

10 Pflanzenschutzmittel im Trinkwasser

Schellschmidt, B., Dieter, H.H. und Lingk, W.

Einleitung

Pflanzenschutzmittel gehören zu den wenigen Gruppen von Chemikalien, die absichtlich bzw. nutzenorientiert in die Umwelt ausgebracht werden (DFG, 1990; Der Rat von Sachverständigen für Umweltfragen, 1998). Entsprechend anspruchsvoll ist die Bewertung der damit verbundenen Risiken.

In der Bundesrepublik Deutschland wird der überwiegende Teil der Pflanzenschutzmittel in der Landwirtschaft eingesetzt (Schmidt, 1998; Industrieverband Agrar, 2002/2003). Von ca. 26000 Tonnen in Deutschland im Jahre 2002 abgesetzter Pflanzenschutzmittel stellten Herbizide und Fungizide den größten Anteil. Ihre wichtigsten Einsatzgebiete sind großflächige landwirtschaftliche Kulturen von Getreide, Zuckerrüben, Mais und Raps (Industrieverband Agrar, 2002/2003). Je nach Stoffeigenschaften, Anwendungsmenge und lokalen Gegebenheiten können Pflanzenschutzmittel in die aquatische Umwelt und den Wasserkreislauf gelangen (Der Rat von Sachverständigen für Umweltfragen, 1998; Kuhlmann, 1998; Friesel, Steiner, Milde, 1985; Milde, Friesel, 1985; Shark, Zullei-Seibert, 1996).

Trinkwasser wird in der Bundesrepublik Deutschland zu über 70% aus Quell- und Grundwasser gewonnen (Der Rat von Sachverständigen für Umweltfragen, 1998). Weil Verunreinigungen im Grundwasser lange verweilen und mit technischen Maßnahmen oft nur bedingt oder sehr aufwändig zu entfernen sind, können sie auch das Trinkwasser nachteilig verändern.

Rechtliche Vorschriften zur Zulassung landwirtschaftlicher Pflanzenschutzmittel

In der Bundesrepublik Deutschland regelt das nach Umsetzung zahlreicher Richtlinien der Europäischen Union am 14. Mai 1998 in Kraft getretene Pflanzenschutzgesetz (PflSchG), wie Pflanzenschutzmittel (PSM) zuzulassen, in Verkehr zu bringen und anzuwenden sind (Gesetz zum Schutz der Kulturpflanzen, 1998). § 6a PflSchG legt z.B. fest, dass die zu behandelnden Pflanzen, Pflanzenarten oder Pflanzenerzeugnisse, die zu bekämpfenden Schaderreger sowie die Anwendungsbedingungen (z. B. Aufwandmenge, Wartezeit(en), Mindestabstand von Gewässern) den Anweisungen der Gebrauchsanleitung für das jeweilige PSM

entsprechen müssen. Nur unter eng umgrenzten Voraussetzungen sind behördliche Ausnahmegenehmigungen vorgesehen. § 8 Pflanzenschutzgesetz ermöglicht weitergehende Länderregelungen, z. B. zur Anwendung von PSM in Schutzgebieten auf Grundlage wasser- oder naturschutzrechtlicher Bestimmungen, zu Einzelheiten der Anwendung von PSM in unmittelbarer Nähe von oberirdischen Gewässern und Küstengewässern oder zu ihrer fallweisen Nutzung zur Behandlung von Flächen, die nicht landwirtschaftlich oder erwerbsgärtnerisch genutzt werden.

Nach § 15 (1) Nr. 3 d) und § 15 c (1) Nr. 2 a) dd) PflSchG wird die Zulassung für ein PSM nur dann erteilt, wenn das PSM nach dem Stande der wissenschaftlichen Erkenntnisse und der Technik bei bestimmungsgemäßer und sachgerechter Anwendung oder als Folge einer solchen Anwendung „... keine schädlichen Auswirkungen auf die Gesundheit von Mensch und Tier und auf das Grundwasser hat...“ (Gesetz zum Schutz der Kulturpflanzen, 1998).

"Bestimmungsgemäß" heißt dabei, dass das Pflanzenschutzmittel entsprechend der aus der Gebrauchsanleitung ersichtlichen Zweckbestimmung angewandt wird, "sachgerecht" ist die Anwendung des PSM dann, wenn sie entsprechend § 6 Pflanzenschutzgesetz der *guten fachlichen Praxis*, entspricht. „Schädliche Auswirkungen“ auf das Grundwasser haben solche Verunreinigungen, die seine zentrale Funktion für die Trinkwasserversorgung und das aquatisch gebundene Leben gefährden (VG Braunschweig, 1990 in Umweltbundesamt, Bundesinstitut für Risikobewertung, Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, 2004).

Durch das Wasserhaushaltsgesetz (WHG) sowie nachgeordnete Regelungen werden Verunreinigungen des Grundwassers grundsätzlich untersagt (Gesetz zum Schutz der Kulturpflanzen, 1998; Bekanntmachung der Neufassung des Wasserhaushaltsgesetzes, 1996). § 19 WHG ermöglicht es im Interesse der öffentlichen Wasserversorgung den Eintrag von PSM durch Festsetzung von Wasserschutzgebieten zu verhüten (Bekanntmachung der Neufassung des Wasserhaushaltsgesetzes, 1996; Siebtes Gesetz zur Änderung des Wasserhaushaltsgesetzes, 2002). In solchen Gebieten ist die landwirtschaftliche Nutzung von PSM entweder gar nicht oder nur unter strengen Auflagen erlaubt. Die auf der Grundlage von § 7 Pflanzenschutzgesetz erlassene Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung sieht dementsprechend in ihren §§ 1 – 3 vollständige bis eingeschränkte Anwendungsverbote für PSM mit bestimmten Wirkstoffen in Wasserschutzgebieten vor. Weiterhin kann die zuständige Behörde gemäß § 3 (3) Pflanzenschutz-

Anwendungsverordnung anordnen, dass Pflanzenschutzmittel mit bestimmten Wirkstoffen auch außerhalb ausgewiesener Wasserschutzgebiete in bestimmten abgegrenzten Einzugsgebieten von Trinkwassergewinnungsanlagen, von Heilquellen oder in sonstigen Gebieten zum Schutz des Grundwassers nicht angewandt werden (Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung, 1992/2003).

