung nach gesundheitlicher Unbedenklichkeit:
  - ***"Im Wasser für den menschlichen Gebrauch dürfen chemische Stoffe nicht in Konzentrationen enthalten sein, die eine Schädigung der Gesundheit besorgen lassen."***

- Begründung zur TrinkwV stellt klar,
  - dass dies nicht bedeutet, die Untersuchungen auf eine unverhältnismäßig große Anzahl aller denkbarer toxischen Stoffe auszudehnen

Regelung der chemischen Parameter in der TrinkwV 2001

- **§ 6, Absatz 2** der TrinkwV
  (“Chemische Anforderunge

- Aufgelistete Grenzwerte dü
  - Z.B. die Grenzwerte der Anla

2	**Benzol**	**1**
7	**1,2-Dichlorethan**	**3**
10 11	**Pflanzenschutz-mittel und Biozidprodukte**	**(E) 0,1** **(S) 0,5**
14	**Trichlorethen, Tetrachlorethen**	**(S) 10**

Bemerkung zu lfd. Nr 10 (Anl.2 Teil I)
Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte bedeuten:
organische Insektizide,
organische Herbizide,
organische Fungizide,
organische Nematizide,
…..

und die relevanten Metaboliten, Abbau-Reaktio
...

Regelung der chemischen Parameter in der TrinkwV 2001

- **§ 6, Absatz 3** der TrinkwV
  (“Chemische Anforderungen”)

- Minimierungsgebot:
  - ***„Konzentrationen von chemischen Stoffen, die das Wasser für den menschlichen Gebrauch verunreinigen oder seine Beschaffenheit nachteilig beeinflussen können, sollen so niedrig gehalten werden, wie dies nach den allgemein anerkannten Regeln der Technik mit vertretbarem Aufwand unter Berücksichtigung der Umstände des Einzelfalls möglich ist.“***

Für PBSM heißt das….?

- **PBSM unterliegen dem Grenzwert der TrinkwV**
  - dieser ist politisch bedingt,
  - gesellschaftlich unumstößlich
  - toxikologisch in der Regel unbegründet
- **Relevante Metabolite**
  - leider keine Definition in der Verordnung
  - daher Klärung durch UBA nötig
    - toxikologische Relevanz
    - Wirkungsrelevanz
- **Nicht relevante Metabolite (nrM)**
  - unterliegen keinem Grenzwert, aber
  - Gesundheitlichen Orientierungswerten (GOW)

Die nicht relevanten Metabolite (nrM)…

Empfehlung des Umweltbundesamtes

Bundesgesundheitsbl - Gesundheitsforsch - Gesundheitsschutz 2008 · 51:797–801
DOI 10.1007/s00103-008-0589-3
© Springer Medizin Verlag 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
Online-Freigabe: 4. April 2008

Die nicht relevanten Metabolite (nrM)…

- **werden nach Einzelfallprüfungen veröffentlicht und mit GOW's versehen**

Umwelt Bundes Amt
Für Mensch und Umwelt

BfR
Risiken erkennen – Gesundheit schützen

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

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

- **Problem:**
  - **Werte am GOW sind bis auf Weiteres hinnehmbar**
  - **GOW sind keine Grenzwerte und ggf. zeitlich variabel**

Gesundheitliche Orientierungswerte (GOW)

- GOW sind gesundheitlich nicht scharf begründet, sondern trinkwasserhygienisch unterlegte gesundheitliche Vorsorgewerte.
- Beispiele zu aktuellen Festlegungen:

Stand 6.11.2009	GOW
Chloridazon-Metabolit B	3,0 µg/l
Chloridazon-Metabolit B1	3,0 µg/l
2,6-Dichlorbenzamid	3,0 µg/l
DMS	1,0 µg/l
Metazachlor-Metabolit BH 479-4	1,0 µg/l
Metazachlor-Metabolit BH 497-8	3,0 µg/l
S-Metolachlor-Metabolit CGA 351916	3,0 µg/l
S-Metolachlor-Metabolit CGA 380168	3,0 µg/l

www.umweltdaten.de/wasser/themen/trinkwassertoxikologie/tabelle_gow_nrm.pdf

Für sonstige Spurenstoffe heißt das….?

