

# **Nicht relevante Metaboliten von Pflanzenschutzmitteln im Grundwasser, Fallbeispiel Metazachlor**



**Werner Beck,  
DLR Rheinhausen-Nahe-Hunsrück,  
Bad Kreuznach**

# Gliederung



Rheinland-Pfalz

Dienstleistungszentrum  
Ländlicher Raum  
Rheinhesse-Nahe-  
Hunsrück



- **Rechtsgrundlagen**
- gesellschaftliche Bedeutung
- nicht relevante Metaboliten
  - gültige Regelung
  - Fallbeispiel Metazachlor
- **Fazit**



# rechtliche Grundlagen



shutterstock - 306574667

## Regelung: Pflanzenschutzmittel im Oberflächenwasserkörper (OWK)

### Oberflächengewässerverordnung (OgewV)

- **Umweltqualitätsnorm (UQN)**

ökol. Zustand: 162 Stoffe, 54 PSM-Wirkst., 18 zugel. PSM Wirkst.

z.B.: **Diflufenican – 0,009 µg/l**

- **Rili 2013/39/EU** (legt prioritäre Stoffe fest)

chem. Zustand: 45 Stoffe, 18 PSM-Wirkst., 5 zugel. PSM Wirkst.

z.B.: **Aclonifen, Bifenox, Simazin**



# rechtliche Grundlagen



shutterstock - 306574667

Wasserschutzberatung RP

## Regelung: Pflanzenschutzmittel im Grundwasserkörper (GWK)

### Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001, geändert 2013)

Festlegung von Grenzwerten für Grund- und Trinkwasser

- Einzelwirkstoff - **0,1 µg/l**
- Summenwert mehrere Wirkstoffe - **0,5 µg/l**

gilt auch für Mineralwasser, da die Mineralwasserverordnung (Min/TafelWV) diesbezüglich keine Regelung trifft



# rechtliche Grundlagen



shutterstock - 306574667

Wasserschutzberatung RP

## Regelung: Pflanzenschutzmittel im Grundwasserkörper (GWK)

**Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001, geändert 2013)**

§ 6, Absatz 1: Chemische Anforderungen

Forderung nach gesundheitlicher Unbedenklichkeit

Im Wasser für den menschlichen Gebrauch dürfen chemische Stoffe nicht in Konzentrationen enthalten sein, die eine Schädigung der menschlichen Gesundheit besorgen lassen.



# rechtliche Grundlagen



Wasserschutzberatung RP

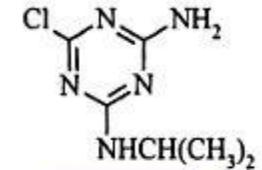
Was für Pflanzenschutzmittel gilt, ist auch bei relevanten Metaboliten anzuwenden

**Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001, geändert 2013)**

Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte sind definiert als:  
..... organische Insektizide, ... Herbizide, ... Fungizide, ... und die **relevanten Metaboliten**, Abbau- und Reaktionsprodukte



# rechtliche Grundlagen



Desethylatrazin

Was für Pflanzenschutzmittel gilt, ist auch bei relevanten Metaboliten anzuwenden

**Definition: relevante Metaboliten**

(im Sinne des Pflanzenschutzrechts)

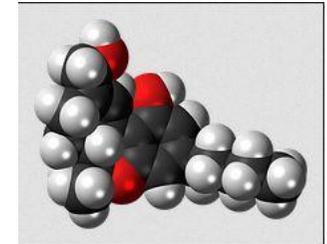
- besitzen hinsichtlich ihrer biologischen Wirksamkeit vergleichbare Eigenschaften wie der Wirkstoff
- gefährden wegen ihrer toxischen oder ökotoxischen Eigenschaften das Grundwasser andere Ökosysteme oder die Gesundheit von Mensch und Tier

Beispiele: **Desethylatrazin, 2,6-Dichlorbenzamid**



# rechtliche Grundlagen

## nicht relevante Metaboliten von Pflanzenschutzmitteln



### Definition: nicht relevante Metaboliten (inhaltlich)

- Empfehlung des UBA vom (April 2008) – keine Grenzwertfestlegung
- Abbauprodukte von Wirkstoffen, die keine oder n.n. biol. Wirksamkeit gegenüber dem Schaderreger aufweisen (PS-Recht), die aber bei andauernder Anwesenheit im Wasserkreislauf als potenziell gesundheitsschädigend angesehen werden (Trinkwasserhygiene).