Rechtliche Vorschriften zur Sicherung der Qualität des Trinkwassers

Trinkwasser ist neben Luft das wichtigste und nicht ersetzbare Lebensmittel (DFG, 1990; Kuhlmann, 1998; Klein, 1999). Jeder Verbraucher hat Anspruch auf eine ausreichende Versorgung mit ästhetisch und gesundheitlich einwandfreiem Trinkwasser (DIN 2000, 1973; Dieter, 1988). Der Gesetzgeber hat daher Rechtsvorschriften mit besonderen Anforderungen an die Reinheit und gesundheitliche Unbedenklichkeit des Trinkwassers geschaffen.

Nach § 37 des Infektionsschutzgesetzes (IfSG) muss Trinkwasser bzw. Wasser für Lebensmittelbetriebe so beschaffen sein, dass durch seinen Genuss oder Gebrauch eine Schädigung der menschlichen Gesundheit, insbesondere durch Krankheitserreger, *nicht zu besorgen* ist (Gesetz zur Verhütung und Bekämpfung von Infektionskrankheiten beim Menschen, 2000). Dementsprechend soll die Trinkwasserverordnung (TrinkwV 2001, § 1) „... die menschliche Gesundheit vor nachteiligen Einflüssen, die sich aus der Verunreinigung von Wasser ergeben, das für den menschlichen Gebrauch bestimmt ist ...“, schützen. Je nach Regelungsbe- reich bezeichnet sie ihren Rechtsgegenstand, das „Wasser für den menschlichen Gebrauch“, als „Trinkwasser“ oder als „Wasser für Lebensmittelbetriebe“ (Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung, 2001).

„Trinkwasser“ i. S. der Verordnung dient nicht nur der Deckung des persönlichen Flüssigkeitsbedarfs und allen seinen daraus direkt ableitbaren Verwendungsmöglichkeiten, sondern auch einer Reihe anderer häuslicher Zwecke, deren Erfüllung ohne unmittelbare oder mittelbare gesundheitliche Besorgnis für den Verbraucher nur möglich ist, wenn das verwendete Wasser mindestens die Qualität von „Trinkwasser“ besitzt. „Wasser für Lebensmittelbetriebe“ dagegen, das in diesen zur Herstellung, Behandlung, Konservierung oder zum Inverkehrbringen von Lebensmitteln sowie für die Reinigung von Gegenständen verwendet wird, braucht nur insofern die Qualität von „Trinkwasser“ zu besitzen, wie durch diese die Genussfähigkeit des Enderzeugnisses beeinträchtigt werden könnte.

Im Hinblick auf chemische Stoffe gilt zusätzlich zur Pflicht auf Einhaltung der Grenzwerte (TrinkwV 2001, § 6(2)) ein Gebot zur Minderung oder Minimierung

auch derjenigen „Konzentrationen von chemischen Stoffen, die das Wasser für den menschlichen Gebrauch verunreinigen oder seine Beschaffenheit nachteilig beeinflussen können“, d.h. auch ohne dass eine gesundheitliche Besorgnis von ihnen ausgeht. Die Beachtung dieses Gebots hat sich an den *allgemein anerkannten Regeln der Technik* und dem *vertretbaren Aufwand* zu orientieren (Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung, 2001, § 6-3).

In der ersten „Richtlinie des Rates vom 15. Juli 1980 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch“ (80/778/EWG) wurden für „Pestizide und ähnliche Produkte“ eine zulässige Höchstkonzentration von 0,1 µg/l je Substanz und bei gleichzeitigem Auftreten mehrerer Substanzen ein Summenwert von 0,5 µg/l festgesetzt. Beide Werte stehen für strengere Reinheitskriterien als sie aus dem Vorsorgegrundsatz des Umweltschutzes in Art. 130r, Abs. 1 der Einheitlichen Europäischen Akte¹ abzuleiten gewesen wären (Dieter, 1990). Dafür genügen sie aber uneingeschränkt dem Schutzversprechen des Besorgnisgrundsatzes in § 11 des damaligen BseuchG (Gesetz zur Verhütung und Bekämpfung übertragbarer Krankheiten beim Menschen – Bundes-Seuchengesetz (BseuchG) vom 18. Dezember 1979) bzw. § 37 des heutigen IfSG (Gesetz zur Verhütung und Bekämpfung von Infektionskrankheiten beim Menschen, 2000) und aller seither aus dem BseuchG und jetzt dem IfSG abgeleiteten Trinkwasserverordnungen. Zunächst führte die Umsetzung der EG-Richtlinie 80/778/EWG in Deutschland zur TrinkwV vom 22. Mai 1986 (Novellierung 1990) (Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe, 1986, 1990). Zur Zeit ihres Inkrafttretens fehlten jedoch ausreichend leistungsfähige Analysenmethoden zur praktischen Überwachung beider Pestizid-Grenzwerte. Sie wurden in Deutschland deshalb erst am 1. Oktober 1989 rechtskräftig (Richtlinie des Rates vom 15. Juli 1980 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch, 1980). Die novellierte Trinkwasser-Richtlinie 98/83/EG (Richtlinie des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch, 1998) und die TrinkwV 2001 enthalten weiterhin beide Grenzwerte, allerdings in veränderter Definition für „Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte“ (PSMBP). Dieser Parameter PSMBP schließt nicht nur alle gem. PflSchG (einstmals) zugelassenen Wirkstoffe ein, sondern auch deren „relevante“ Metabolite sowie

¹ Er lautet: „...die Umweltpolitik der Gemeinschaft hat zum Ziel (...), zum Schutz der menschlichen Gesundheit beizutragen“

sonstige gegen lebende Organismen wirksame Stoffe².

Die Frage nach der Beibehaltung beider Werte war im Novellierungsprozess der Trinkwasser-Richtlinie 80/778/EWG sowohl grundsätzlich wie der Höhe nach zunächst strittig beantwortet worden. Seitens der Befürworter wurde bezweifelt, ob bei ihrem Wegfall das bisherige Schutzniveau des Trinkwassers noch gehalten werden könnte. Schließlich setzte sich aber doch der gemeinsame Wille durch, alle technischen Möglichkeiten zu nutzen, um die Kontamination von Trinkwasser und seiner Ressourcen mit Pestiziden so niedrig wie möglich zu halten. Dies löste Untersuchungsprogramme aus, deren Ergebnisse zeigen, auf welchen Wegen das gemeinsame Ziel erreicht werden kann (Mohaupt et al., 1999).