- **Der PBSM-Grenzwert ist an die Wirkung gebunden**
  - **viele organische Spurenstoffe fallen nicht darunter**
- **Toxikologisch bedingte Regelungen gemäß § 6, Absatz 1 möglich**
- **Minimierungsgebot ist ein „stumpfes Schwert“**

Für sonstige Spurenstoffe heißt das….?

- **GOW werden im Rahmen von Einzelfallbewertungen veröffentlicht**
  - **Die GOW sind oft deutlich höher als für PBSM**
  - **Dies ist dem Verbraucher nur schwer zu vermitteln**
  - **Nullwertforderung wird subjektiv erwartet**

Für sonstige Spurenstoffe heißt das….?

Bundesgesundheitsbl - Gesundheitsforsch - Gesundheitsschutz 2003 · 46:249–251
DOI 10.1007/s00103-002-0576-7

Empfehlung des Umweltbundesamtes

Bewertung der Anwesenheit teil- oder nicht bewertbarer Stoffe im Trinkwasser aus gesundheitlicher Sicht

Empfehlung des Umweltbundesamtes
nach Anhörung der Trinkwasserkommission
beim Umweltbundesamt

http://www.umweltbundesamt.de/wasser-e/themen/drinking-water/empfehlungen.htm

Überblick

- **Einleitung, Beschreibung des Problems**
  - PBSM-Metabolite im Sinne der TrinkwV?
  - Sonstige Spurenstoffe?
- **Welche spielen eine Rolle, Befunde?**
- **Umgang mit dem Thema in der Praxis**
  - Öffentlichkeit
  - Behörden und Wasserversorger
- **Bewertung und Einstufung der Stoffe**
  - Prinzipien
  - Einzelfallregelungen
- **Wie geht es weiter?**
  - Ping-Pong zwischen Analytik und Bewertung?

Vorkommen von PSM und Metaboliten in NRW

- PBSM

  Atrazin
  Bentazon
  Chloridazon
  Diuron
  Ethofumesat
  Isoproturon
  Mecoprop
  Metamitron
  Methabenzthiazuron
  Metribuzin
  Simazin
  Terbutylazin

  weitere

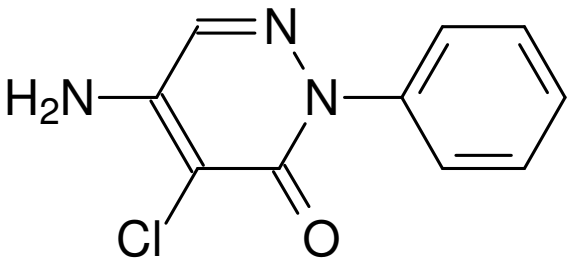
- Metaboliten

  AMPA
  Chloridazon Met B
  Chloridazon Met B1
  Desethylatrazin
  Desisopropylatrazin
  2,6-Dichlorbenzamid (BAM)
  DMS
  Metazachlor BH 479-4
  Metazachlor BH 479-8
  S-Metolachlor (CGA 351916)
  S-Metolachlor (CGA 380168)

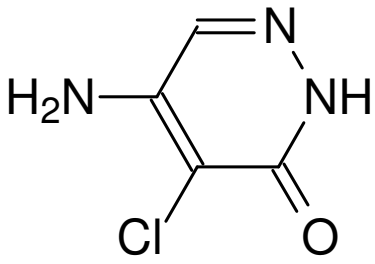
  … weitere

Beispiel Desphenylchloridazon

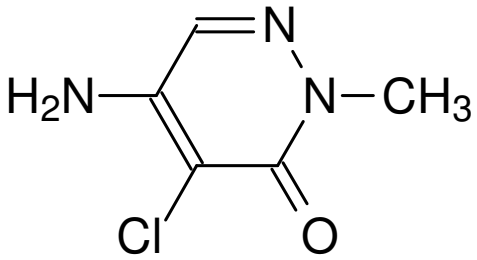
- **Es werden 2 Metaboliten (B und B1) gebildet.**



Chloridazon



Desphenylchloridazon (B)



Methyl-Desphenylchloridazon (B1)

Chloridazon-Metaboliten in Wässern aus NRW

- Ergebnisse der Untersuchungen auf Desphenylchloridazon (Met-B) und Methyl-Desphenylchloridazon (Met-B1)