[www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/374/dokumente/tabelle\\_gow\\_nrm\\_2.pdf](http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/374/dokumente/tabelle_gow_nrm_2.pdf)

Beispiele: **Desphenylchloridazon**, **Dimethylsulfamid**



# rechtliche Grundlagen



## Beispiel: Metabolismus von Chloridazon

Wirkstoff

Metabolit

Risiko

**Chloridazon → Desphenylchloridazon →**  
**toxikologisch ableitbare**  
**gesundheitlich duldbare**  
**Höchstkonzentration**

Grenzwert  
0,1 µg/l

Empfehlung  
3,0 µg/l

nach BfR  
bis 350 µg/l

**RELEVANT**



**Desphenyl-  
chloridazon**

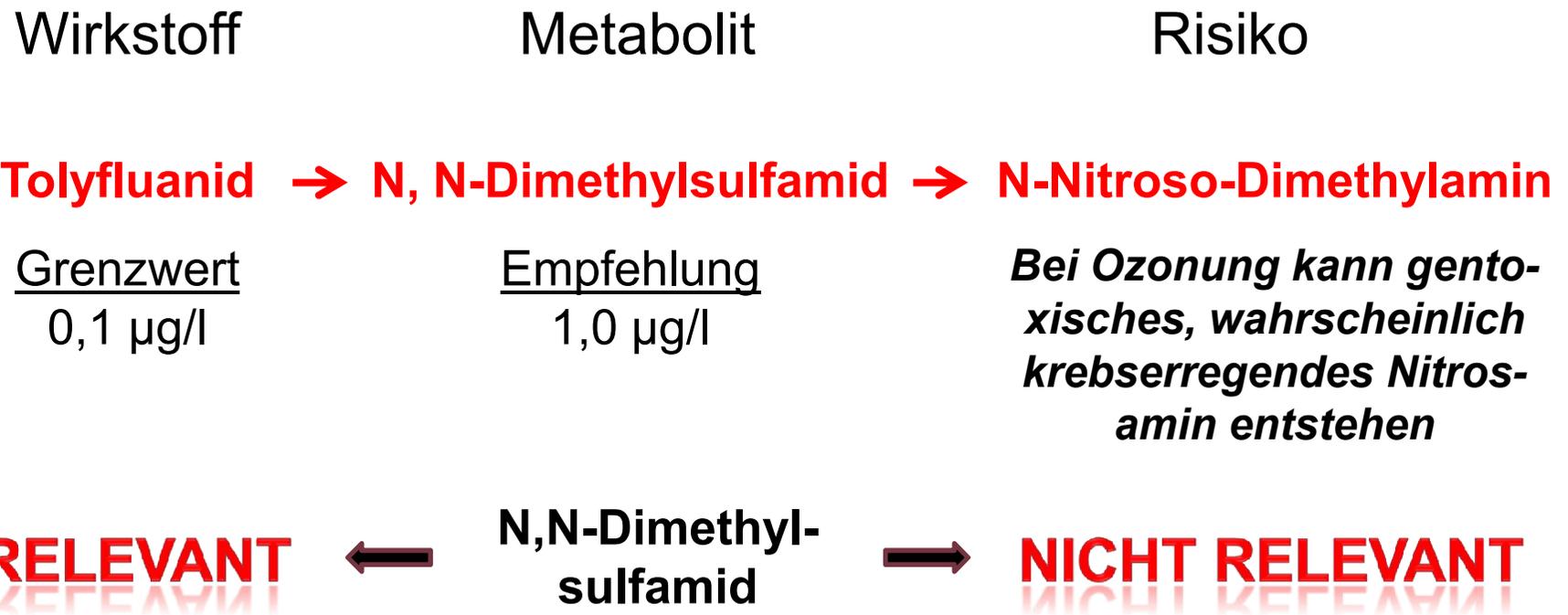
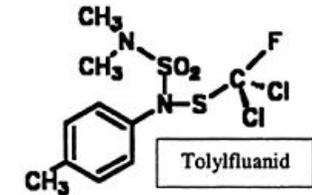