Mittlerweile sind beide Grenzwerte zu einem Markenzeichen der guten landwirtschaftlichen Praxis (Grohmann et al., 1995) unter Beachtung der umwelthygienischen Grundregel „Nutzlose Belastungen vermeiden, nützliche technisch minimieren, schädliche unterbinden“ (Dieter, 1999a) geworden. Die Festsetzung von Grenzwerten ist demnach ein gesellschaftlicher Prozess, in dem Elemente des Kooperations-, des Vermeidungs- und des Verursacherprinzips im Sinne der möglichst deutlichen Unterschreitung gesundheitlich (noch) duldbarer Belastungshöhen dynamisch zusammenwirken (Grohmann et al., 1996).

Die TrinkwV 2001 regelt in ihrem § 9 erstmals explizit, wie vorzugehen ist, falls einer oder mehrere ihrer Grenzwerte und Anforderungen nicht eingehalten werden. Die erste Trinkwasser-Richtlinie der EG hatte solche Regelungen, obwohl in Deutschland seit 1. 10. 1989 bewährte Praxis, noch nicht ermöglicht. Das Gesundheitsamt kann und muss jetzt, falls ihm eine Grenzwertüberschreitung bekannt wird, unverzüglich selbst entscheiden, ob eine Gefährdung der menschlichen Gesundheit gegeben ist und ob die betroffene Wasserversorgung bis auf weiteres weitergeführt werden kann. Bei dieser Entscheidung hat es auch solche Gefahren in seine Erwägungen einzubeziehen, die sich aus einer Unterbrechung oder Einschränkung der zentralen Trinkwasserversorgung ergeben könnten. Erfahrungsgemäß kann nach Abwägung aller Gesichtspunkte die zentrale Versorgung in den allermeisten Fällen unter fallweise näher zu bestimmenden Bedingungen weitergeführt werden.

Die TrinkwV 2001 hält hierfür die Möglichkeit vor, im Rahmen von Maßnahme-

² ohne Desinfektions-, Oxidations- und sonstige biozid wirkende Aufbereitungsmittel für Trinkwasser; diese werden per § 11 TrinkwV 2001 geregelt.

plänen Abweichungen nach oben von festgesetzten Grenzwerten für chemische Parameter zuzulassen, wenn deren Dauer je nach erwartbarer Sanierungsdauer zeitlich auf zunächst höchstens 30 Tage oder drei Jahre festgesetzt werden kann. Nur die Dreijahresfrist ist unter strengen Auflagen bis zu 2-mal verlängerbar. Wichtigste Bedingung ist, dass die menschliche Gesundheit durch die Abweichung nicht gefährdet wird. Die tatsächlich zulässige Abweichung ist so kurz wie möglich zu befristen und gem. § 6(1) TrinkwV 2001 so tief wie mit vertretbarem Aufwand machbar unterhalb einer gesundheitlich duldbaren Konzentration festzusetzen.

Da es sich gerade bei den beiden PSMBP-Grenzwerten im Hinblick auf die Toxizität der meisten PSMBP in gesundheitlicher Hinsicht um strenge Vorsorgewerte handelt, bestehen im Rahmen von Kooperationsabkommen hier erhebliche positive Gestaltungsspielräume zur Sicherung einer dauerhaft einwandfreien Trinkwasserversorgung.

Gesundheitliche Einschätzung des gültigen Trinkwasser-Grenzwertes für Pflanzenschutzmittel

Die beiden Parameterwerte für PSMBP stehen in der TrinkwV 2001 in derselben Tabelle wie diejenigen für so hochtoxische oder gar karzinogene Stoffe (Dieter, 1994, 1999b; Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung, 2001) wie z. B. Arsen, Quecksilber oder Cyanid. Dies könnte in der Öffentlichkeit den Eindruck erwecken, als wiesen alle Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe ebenfalls eine hohe bis sehr hohe Toxizität für den Menschen auf, als seien die beiden PSMBP-Grenzwerte also ebenfalls durch Rückgriff auf rein humantoxikologische Kriterien festgesetzt worden.

Beide Grenzwerte sind jedoch, ebenso wie einige andere in der TrinkwV 2001 aufgeführten Grenzwerte, nicht unter Rückgriff auf rein humantoxikologische Kriterien festgesetzt worden. Vielmehr bestand und besteht über alle Interessengruppen hinweg offenbar Einigkeit darüber, dass bezüglich nicht erneuerbarer Trinkwasser-Ressourcen die Verhütung von Schäden durch PSM (TrinkwV 1990) bzw. PSMBP (TrinkwV 2001) besser sei als die nachträgliche Reparatur. (DFG, 1990; Dieter, 1990; Zipfel, Rathke, 1998; Dieter, 2003; Lingk, Herzel, 1989; Lingk, 1991). Sie sind zwar auch gesundheitlich motiviert (Dieter, 1990), aber nicht nur auf Grundlage rein humantoxikologischer Kriterien zustande gekommen und deshalb als Vorsorgewerte aufzufassen. Die folgende Betrachtung macht dies deutlich.

Zur gesundheitlichen Beurteilung von Rückständen chemischer Stoffe bei lebenslanger Aufnahme sind international die von der Weltgesundheitsbehörde festgelegten, so genannten ADI-Werte („acceptable daily intakes“) als Bezugsgröße „akzeptiert“ (Ohnesorge, 1991; World Health Organization/International Programme on Chemical safety, 1990, 1994; Umweltbundesamt, 1999; Kalberlah, Schneider, 1998; Dieter, 1995a). Diesen Werten entsprechen der auf nationaler Ebene die vom Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) und im Rahmen des europäischen Zulassungsverfahrens von Pflanzenschutzmitteln nach denselben Regeln festgelegte ADI-Werte. ADI-Werte bezeichnen diejenige Dosis eines Stoffes (ausgedrückt in mg Wirkstoff/kg Körpermasse und Tag), die der Verbraucher täglich lebenslang zusammen mit Lebensmitteln maximal aufnehmen könnte, ohne aus humantoxikologischer Sicht mit einer dadurch ausgelösten gesundheitlichen Schädigung rechnen zu müssen (Hilbig et al., 1993). ADI-Werte sind daher grundsätzlich auch für die humantoxikologische Bewertung von Belastungen des Trinkwassers mit PSMBP geeignet (Schellschmidt, Dieter, 2000).