Chloridazon-B	Grundwasser (µg/l)	Rohwasser (µg/l)	Trinkwasser (µg/l)
Median	1,10	0,91	0,06
90 Perzentil-Wert	3,20	3,77	1,64
Maximalwert	8,34	7,40	**4,60**
Chloridazon-B1			
Median	0,30	0,19	0,08
90 Perzentil-Wert	0,92	0,98	0,43
Maximalwert	2,60	1,50	0,55

Desphenyl-Chloridazon in Baden-Württemberg

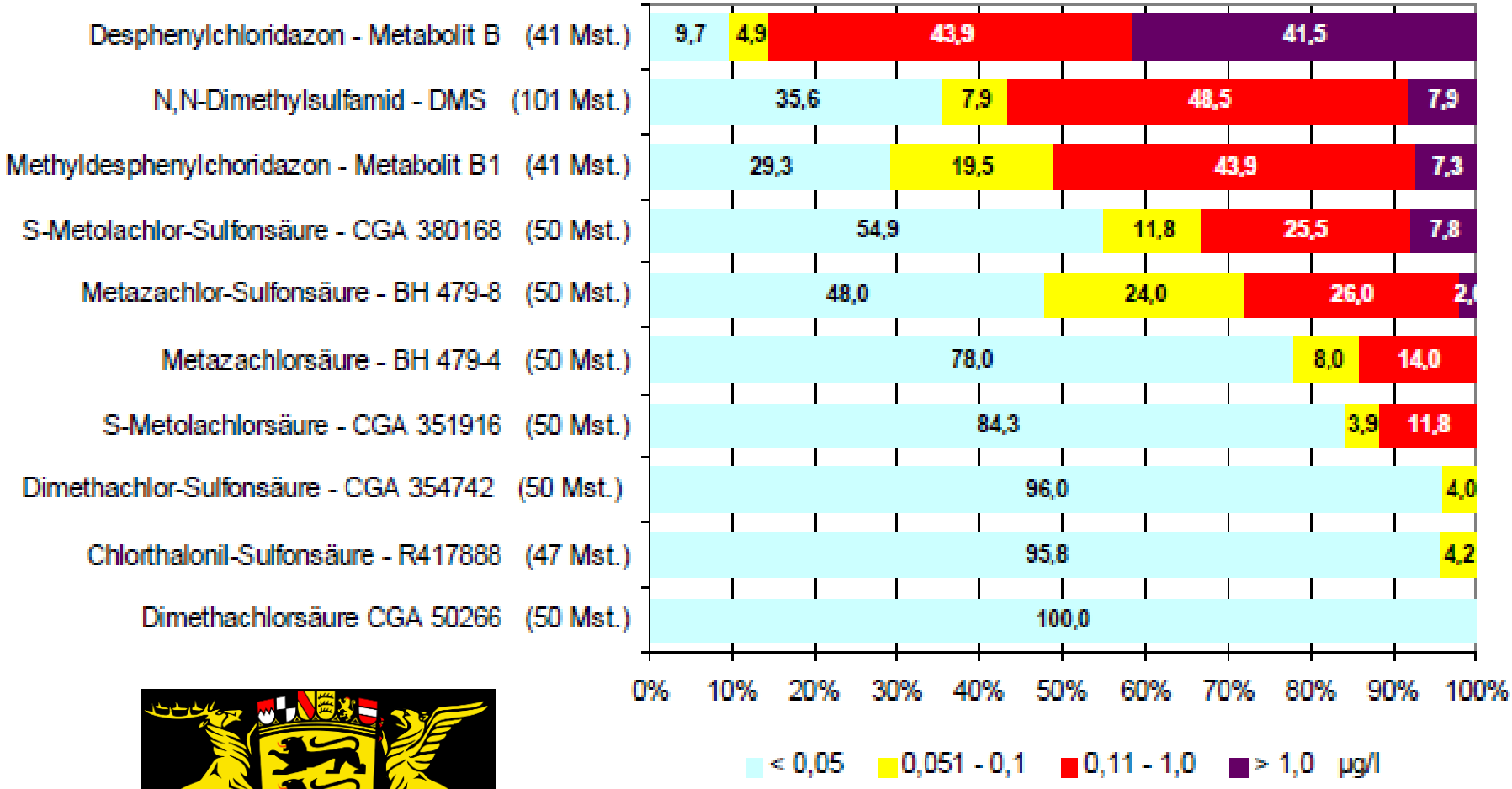
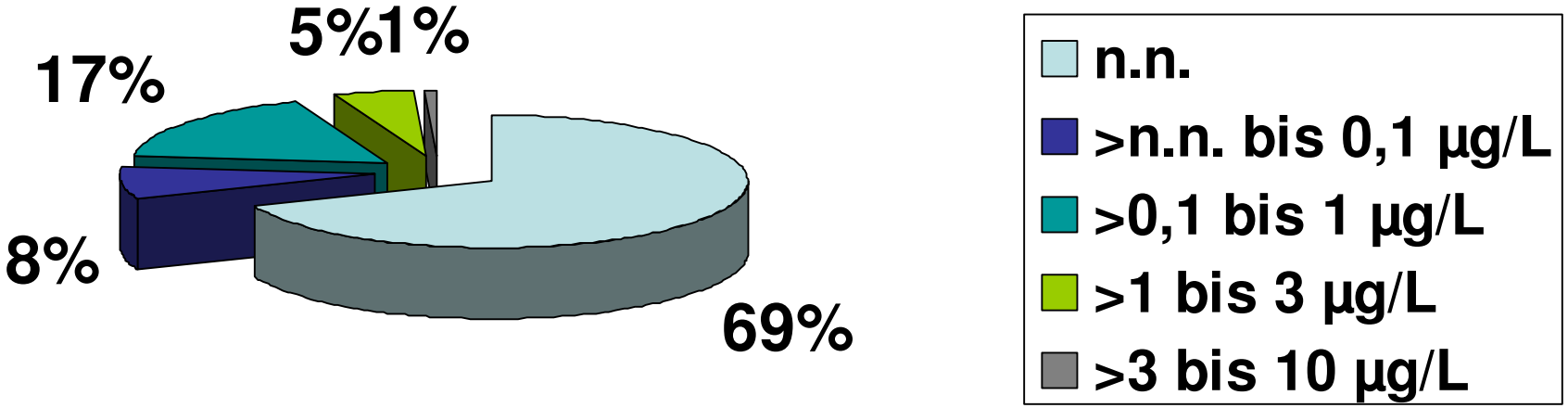