**NICHT RELEVANT**



# rechtliche Grundlagen

## Beispiel: Metabolismus von Tolyfluanid



# Gliederung



Rheinland-Pfalz

Dienstleistungszentrum  
Ländlicher Raum  
Rheinessen-Nahe-  
Hunsrück



- Rechtsgrundlagen
- **gesellschaftliche Bedeutung**
- nicht relevante Metaboliten
  - gültige Regelung
  - Fallbeispiel Metazachlor
- Fazit

# Gesellschaftliche Bedeutung



Rheinland-Pfalz

Dienstleistungszentrum  
Ländlicher Raum  
Rheinhesse-Nahe-  
Hunsrück



Wasserschutzberatung RP

## Schlagzeilen - Trinkwasserqualität



### STIFTUNG WARENTEST Drei Mineralwässer mit Pestiziden verunreinigt



Nicht relevante Metaboliten haben nur keine solchen Restwirkungen. Doch relevant: Nach Auffassung von ÖKO-TEST nichts in einem Produkt wie Mineralwasser "von ursprünglicher Reinheit" sein



# Gesellschaftliche Bedeutung

## Analyseverfahren



- Meldungen über Funde neuer Stoffe verunsichern  
früher -  $\mu\text{g/l}$   $\longleftrightarrow$  heute -  $\text{ng/l}$



### Veranschaulichung:

0,1 l Wein verteilt auf die Bevölkerung  
von Deutschland, Österreich und der  
Schweiz entspricht 0,1  $\mu\text{g/l}$

# Gesellschaftliche Bedeutung



Rheinland-Pfalz

Dienstleistungszentrum  
Ländlicher Raum  
Rheinessen-Nahe-  
Hunsrück



## Öffentliche Wahrnehmung

- Verbraucher erwartet reines, rückstandsfreies Produkt
- Einordnung von Informationen und Fakten schwierig
- subjektiver Eindruck schlechter Trinkwasserqualität  
→ **Nullwertforderung**

# Gesellschaftliche Bedeutung



Rheinland-Pfalz

Dienstleistungszentrum  
Ländlicher Raum  
Rheinessen-Nahe-  
Hunsrück

VDM

Verband Deutscher Mineralbrunnen e.V.

Wasserschutzberatung RP

## Bekannte Funde nicht relevanter Metaboliten im Mineralwasser

- 13 **nrM** wurden bislang im Mineralwasser nachgewiesen
- die Funde lagen **unterhalb** des Orientierungswertes

Quelle: VdM, Bonn

# Gliederung



Rheinland-Pfalz

Dienstleistungszentrum  
Ländlicher Raum  
Rheinhesse-Nahe-  
Hunsrück



- Rechtsgrundlagen
- gesellschaftliche Bedeutung
- **nicht relevante Metaboliten**
  - gültige Regelung
  - Fallbeispiel Metazachlor
- Fazit



# nicht relevante Metaboliten

## gültige Regelung

In Abstimmung mit dem BfR  empfiehlt das UBA abhängig von der Datenbasis zwei gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) und den Vorsorgemaßnahmewert (VMW)