Generell werden ADI-Werte nur für Stoffe angegeben, deren (schädliche) Wirkung erst oberhalb einer stoffspezifischen Dosis einsetzt („Wirkungsschwelle“). Unterhalb dieser Schwellendosis, deren geringstmögliche Höhe mit dem ADI-Wert des betreffenden Stoffes korrespondiert, treten keine schädlichen Wirkungen mehr auf bzw. sind solche Wirkungen auch im empfindlichsten Versuchsansatz nicht mehr nachzuweisen.

Vergleicht man die ADI-Werte der in Deutschland zugelassenen PSM miteinander, so zeigt sich, dass sie innerhalb dreier Zehnerpotenzen variieren (Bekanntmachung des Bundesinstitutes für Risikobewertung, 2003) (siehe Tabelle 2). Ihr toxisches Potential ist ebenso unterschiedlich (Hilbig et al., 1993).

Der Trinkwasser-Grenzwert für PSMBP ist allerdings so niedrig, dass selbst bei der gesetzlich maximal erlaubten Kontamination nur selten mehr als ca. 1 % eines ADI-Wertes in 2 Litern Trinkwasser pro Tag enthalten wäre. Dies gilt auch für niedrige bis sehr niedrige ADI-Werte³, mit Ausnahme der Werte für die seit Jahrzehnten in den Mitgliedsstaaten der EU nicht mehr zugelassenen, stark toxischen und kumulierenden Stoffe Aldrin, Dieldrin, Heptachlor und Heptachlorepoxid

³ Der Trinkwasser-Grenzwert der TrinkwV, 2001 von 0,1 µg/L entspricht unter Berücksichtigung einer Trinkwasseraufnahme von 2 Litern und einer Körpermasse von 70 Kilogramm einem Wert von 0,00 00 028 mg/kg/Tag.

(siehe Tabelle 2) (DFG, 1990; Klein, Dieter, 1989; Ohnesorge, 1991). Eine derartig geringfügige Ausschöpfung von ADI-Werten ist gesundheitlich unter allen Umständen unbedenklich (Hilbig et al., 1993).

Trinkwasserhygienische Bewertung von Überschreitungen des gültigen PSMBP-Grenzwertes

Aufgrund bisheriger Erfahrungen bei der Anwendung landwirtschaftlicher Pflanzenschutzmittel kann nicht völlig ausgeschlossen werden, dass diese, selbst nach sachgerechter und bestimmungsgemäßer Anwendung, in Oberflächen- und Grundwässer gelangen und es in einzelnen Fällen zu Überschreitungen der gültigen Grenzwerte kommt (DFG, 1990; Kuhlmann, 1998; Klein, 1999; Grohmann et al., 1994).

Bei Überschreitungen von Trinkwasser-Grenzwerten muss die zuständige Behörde entscheiden, ob das Trinkwasser auch im Rahmen eines Maßnahmenplanes zum Zweck der Behebung der Verunreinigung weiter als Lebensmittel und für häusliche Hygienezwecke verwendet werden kann. Dementsprechend sind die Höhe und die Dauer der Belastung des Trinkwassers im Hinblick auf die Abwendung einer gesundheitlichen Gefahr zu beurteilen (Dieter et al., *in* Grohmann et al., 1996). In der Praxis ist die Dauer einer Grenzwertüberschreitung gerade bei PSMBP allerdings nur schwer vorherzusagen (Lingk, Herzel, 1989; Lingk, 1991; Ohnesorge, 1991). Für ungünstige Situationen rechnet § 9 der TrinkwV 2001 (Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung, 2001) mit zunächst dreijährigen Belastungsdauern. Die bisherigen Überschreitungen des Trinkwasser-Grenzwertes in Deutschland waren bisher allerdings weder nach Höhe noch nach Belastungsdauer als Hinweis auf eine unmittelbare gesundheitliche Gefährdung von Trinkwasserkonsumenten zu werten. Anfang der 90er Jahre wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft Überschreitungen der 1990 in Kraft gesetzten PBSM-Grenzwerte in Übereinstimmung mit den trinkwasserhygienischen Vorgaben der damals gültigen TrinkwV von 1990 (Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe, 1990) nur zeitlich befristet und nur bis zu maximal 10 µg/l eines einzelnen oder der Summe aller Pflanzenschutzmittel im Trinkwasser als tolerierbar bewertet, und auch nur, sofern Sanierungsmaßnahmen durchgeführt bzw. unmittelbar eingeleitet werden (DFG, 1990).

Ähnliche Empfehlungen zu Maßnahmen bei Grenzwertüberschreitungen hatte das Bundesgesundheitsamt (BGA) nach Anhörung der Trinkwasserkommission bereits 1989 herausgegeben (Bekanntmachungen des BGA, 1989). 97 Wirkstoffe

wurden seinerzeit, unter trinkwasserhygienisch angemessener Berücksichtigung ihrer ADI-Werte, drei Kategorien A, B und C bzw. Konzentrations-Obergrenzen in Höhe von 1,0; 3,0 und 10 µg/l zugeteilt. Bei Anwesenheit mehrerer Stoffe der Kategorie A gilt eine Obergrenze von 3 µg/l, bei mehreren der Kategorie B dagegen 5 µg/l. Die Obergrenze von 10 µg/l sollte in keinem Fall überschritten werden, auch wenn sich für einzelne Substanzen oder deren Summen nach dieser Vorgehensweise höhere gesundheitlich duldbare Werte ergeben hätten.

Diese Kategorisierung der Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe hinsichtlich ihrer Toxizität durch das damalige BGA und die bewusste Nichtausschöpfung rein gesundheitlicher Werte entsprach trinkwasserhygienischen Vorgaben (Dieter, 1990; Klein, Dieter, 1989). Aus dieser Sicht werden Summenbegrenzungen unterhalb toxikologischer Werte dem Vorsorgeprinzip eher gerecht als Ansätze zur Bewertung von Einzelstoffen in Trinkwasser, denn dieses ist nicht nur Lebensmittel, sondern auch Teil des natürlichen Wasserkreislaufs.

Toxikologische Bewertung von Überschreitungen des PSMBP-Grenzwertes der TrinkwV durch einzelne Stoffe

Verschiedene Institutionen haben sich mit der Bewertung von Kontaminationen von Trinkwasser mit PSMBP unter gesundheitlichen Aspekten befasst und Empfehlungen sowie gesundheitliche „Leitwerte“ veröffentlicht, die den zuständigen Behörden insofern als Leitlinie für Entscheidungen dienen können.