Tabelle: B. Schneider, LUBW Baden-Württemberg

Grund- und Rohwassermessstellen in Hessen Desphenyl-Chloridazon Befunde 2008



Anzahl der Messstellen: n = 103
Dr. Berthold, HLUG 2009

Überblick

- **Einleitung, Beschreibung des Problems**
  - PBSM-Metabolite im Sinne der TrinkwV?
  - Sonstige Spurenstoffe?
- **Welche spielen eine Rolle, Befunde?**
- **Umgang mit dem Thema in der Praxis**
  - Öffentlichkeit
  - Behörden und Wasserversorger
- **Bewertung und Einstufung der Stoffe**
  - Prinzipien
  - Einzelfallregelungen
- **Wie geht es weiter?**
  - Ping-Pong zwischen Analytik und Bewertung?

Wahrnehmung in der Öffentlichkeit

STADT FRANKFURT AM MAIN

DER MAGISTRAT

Stadtgesundheitsamt

Chloridazon-Desphenyl im Frankfurter Trinkwasser
Ausnahmegenehmigung nach § 9 Abs. 1, 6 und 11 TrinkwV 2001 in Verbindung mit § 37 und 39 des Infektionsschutzgesetz
Ihre Anzeige vom 16. Februar 2007 gemäß § 16 Abs.1 TrinkwV 2001
Erlass des Hessischen Solzialministeriums vom 18.04.2007

Nach: B. Post, HW

Sehr geehrte Damen und Herren,

gemäß § 9 Abs. 6 Trinkwasserverordnung 2001 (TrinkwV) wird hinsichtlich Ihrer betroffenen Wasserversorgungsanlagen in Frankfurt am Main Folgendes angeordnet:

1. Auf der Grundlage des o.g. Erlasses des Hessischen Sozialministeriums wird hiermit ein Ausnahmewert für die maximal zulässige Konzentration an Chloridazon-Desphenyl im Frankfurter Trinkwasser von 10 µg/l festgesetzt. Gemäß § 9 Abs. 6 TrinkwV ist die Zulassung dieser Abweichung auf maximal 3 Jahre befristet.
2. Nach § 20 Abs. 1 ist das Trinkwasser an representativen betroffenen Stellen vierteljährlich auf den PSMBP-Metaboliten Chloridazon-Desphenyl zu untersuchen.
3. Die betroffenen Verbraucher sind gemäß § 9 Abs. 11 angemessen über die Abweichung und getroffenen Maßnahmen zu informieren.