→ trinkwasserhygiensch unterlegte gesundheitliche Vorsorgewerte

**GOW<sub>a</sub> - 1,0 µg/l**

**VMW - 10,0 µg/l**

**GOW<sub>b</sub> - 3,0 µg/l**



# nicht relevante Metaboliten



## gültige Regelung

„nrM“ nach PflSchG gelten als relevante Kontaminanten „relKont“ nach TWK

<b>GOW</b>	trinkwasserhygienisch bis auf weiteres (vorerst dauerhaft) hinnehmbarer gesundheitlicher Orientierungswert	bei Vorliegen aussagekräftiger toxikologischer Daten	<b>3 µg/l</b>
		bei „schlechterer“ Datenlage	<b>1 µg/l</b>
<b>VMW</b>	trinkwasserhygienisch vorübergehend hinnehmbarer Vorsorge-Maßnahmewert	Durchführung von Minimierungsmaßnahmen; Dauer max. 3 x 3 Jahre	<b>10 µg/l</b>

**Nicht relevante Metaboliten sind relevante Kontaminanten im Trinkwasser!**

Wasserschutzberatung RP



# nicht relevante Metaboliten

## gültige Regelung – Beispiel VMW

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 Sozialministeriums 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 repräsentativen 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.



# nicht relevante Metaboliten



## gültige Regelung – Beispiel **VMW**

### Reaktion der Zulassungsbehörde

### NG-Auflagen zum Schutz von Naturhaushalt - Grundwasser

#### NG 301:

Keine Anwendung in Wasserschutzgebieten oder Einzugsgebieten von Trinkwassergewinnungsanlagen, die vom BVL im **Bundesanzeiger veröffentlicht** wurden → betrifft drei WSG in NRW, in denen der VMW 10 µg/l für Desphenylchloridazon überschritten ist.

### Anwendungsverbot in bestimmten Wasserschutz- und Wassereinzugsgebieten

# Gliederung



Rheinland-Pfalz

Dienstleistungszentrum  
Ländlicher Raum  
Rheinhesse-Nahe-  
Hunsrück

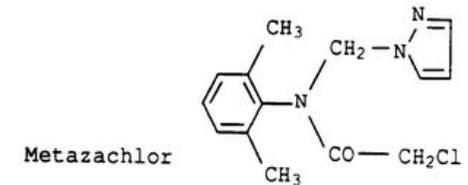


- Rechtsgrundlagen
- gesellschaftliche Bedeutung
- **nicht relevante Metaboliten**
  - gültige Regelung
  - **Fallbeispiel Metazachlor**
- Fazit



# nicht relevante Metaboliten

## Fallbeispiel: Metazachlor



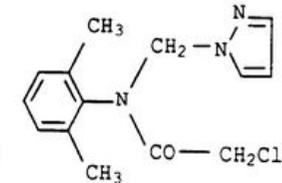
- **Herbizid, zugelassen seit 1982 (Butisan), enthalten in 11 zugelassenen Unkrautbekämpfungsmitteln in Acker- (Winterraps u.a.), Gemüse- (Kohl u.a.) und Zierpflanzenbau**
- **seit 2006 werden Metaboliten im Grundwasser in RP gefunden**

**Basiswirkstoff im Winterrapsanbau zur Bekämpfung von Unkräutern und –gräsern im Voraufbau bzw. sehr frühen Nachaufbau**



# nicht relevante Metaboliten

## Fallbeispiel: Metazachlor



Metazachlor

### Grenzwerte

Grund-, Trinkwasser (TrinkwV) **0,1 µg/l**

Oberflächenwasser (OgewV) **0,4 µg/l**

### Nicht relevante Metaboliten

### Gesundheitlicher Orientierungswert (UBA-Empfehlung)

Metazachlor-Carbonsäure - BH 479-4 **3,0 µg/l GOW**

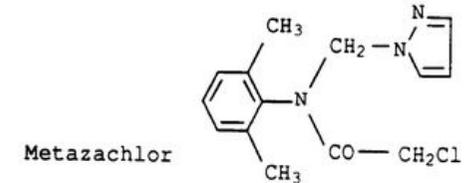
Metazachlor-Sulfonsäure - BH 479-8 **3,0 µg/l GOW**