Vorbemerkung: Die Weltgesundheitsorganisation (WHO) benennt generell für Stoffe, die unabsichtlich (also als Kontaminanten) in die Umwelt bzw. bestimmte Umweltkompartimente, z. B. ins Trinkwasser, gelangen, keine ADI-Werte, sondern so genannte TDI-Werte⁴ („Tolerable Daily Intake“) (World Health Organization/International Programme on Chemical safety, 1987), denn „...for chemical contaminants, which usual have no intended function in drinking water, the term „tolerable daily intake“ is seen more appropriate than „acceptable daily intake“, as it signifies permissibility rather than acceptability.“ Ein TDI wird aber anhand derselben toxikologischen Kriterien wie ein ADI-Wert abgeleitet (WHO, Regional Office for Europe, 1987; WHO, 1993, 1996; Dieter, 1993, 1995). Aus diesem Grund seien beide Begriffe im folgenden als inhaltsgleich betrachtet. Al-

⁴ TDI = „Tolerable Daily Intake“ (Duldbare Tägliche Aufnahme); nach WHO für unabsichtlich in die Umwelt oder einzelne ihrer Kompartimente gelangte Substanzen, toxikologisch synonym mit ADI, DTA

lerdings ist die Datenbasis für TDI-Werte in der Regel schlechter, weil es für Stoffe, die nicht nutzenorientiert (also unabsichtlich) in die Umwelt gelangen, bis auf weiteres wohl keine rechtlichen Vorgaben für eine pro-aktive Risikoforschung geben wird.

Die WHO hat 1993 für 36 Wirkstoffe und 2003 für 32 z.T. identische Wirkstoffe, die bis 2003 weltweit besonders häufig in Trinkwässern erschienen waren, gesundheitliche Leitwerte („guide values“) auf der Grundlage von ADI- bzw. TDI-Werten empfohlen. Sie stellen diejenigen Konzentrationen von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen im Trinkwasser dar, die als noch ohne Risiko für die Gesundheit des Verbrauchers anzusehen sind. Ihre Ableitung beruht zumeist auf der Vorgabe, dass die Exposition über das Trinkwasser maximal 10 % des jeweiligen TDI/ADI-Wertes betragen soll. Für die Berechnung der Leitwerte wurden dementsprechend 10 % des auf die Körpermasse einer erwachsenen Person von 70 kg (nunmehr 60) hochgerechneten TDI-Wertes auf eine tägliche Trinkwassermenge von 2 Liter umgerechnet. Falls für Kinder ein besonders hohes Expositions- oder Wirkrisiko zu erwarten ist, wurde der Leitwert auf der Basis einer Körpermasse von 5 bzw. 10 kg und einer täglichen Trinkwasseraufnahme von 0,75 bzw. 1 Liter berechnet (WHO, 1987, 1993, 1994, 1996; Dieter, 1993, 1995).

Für die Berechnung des Trinkwasser-Leitwertes von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen, bezüglich derer bereits in und auf Lebensmitteln besonders hohe Ausschöpfungsraten der TDI-Werte erwartet wurden, kam für den Trinkwasserpfad nur 1 % des TDI-Wertes als Berechnungsgrundlage in Anschlag (WHO, 1987, 1993, 1996; Dieter, 1993, 1995).

Auch die einstige Kommission für Pflanzenschutz-, Pflanzenbehandlungs- und Vorratsschutzmittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) benannte 1990, neben einer Empfehlung allgemeiner Maßnahmen zum Vorgehen bei Grenzwertüberschreitungen, gesundheitliche Trinkwasser-Leitwerte für Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe (DFG, 1990; Hilbig et al., 1993).

Schließlich werden auch von der US-amerikanischen Umweltbehörde (US-EPA) gesundheitliche Leitwerte („drinking water health advisories“) für Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe im Trinkwasser, und zwar für jeweils unterschiedliche Expositionsdauern und mutmaßlich unterschiedlich sensible Personengruppen berechnet. Von der lebenslang gesundheitlich duldbaren Körperdosis, dort Referenzdosis (RefD) genannt, teilt die US-EPA in der Regel aber nicht nur 10 %, sondern 20 % dem täglichen Trinkwasserkonsum zu (Drinking Water Health Advisory, 1991). Für karzinogene Stoffe ermittelt die US-EPA rechnerische Zusatz-

risiken für Krebs (US-EPA, 2002). Ebenso verfährt auch die WHO bei der Bewertung karzinogener Stoffe (WHO, 1987, 1993, 1994, 1996, 2003; Dieter, 1993, 1995). In Deutschland ist das BfR in der Nachfolge des BgVV und BGA mit der humantoxikologischen Bewertung von Pflanzenschutzmitteln gem. PflSchG beauftragt. Im Rahmen der nationalen und europäischen Zulassung von Pflanzenschutzmitteln werden ihm sämtliche, auch privatrechtlich geschützte toxikologische Daten zur Bewertung vorgelegt. Diese Bewertung erfolgt nach den Prinzipien und Konventionen, die auch weltweit akzeptiert sind (WHO/International Programme on Chemical safety, 1994; Hilbig et al., 1993).

Auf der Basis aktueller ADI-Werte berechnet das BfR lebenslang gesundheitlich duldbare Höchstkonzentrationen („Trinkwasser-Leitwerte des BfR“) für die in der Bundesrepublik Deutschland zugelassenen PSM (siehe Tabelle 2) Es greift hierfür auf die von der WHO (World Health Organization/International Programme on Chemical safety, 1994; WHO, 1993) praktizierte bzw. von der DFG (DFG, 1990) vorgeschlagene „10 %-Regel“ zurück. Unter Hinzunahme der weiteren, bereits erwähnten Expositionsannahmen ergibt sich der Leitwert des BfR für einen Pflanzenschutzmittel-Wirkstoff dann nach folgender Formel:

$$\text{Gesundheitlicher Trinkwasser-Leitwert (mg Wirkstoff/l Trinkwasser)} = 10 \% \text{ ADI (mg Wirkstoff/kg Körpermasse)} \times 70 \text{ (kg Körpermasse)} / 2 \text{ (l Trinkwasser)}$$

Die errechneten Werte stehen als wirkstoffbezogener Bewertungsrahmen zur Erteilung zeitlich befristeter Ausnahmegenehmigungen für Maßnahmepläne gem. TrinkwV 2001 (Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung, 2001) zur Verfügung. Aus rein gesundheitlicher Sicht wäre selbst die lebenslange Ausschöpfung dieser Werte in Bezug auf den Einzelwirkstoff unbedenklich. Zwar könnte bei Personen mit besonders hohem Trinkwasserbedarf (z. B. bei Säuglingen, Diabetikern) auch eine höhere Ausschöpfung als 10 % des ADI-Wertes zustandekommen. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass eine völlige Ausschöpfung des ADI-Wertes durch Zufuhr mit anderen Lebensmitteln selten vorkommt (Hilbig et al., 1993; Lundehn, Hans, 1990; Hans, Hübner, 1992). Ferner ist zu bedenken, dass Abhilfemaßnahmen zur Wiederherstellung der Wasserqualität gem. § 9 der TrinkwV 2001 (Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung, 2001) zeitlich möglichst auf drei Jahre zu befristen und die vom Grenzwert nach oben erlaubten Abweichungen so niedrig wie möglich zu halten sind.