- **Es wird ein Wecker in Gang gesetzt, der 3 Mal 3 Jahre tickt!**
- **Und was kommt dann?**

Wahrnehmung in der Öffentlichkeit

Verbotenes Gift im Trinkwasser

Stadtwerke schließen vorsorglich zwei Brunnen, obwohl Grenzwerte nicht erreicht werden.

Von Ulrich Lhotzky-Knebusch

Elmshorn. Erstmalig wurde im Trinkwasser, das die Stadtwerke Elmshorn liefern, N.N.-Dimethylsulfamid (DMS) gefunden. Vorsorglich legten die Werke

nicht öffentlichen Teil der Sitzung mit dem Thema. Kommenden Montag soll es im Ausschuss für Stadtwerke und kommunale Dienste behandelt werden.

Trin
Deutsc
den Ko
der Mi
entdec
2006 i
Forsch

den außer Betrieb gesetzten Brunnen, liegen unter einem Mikrogramm. Geschlossen wurden, erklärte Heike Jahn von Stadtwerken auf EN-Anfrage, die Brunnen als reine Vor-

PFT in der Ruhr. Behörden sehen keine Gefahr. Aber Experten warnen vor dem Gift

5 Wahrheiten über unser Trinkwasser

SAMSTAG 4. AUGUST 2007 RHEINISCHE POST

PFT – das Gift ist überall

Die **Perfluortenside** oder PFT sind nach der Verseuchung des **Sauerlandes** mit Düngemitteln ins Gerede gekommen. Man findet das Gift vielerorts, in Jacken und Pfannen etwa. Ob es Krebs auslöst, ist indes umstritten.

Proteste wie hier in Burgkirchen an der Alz schärften das Bewusstsein für die Gefahren durch PFT. FOTO: DPA

Wahrnehmung in der Öffentlichkeit

- **Meldungen über neue Stoffe im Trinkwasser sind immer beunruhigend**
  - **unabhängig von den berichteten Zahlenwerten**
    - **Früher → µg/l**
    - **Heute → ng/l**
- **Verbraucher erwartet reines, genusstaugliches und unbedenkliches Produkt**
- **Subjektiver Eindruck, das Wasser sei nicht trinkbar**
- **Differenzierung und Einordnung der Informationen und Fakten schwierig**

Vom Chaos der Grenzwerte

Grenzwerte **Vorsorgewert** **Warnwert**

Gesundheitlicher Orientierungswert

Indikatorwert **Leitwert** **Gefahrenwert**

Maßnahmenwert **Besorgniswert**

Vorsorge-Maßnahmewert

gesundheitlicher Kappungswert

Überblick

- **Einleitung, Beschreibung des Problems**
  - PBSM-Metabolite im Sinne der TrinkwV?
  - Sonstige Spurenstoffe?
- **Welche spielen eine Rolle, Befunde?**
- **Umgang mit dem Thema in der Praxis**
  - Öffentlichkeit
  - Behörden und Wasserversorger
- **Bewertung und Einstufung der Stoffe**
  - Prinzipien
  - Einzelfallregelungen
- **Wie geht es weiter?**
  - Ping-Pong zwischen Analytik und Bewertung?