**Metazachlor selbst, spielt im Grundwasser keine Rolle**



# nicht relevante Metaboliten

## Fallbeispiel: Metazachlor



### Vorgehen und weitere Maßnahmen

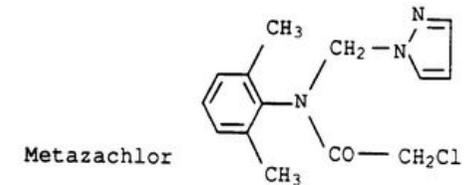
- Dialog zwischen Herstellern sowie Umwelt-, Landwirtschafts- und Gesundheitsbehörden
- Fundrecherche bei auffälligen Messstellen
- Durchführung von Monitoringprogrammen (bundes-, landesweit)
- Begrenzung der Metazachlor-Anwendung in der Landwirtschaft

### zukünftig

- Ruhen bzw. Wegfall der Zulassung???



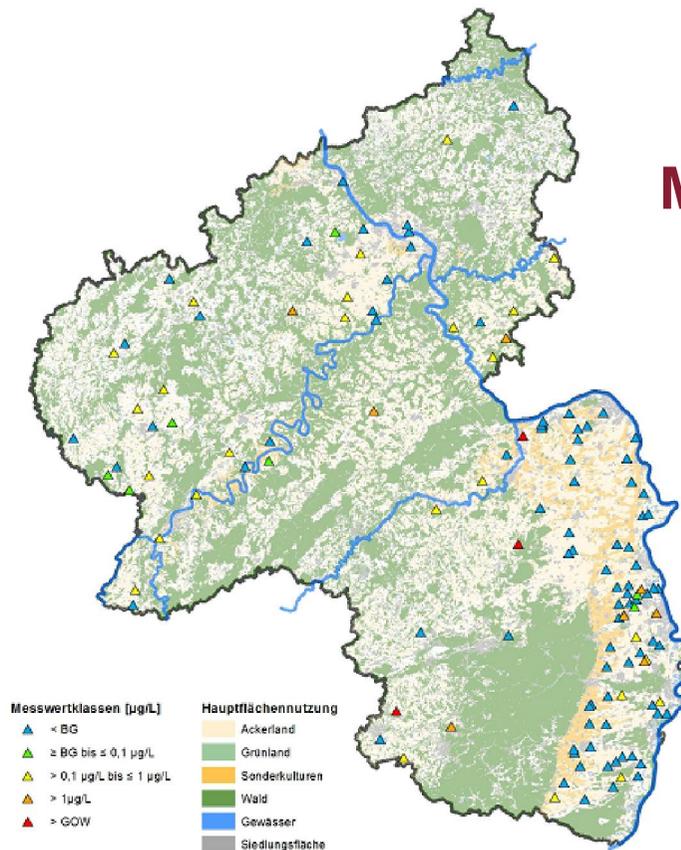
# nicht relevante Metaboliten



## Metazachlororderivate im Grundwasser von Rheinland-Pfalz

Auswertung von 195 Proben aus 131  
oberflächennahen Grundwassermess-  
stellen des potenziellen Belastungs-  
messnetzes im Zeitraum 2009 - 2012

Metazachlororderivate im Grundwasser  
(n = 131; Daten aus 2009 bis 2012)