Neue wissenschaftliche Erkenntnisse, Methoden oder Bewertungsansätze können es notwendig machen, bereits zugelassene Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe erneut

oder umfänglicher als bisher experimentell-toxikologisch zu prüfen. Solche Nachuntersuchungen haben schon des öfteren zu einer Aktualisierung von ADI-Werten des BfR geführt (Hilbig et al., 1993, 1994, 1996, 1997; BGA, 1992). Ebenso aktualisiert auch die WHO regelmäßig ihre ADI- bzw. TDI-Werte. Änderungen des ADI- oder TDI-Wertes können dann auch eine entsprechende Änderung des Trinkwasser-Leitwertes zur Folge haben. Hieraus könnten sich regulatorisch und trinkwasserhygienisch unbefriedigende Unsicherheiten ergeben, wenn der bisherige gesundheitliche Leitwert und der Grenzwert numerisch zusammenfielen, der neue Leitwert aber tiefer ausfällt als der bisherige (Dieter, 1990, 1995b). Aus diesen und anderen Gründen (Dieter, 1999b, 1999a) wird in praktischen Kontaminationssituationen auf die Handlungs- und Leitwertempfehlungen des BGA (Klein, Dieter, 1989; Bekanntmachungen des BGA, 1989) zurückgegriffen (Grohmann et al., 1995; Grohmann et al., 1996). Die Trinkwasser-Leitwerte des BfR (TWL⁵) dienen daher dem Umweltbundesamt (UBA) bei Sanierungsmaßnahmen während vorübergehender Überschreitung der PSMBP-Grenzwerte der TrinkwV 2001 lediglich als Orientierungshilfe zur Findung stoffspezifischer „Trinkwasser-Maßnahmewerte“ (TMW). Durch Rückgriff auf die Empfehlung des einstigen Bundesgesundheitsamtes (Bekanntmachungen des BGA, 1989) wurde von der Trinkwasserabteilung des Umweltbundesamtes folgende Beziehung zwischen den trinkwasserhygienisch motivierten TMW des UBA und den gesundheitlich motivierten TWL des BfR vorgeschlagen:

Tab. 1: Trinkwasserhygienisch motivierte Trinkwasser-Maßnahmewerte (TMW des UBA) und gesundheitlich motivierte Trinkwasser-Leitwerte (TWL des BfR)

TWL des BfR	TMW Vorschlag des UBA	Stoffkategorie nach UBA
≥ 10 µg/l	10 µg/l	C
≥ 3 µg/l bis < 10 µg/l	3,0 µg/l	B
≤ 1,0 µg/l bis < 3,0 µg/l	1,0 µg/l	A

Unter Beachtung dieser Zuordnungen werden selbst während befristeter Über-

⁵ TWL = Lebenslang gesundheitlich duldbare Höchstkonzentration eines PSMBP im Trinkwasser (Trinkwasser-Leitwert des BgVV), abgeleitet entweder aus 10 % ADI (WHO) < 10 % ADI (BfR) oder 10 % ADI (BfR) < 10 % ADI (WHO) und gelöst in 2 Litern/70 kg Körpermasse und Tag

schreitungen der gültigen Grenzwerte für PSMBP mit der täglichen Menge an Trinkwasser (bis zu 2 Liter pro Tag) nie mehr, meistens jedoch viel weniger als 10% des betr. ADI-Wertes aufgenommen. (Bekanntmachung des Bundesinstitutes für Risikobewertung, 2003). Liegen für einen PSM sowohl ein ADI- bzw. TDI-Wert der WHO als auch ein ADI-Wert des BfR vor, so dient dem BfR gegebenenfalls der niedrigere von beiden als Ausgangspunkt für die Berechnung seines Trinkwasser-Leitwertes. Als gesundheitlich akzeptable, absolute Obergrenze wird vom BfR ein Wert von 1 mg/l (Summenwert) genannt (Schellschmidt, Dieter, 2000).

Tab. 2: ADI-Werte, Trinkwasser-Leitwerte (TWL, BfR) und Trinkwasser-Maßnahmewerte (TMW, Vorschlag "UBA"), Auszug aus der vom BfR und UBA veröffentlichten Tabelle (Stand 21.01.2004)

Wirkstoff	ADI (WHO) (mg/kg)	Jahr	ADI (BfR) (mg/kg)	Jahr	TWL (BfR) (µg/l)	TMW (Vorschlag "UBA") (µg/l) (Stoffkategorie)
Amitrol	0,002	1997	0,001	2001	4	3,0 (B)
Bentazon	0,1	1998	0,1	2000	350	10,0 (C)
Chloridazon			0,16	1994	560	10,0 (C)
Chlortoluron			0,02	2001	70	10,0 (C)
Dimethomorph			0,05	2003	175	10,0 (C)
Diuron			0,007	1997	25	10,0 (C)
Eisen-III-phosphat*			0,8	2002	1000	10,0 (C)
Fenpropimorph	0,003	1994	0,003	2001	11	10,0 (C)
Glyphosat	0,3	1986	0,3	2001	1000	10,0 (C)
Glyphosat-Trimesium			0,2	2001	700	10,0 (C)
Isoproturon			0,015	2002	53	10,0 (C)
MCPA			0,01	2002	35	10,0 (C)
Mecoprop			0,01	2003	35	10,0 (C)
Mecoprop-P			0,01	2003	35	10,0 (C)
Metazachlor			0,036	1993	126	10,0 (C)
Terbutylazin			0,002	2001	7	3,0 (B)
Zoxamid			0,5	2001	1000	10,0 (C)

*Der ADI und der TWL von Eisen-III-phosphat beziehen sich auf Eisen (Fe).