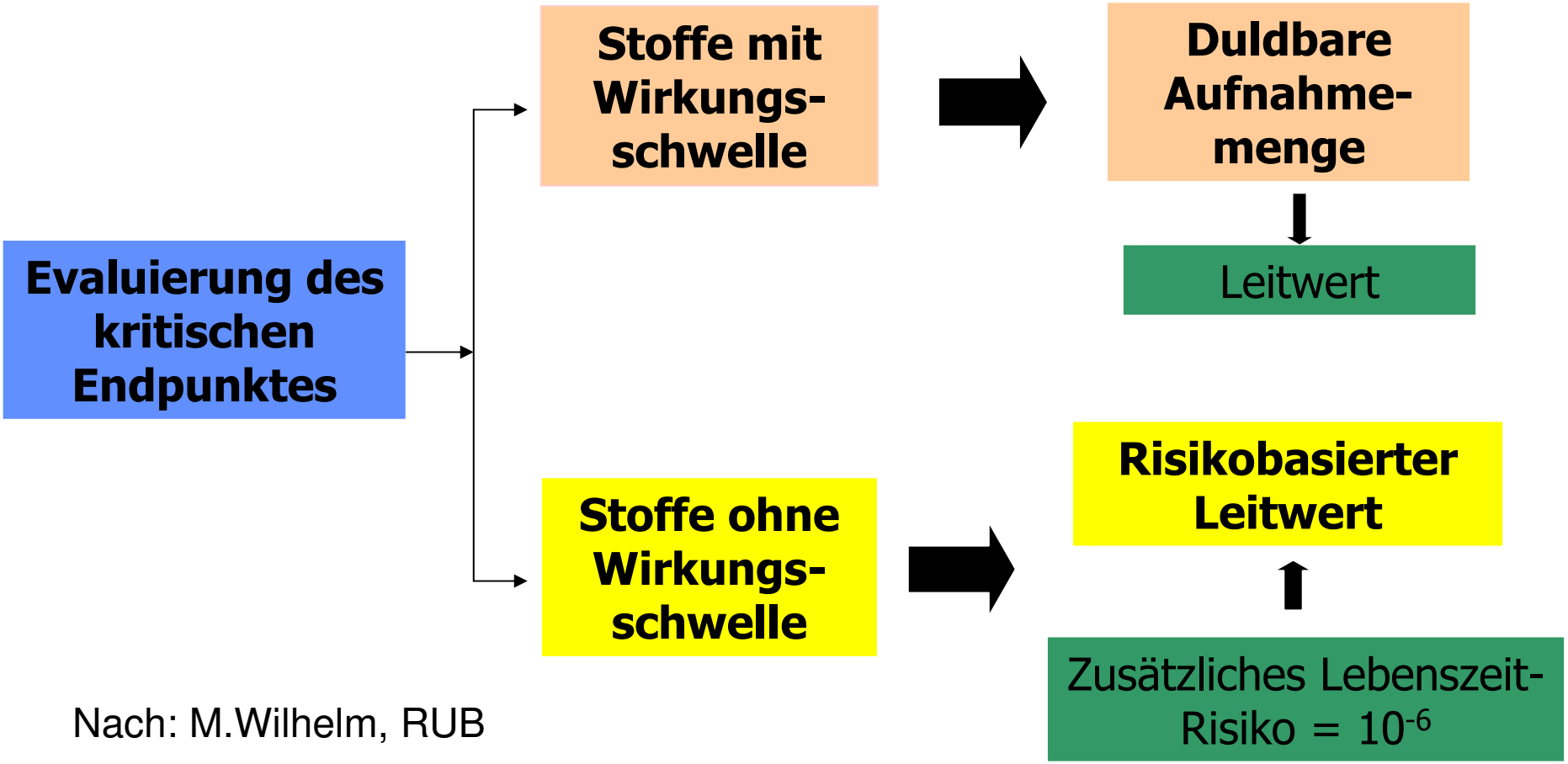
Regulatorisch toxikologische (epidemiologische) Bewertung von Trinkwasser-Kontaminanten

- Humandaten (Epidemiologie)
- Anreicherungspotenzial beim Menschen (HWZ)
- Genotoxisch? (initiierendes Kanzerogen, starkes Kanzerogen)
- Mechanistische Daten zur Kanzerogenese
- Neurotoxisch, reproduktionstoxisch, immunotoxisch?
- Daten zur (oralen) subchronischen Toxizität
- Daten zur (oralen) chronischen Toxizität
- QSAR (Struktur-Aktivitätsbeziehung)