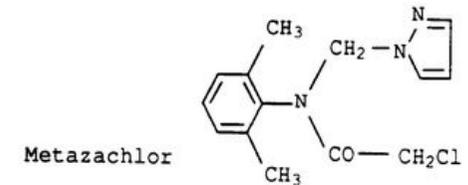




# nicht relevante Metaboliten

## Fallbeispiel: Metazachlor

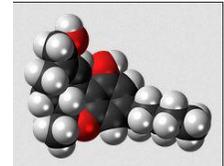
### Ergebnisse Metabolitenüberprüfung



- Metabolitenfunde an **34 %** der Grundwassermessstellen (GWM)
- Metabolitenfunde **größerer GOW** an **3 GWM** (Bingen, Gerbach, Großbundenbach) bzw. **2 % der GWM**
- BH 479-4 und BH 479-8 treten **vergesellschaftet** auf
- Spitzenwert: Metazachlor-Carbonsäure **4,9 µg/l** – GOW 3,0 µg/l  
Metazachlor-Sulfonsäure **8,3 µg/l** – GOW 3,0 µg/l
- bei Funden **keine regionalen Schwerpunkte** erkennbar



# nicht relevante Metaboliten



## Situation in Rheinland-Pfalz (2011-12), LFU

Wasserschutzberatung RP

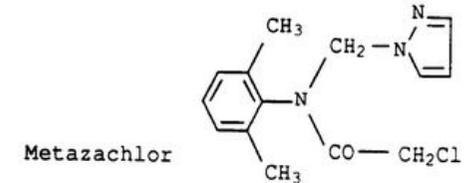
nrM (Anzahl 120 Proben)	GOW µg/l	Funde abs. (rel.)	> GOW
Dimethylsulfamid (DMS)	1,0	17 (14%)	17
Chloridazon-desphenyl (B)	3,0	36 (30 %)	17
Chloridazon-desphenyl-methyl (B1)	3,0	31 (26 %)	2
<b>Metazachlor-carbonsäure (BH479-4)</b>	<b>3,0</b>	<b>20 (17 %)</b>	<b>3</b>
<b>Metazachlor-sulfonsäure (BH479-8)</b>	<b>3,0</b>	<b>39 (33 %)</b>	<b>2</b>
Chlorthalonil-sulfonsäure (R417888/Na)	3,0	8 (7 %)	2
Metalaxyl-carbonsäure (CGA62826)	1,0	11 (9 %)	-
Metalaxyl-dicarbonsäure (CGA108906)	1,0	8 (7 %)	-
Metazachlor-dicarbonsäure (BH479-12)	3,0	8 (7 %)	-
Metolachlor-sulfonsäure (CGA354743)	3,0	8 (7 %)	-
Metolachlor-carbonsäure (CGA51202)	3,0	1 (1 %)	-
Dimethachlor-sulfonsäure (CGA364742)	3,0	4 (3 %)	-
Thiacloprid-sulfonsäure (M30)	1,0	1 (1 %)	-

Quelle: LUWG, Grundwassermonitoring 2010-12



# nicht relevante Metaboliten

## Fallbeispiel: Metazachlor



## Reaktion der Zulassungsbehörde

## NG-Auflagen zum Schutz von Naturhaushalt - Grundwasser

### NG 346:

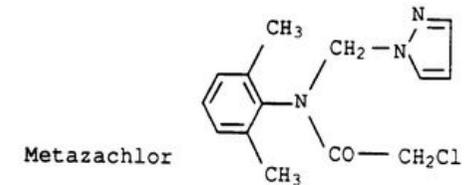
Innerhalb von drei Jahren darf die maximale Aufwandmenge von 1000 g Metazachlor pro Hektar auf derselben Fläche – auch in Kombination mit anderen diesen Wirkstoff enthaltenden Pflanzenschutzmitteln – nicht überschritten werden.