Tabelle 2 enthält in Spalte 1 in der Bundesrepublik Deutschland zugelassene

Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe, für die die WHO bzw. das BfR einen ADI-Wert abgeleitet haben. In ihrer 2. und 4. Spalte sind diese Werte in mg/kg Körpermasse und Tag angegeben. Das Jahr, in dem der ADI-Wert erstmals veröffentlicht bzw. festgelegt wurde, ist in der 3. bzw. 5. Spalte zu finden. Die 6. Spalte enthält den „Trinkwasser-Leitwert (TWL) des BfR“ in µg/l Trinkwasser. Die 7. Spalte enthält den „Trinkwasser-Maßnahmewerte“ des UBA (TMW) in µg/l Trinkwasser sowie die entsprechende Stoffkategorie gemäß voriger Tabelle 1.

Bewertung von Pflanzenschutzmitteln im Grundwasser

Unter der Prämisse „Wasser ist keine übliche Handelsware, sondern ein ererbtes Gut, das geschützt, verteidigt und entsprechend behandelt werden muss“ zielt die Wasserrahmenrichtlinie (Richtlinie 2000/60/EG, 2000) auf den langfristigen Schutz der vorhandenen Ressourcen und damit auch, wie in den Artikeln 1 und 4 ausgeführt wird, auf eine Vermeidung und Verminderung der Verschmutzung des Grundwassers. Das Grundwasser ist als absolutes Schutzgut in seiner Gesamtheit durch Art. 4 Abs. 1b (iv) der Richtlinie über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln (Richtlinie 91/414/EWG, 1991) der Gesundheit von Mensch und Tier gleichgestellt. Entsprechend hat die Bundesrepublik Deutschland mit dem PflSchG dem Schutz des Grundwassers die gleiche Priorität eingeräumt wie dem Schutz der Gesundheit von Mensch und Tier. Schädliche Auswirkungen auf das Grundwasser stehen bei der Anwendung eines Pflanzenschutzmittels gemäß §§ 15 Abs. 1 Nr. 3 Buchstabe d und 15 c Abs. 1 Satz 1 Nr. 2 Buchstabe a Doppelbuchstabe dd PflSchG einer Zulassung entgegen.

Die Konkretisierung „schädlicher Auswirkungen auf das Grundwasser“ erfolgt im Abschnitt C.2.5.1.2 des Anhang VI der Richtlinie 91/414/EWG („Einheitliche Grundsätze für die Bewertung und Zulassung von Pflanzenschutzmitteln“) (Richtlinie 91/414/EWG des Rates, 1991), wonach keine Zulassung erteilt wird, wenn bei bestimmungsgemäßer und sachgerechter Anwendung die zu erwartende Konzentration des Wirkstoffes oder seiner Metaboliten, Abbau- oder Reaktionsprodukte im Grundwasser nach Anwendung des Pflanzenschutzmittels die in der Trinkwasser-Richtlinie (80/778/EWG aufgehoben und ersetzt durch RL 98/83/EWG) festgelegte Höchstkonzentration von 0.1 µg/l übersteigt (Richtlinie des Rates vom 15. Juli 1980 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch, 1980; Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch, 1998; Richtlinie 91/414/EWG des Rates vom 15. Juli über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln, 1991). In begründeten Einzelfällen kann auch ein niedrigerer Wert

gefordert werden (Richtlinie 91/414/EWG des Rates vom 15. Juli über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln, 1991). Dieser zu beachtende Grenzwert von 0.1 µg/l folgt dem Vorsorgegedanken und leitet sich nicht unmittelbar aus einer toxikologischen oder ökotoxikologischen Risikobewertung ab.

Sowohl nach Intention der Pflanzenschutzmittelrichtlinie 91/414/EWG (Richtlinie 91/414/EWG des Rates vom 15. Juli über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln, 1991; Council Directive 91/414/EEC concerning the placing of plant protection products on the market, 1991) als auch explizit in der Trinkwasserrichtlinie 98/83/EWG (Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch, 1998; Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption, 1998) wird in diesem Zusammenhang der Begriff "relevante Metaboliten" verwendet, ohne zu definieren, welche Metaboliten in diese Kategorie fallen und welche nicht.⁶

Definition und Bewertung „relevanter Metabolite“

Von der EU-Kommission und den Mitgliedsstaaten wurde ein „Guidance Document“ zur Beurteilung der Relevanz von Metaboliten von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen im Grundwasser erarbeitet (SANCO/221/2000-rev.10, 25.02.2003).

⁶ In Annex VI, Teil C.2, Punkt 2.5.1.2 der Richtlinie 91/414/EEC heißt es im englischen Originaltext: »No authorization shall be granted if the concentration of the active substance or of relevant metabolites, degradation or reaction products in ground water may be expected to exceed, as a result of use of the plant protection product under the proposed conditions of use, the lower of the following limit values:

- the maximum permissible concentration in water intended for human consumption as laid down in the EU Drinking Water Directive
- the maximum concentration laid down by the commission when including the active substance in Annex I of 91/414/EEC
- the concentration corresponding to 1/10 of the ADI value.«

In »Council Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption«, OJ L 330, 05.12.1998, S. 32-54. In Artikel 4, Nr. 1 b heißt es: »For the purposes of the minimum requirements of this Directive, water intended for human consumption shall be wholesome and clean if it meets the minimum requirements set out in Annex I, Parts A and B.« In Annex I, Part B (Chemische Parameter) ist für Pestizide der Wert von 0.1 µg/l festgelegt. Anmerkung 6 zur entsprechenden Tabelle enthält dazu folgende Definition: » ‘Pesticides’ means: organic insecticides, organic herbicides, organic fungicides, organic nematocides, organic acaricides, organic algicides, organic rodenticides, organic slimicides, related products (*inter alia*, growth regulators) and their relevant metabolites, degradation and reaction products.«

Es soll der Harmonisierung von Bewertungskriterien bei der EU-Wirkstoffprüfung gemäß Richtlinie 91/414/EWG (Council Directive 91/414/EEC concerning the placing of plant protection products on the market, 1991) dienen. Der Leitfaden stellt den Versuch eines Kompromisses der vielfältigen Regelungen in den Mitgliedsstaaten dar. Weil er aber nicht alle nationalen und internationalen Regelungen mit Bezug auf das Grundwasser abdecken kann, sind die Mitgliedsstaaten letztlich im Rahmen nationaler Zulassungsverfahren frei in ihren Entscheidungen und können in begründeten Fällen über die gemeinschaftlichen Regelungen hinausgehen (SANCO/221/2000-rev.10, 25.02.2003).