Ableitungskonzepte für Höchstwerte in Abhängigkeit des kritischen Endpunktes

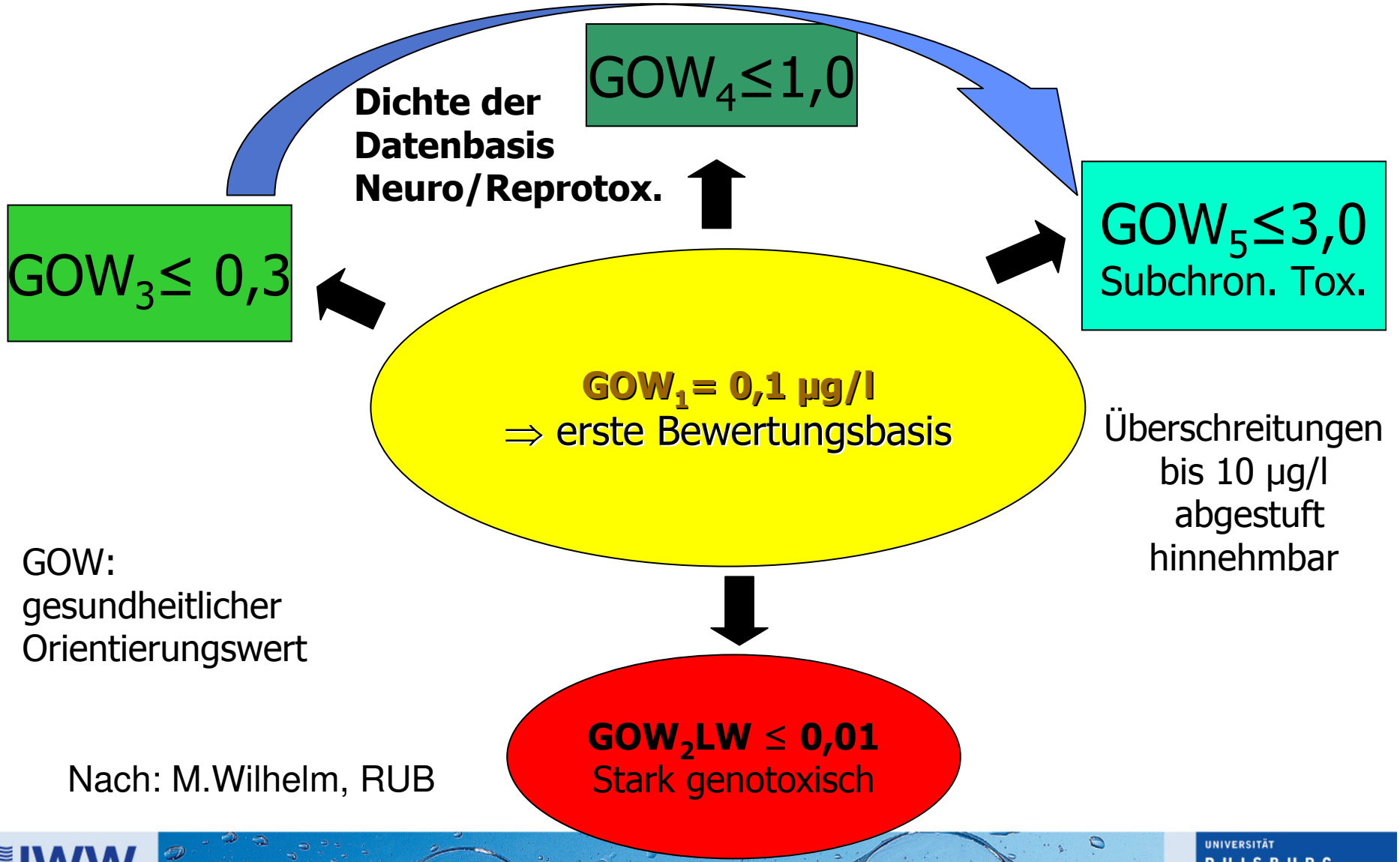
(ausreichende Datenbasis)

⇨ Daten zur oralen chronischen Toxizität verfügbar



Nach: M.Wilhelm, RUB

Stoffe mit lückenhafter Datenbasis



Überschreitungen bis 10 µg/l abgestuft hinnehmbar

GOW: gesundheitlicher Orientierungswert

Nach: M.Wilhelm, RUB

Gesundheitsbasierte Höchstwerte

Wissenschaft **Management**

nach Dieter 2009

Vorsorgewert (VW)

Warnwert	**GOW**
Besorgniswert	**Leitwert LW**
Gefahrenwert	**Maßnahmewert MW**

Leitlinie des UBA für die Bewertung

http://www.umweltbundesamt.de/wasser-e/themen/drinking-water/empfehlungen.htm

Bundesgesundheitsbl - Gesundheitsforsch - Gesundheitsschutz 2003 · 46:249–251
DOI 10.1007/s00103-002-0576-7