# nicht relevante Metaboliten

## Fallbeispiel: Metazachlor

### Reaktion der Hersteller-/Verteilerfirma



## Selbstbegrenzung für den Gewässerschutz in der Landwirtschaft



Metazachlor –

Anwendungsempfehlungen für

eine nachhaltige Landwirtschaft

Metazachlor – gewässerschonend eingesetzt

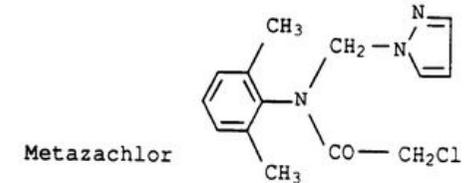
Empfohlene Anwendungstermine für alle Kulturen zum gewässerschonenden Einsatz von Metazachlor:





# nicht relevante Metaboliten

## Fallbeispiel: Metazachlor



### Reaktion von Beratung und Landwirt

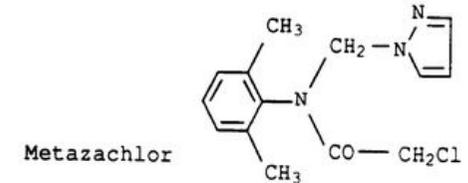
#### Aktuelle Informationen und Umsetzung der gewässerschonenden Metazachlor-Anwendung

- Durchführung von Exaktversuchen – Metazachlor-frei, -reduziert
- angepasste Herbizidstrategie mit reduziertem Metazachlor-Einsatz
- Alternativprodukte bevorzugen



# nicht relevante Metaboliten

## Fallbeispiel: Metazachlor



### Lösungsmöglichkeit Kooperation

Vertrag zwischen Wasserversorgungsunternehmen/Getränkehersteller und Landwirten zur Umsetzung grundwasserschonender Maßnahmen

- Mitwirkungspartner Wasserschutzberatung
- Beispiel: Getränkehersteller – Fund von BH479-4 im Sprudel
- Anpassung bei Fruchtarten und Herbizideinsatz im Schutzgebiet
- Landwirt erhält finanziellen Ausgleich vom Getränkehersteller

# Gliederung



Rheinland-Pfalz

Dienstleistungszentrum  
Ländlicher Raum  
Rheinessen-Nahe-  
Hunsrück



- **Rechtsgrundlagen**
- **gesellschaftliche Bedeutung**
- **nicht relevante Metaboliten**
  - gültige Regelung
  - Fallbeispiel Metazachlor
- **Fazit**



# Fazit

- **nicht relevante Metaboliten von Pflanzenschutzmitteln können persistenter und aus trinkwasserhygienischer Sicht kritischer beurteilt sein, als die Ausgangssubstanz (PSM-Wirkstoff).**
- **Wasserschutz hat hohen gesellschaftlichen Stellenwert (Lebensmittel Nr. 1)**
- **mit zunehmendem Wohlstand wächst in einer Gesellschaft auch das Vorsorgebewußtsein und die Bereitschaft dafür Geld auszugeben**

*„Natürlich interessiert mich die Zukunft. Ich will schließlich den Rest meines Lebens darin verbringen.“* Mark Twain



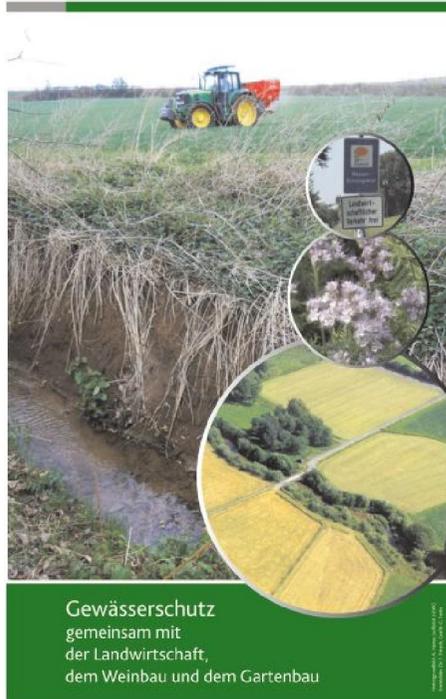
Rheinland-Pfalz

Dienstleistungszentrum  
Ländlicher Raum  
Rheinhesse-Nahe-  
Hunsrück

Wasserschutzberatung RP



## WASSERSCHUTZ- BERATUNG



dlr.rlp.de



**Vielen Dank für  
ihre  
Aufmerksamkeit**