Umwelt Bundes Amt
Für Mensch und Umwelt

Empfehlung des Umweltbundesamtes

Bewertung der Anwesenheit teil- oder nicht bewertbarer Stoffe im Trinkwasser aus gesundheitlicher Sicht

Empfehlung des Umweltbundesamtes nach Anhörung der Trinkwasserkommission beim Umweltbundesamt

Das Beispiel PFC → Bewertungsgrundlagen

- Chronische orale Toxizitätsstudien waren vorhanden (NOAEL, TDI)
- Zielorgan Leber (Tumore bei Nagern)
- Nur schwache Hinweise auf Gentoxizität
- Mechanismus der Peroxisomenproliferation beim Menschen nicht relevant
- Lange Halbwertzeiten beim Mensch bei den Unsicherheitsfaktoren eingeflossen

Gesundheitsbasierte Höchstwerte PFOS und PFOA

Vorsorgewert (VW) ≤ 0,1 µg/l

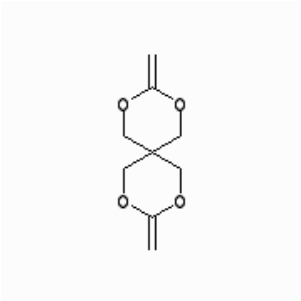
GOW ≤ 0,1 µg/l

Leitwert LW ≤ 0,3 µg/l

Maßnahmewert MW
0,5 µg/l Säuglinge
5,0 µg/l Erwachsene

Andere Stoffe

- **PFBA**
  - Leitwert = 7,0 µg/l
- **NDMA (Nitrosodimethylamin)**
  - GOW = 0,01 µg/l lebenslang
  - GOW = 0,1 µg/l max. 10 Jahre
- **Sulfolan (Ruhr, Chemieunfall)**
  - Leitwert = 34 µg/l
- **TOSU (Ruhr, genehmigte Einleitung)**
  - GOW = 0,3 µg/l
- **Problem:**
  - Bewertung braucht Zeit
  - Werte können variieren (i.d.R. steigen)



Überblick

- **Einleitung, Beschreibung des Problems**
  - PBSM-Metabolite im Sinne der TrinkwV?
  - Sonstige Spurenstoffe?
- **Welche spielen eine Rolle, Befunde?**
- **Umgang mit dem Thema in der Praxis**
  - Öffentlichkeit
  - Behörden und Wasserversorger
- **Bewertung und Einstufung der Stoffe**
  - Prinzipien
  - Einzelfallregelungen
- **Wie geht es weiter?**
  - Ping-Pong zwischen Analytik und Bewertung?

Wie geht es weiter?

- **Analytik wird immer neue Stoffe entdecken**
  - **steigende Sensitivität**
  - **Non-Target-Analytik**

- **Schwerpunkte bei TRW aus Oberflächenwasser**

- **Instrumentarium der Bewertung muss für jeden Stoff ablaufen, bis LW oder GOW gefunden**
  - **Keine Grenzwerte!!!**

Wie geht es weiter?

- **Ist das gegenüber dem politischen PBSM-GW**
  - **Gerecht?**
  - **Vermittelbar?**
  - **Handhabbar (Wer macht es in welcher Zeit)?**

- **Neue Ansätze sind nötig**
  - **A) Gleichschaltung aller Organischen Spurenstoffe mit dem PBSM-Grenzwert**
    - **Ist in der revidierten TrinkwV vergeblich versucht worden!**
    - **Im 1. Referentenentwurf gab es in Anlage 2, T.1 einen neuen GW für „Relevante Kontaminanten“ in Höhe von 0,1 µg/l**

Wie geht es weiter?

Neue Ansätze sind nötig

- B) TTC-Konzept (Thresholds of Toxicological Concern)
  - *„A pragmatic risk assessment tool based on the principle of establishing a human exposure threshold value for all chemicals, below which there is a very low probability of an appreciable risk to human health“*
  - **Für alle nrM würde z.B. ein GOW von 3,0 µg/l resultieren**
    - S. Melching-Kollmuss, W. Dekant, F. Kalberlah, Regul Toxicol Pharmacol, 2009; .
  - **Für andere Stoffe würden ähnliche Werte resultieren**