In der Bundesrepublik Deutschland haben sich die am Zulassungsverfahren von PSM beteiligten Behörden auf ein gemeinsames Verfahren zur Definition relevanter Metaboliten geeinigt (Umweltbundesamt, Bundesinstitut für Risikobewertung, Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, 2004). Darin wird detailliert erläutert, welche Metaboliten im Rahmen des nationalen Zulassungsverfahrens auf die entsprechend relevanten Eigenschaften zu prüfen sind und nach welchen Kriterien ihre Bewertung in einem gestuften Verfahren vorzunehmen ist. Das Verfahren benennt insbesondere Kriterien zur Bewertung der toxikologischen sowie ökotoxikologischen Eigenschaften und der biologischen Aktivität und ergänzt die bereits veröffentlichte Vorgehensweise bei der Prüfung und Bewertung des Eintrags von PSM und ihren Metaboliten in das Grundwasser (Winkler et al., 1999).

In Anlehnung an das EU Guidance Document wird im nationalen Verfahren ein Metabolit als relevant betrachtet, wenn er hinsichtlich seiner pestiziden (biologischen) Aktivität vergleichbare Eigenschaften besitzt wie die Muttersubstanz oder wenn er Grundwasserökosysteme gefährdet oder wenn er bestimmte toxikologische Eigenschaften aufweist, die als schwerwiegend zu beurteilen sind. Als schwerwiegende toxikologische Eigenschaften gelten z.B. solche, die zu einer Einstufung als "sehr giftig", "giftig", "krebserzeugend", "erbgutverändernd" oder "fortpflanzungsgefährdend" führen würden (SANCO/221/2000-rev.10, 25.02.2003; Umweltbundesamt, Bundesinstitut für Risikobewertung, Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, 2004). Ein relevanter Metabolit wird hinsichtlich des Versickerungsrisikos bei der Entscheidung über die Zulassung wie der Wirkstoff bewertet, d. h. es gilt der gleiche Grenzwert hinsichtlich der im Grundwasser tolerierbaren Konzentrationen wie für Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe, nämlich in der Regel 0.1 µg/l.

Die Bewertung toxikologischer Eigenschaften umfasst die Prüfung auf Genotoxi-

azität. Erweist sich ein Metabolit in In-vitro-Untersuchungen als genotoxisch, ist er aus Vorsorgegründen als relevant zu bewerten (SANCO/221/2000-rev.10, 25.02.2003; Umweltbundesamt, Bundesinstitut für Risikobewertung, Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, 2004). Auch Metaboliten, deren Muttersubstanz aufgrund ihres akuten oder chronischen (kanzerogenen bzw. reproduktionstoxischen) Gefahrenpotentials als "giftig" (T) oder "sehr giftig" (T+) bzw. aufgrund ihrer reproduktionstoxischen oder kanzerogenen Eigenschaften als "gesundheitsschädlich" (Xn in Verbindung mit den Gefahrenhinweisen R40, R62 oder R63) einzustufen ist, werden aus pragmatischen Gründen als relevant angesehen (SANCO/221/2000-rev.10, 25.02.2003), es sei denn der Antragsteller eines PSM kann positiv nachweisen, dass die Einstufung für den Metaboliten nicht zutrifft (Umweltbundesamt, Bundesinstitut für Risikobewertung, Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, 2004).

Im Einzelfall können für Metaboliten, die nicht als relevant beurteilt wurden, Konzentrationen von bis zu $0.75 \mu\text{g/l}$ im Grundwasser ("threshold of concern") ohne weitere experimentelle toxikologische Studien geduldet werden (Umweltbundesamt, Bundesinstitut für Risikobewertung, Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, 2004). Dieser pragmatische Ansatz entspricht dem Ergebnis der statistischen Auswertung von Langzeit-Kanzerogenitäts-Studien für mehr als 500 Substanzen (Gold et al., 1989; Munro et al., 1996, 1999). Demnach ist das gesundheitliche Risiko für den Menschen bei täglicher Aufnahme einer unbekanntes und weder mutagenen noch genotoxischen Substanz mit Wirkungsschwelle bis zu einer Höhe von $1.5 \mu\text{g/Person und Tag}$ ($= 0,02 \mu\text{g/kg Körpermasse und Tag}$) gesundheitlich sehr wahrscheinlich immer duldbar und insofern als vernachlässigbar gering zu bewerten. Schätzt man den täglichen Wasserverbrauch auf 2 Liter pro Person (konservative Empfehlung der WHO aus dem Jahr 1994), wird diese duldbare Dosis bei einer Konzentration der unbekanntes Substanz bzw. des Metaboliten von $0.75 \mu\text{g/l}$ im Grund- bzw. Trinkwasser erreicht. Unter Heranziehung möglicher anderer Expositionswege mit der gleichen Substanz muss dann aber sichergestellt sein, dass die Gesamtexpositionsabschätzung nicht höher ist als dieser tiefste denkbare „threshold of concern“ (Umweltbundesamt, Bundesinstitut für Risikobewertung, Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, 2004).

Metaboliten, deren jährliche durchschnittliche Grundwasserkonzentration an einer repräsentativen Messstelle den o.a. "threshold of concern" von $0.75 \mu\text{g/l}$ überschreiten, müssen zur Abklärung ihrer toxischen Eigenschaften näher untersucht

werden. Aus Tierschutzgründen werden in der Regel aber nur Studien zur akuten und Kurzzeittoxizität mit entsprechend konservativer Bewertung der Messdaten gefordert (Umweltbundesamt, Bundesinstitut für Risikobewertung, Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, 2004).

Metaboliten, die nach den Kriterien der Gefahrstoffverordnung als "gesundheitsschädlich" (Xn) einzustufen sind, soll im Sinne des Vorsorgeprinzips - eine Überschreitung des "threshold of concern" von 0.75 µg/l nicht zugebilligt werden. Als maximal zulässige Konzentration für nicht-relevante Metaboliten im Grundwasser schlägt das EU Guidance Document aus pragmatischen Gründen einen Summenwert von 10 µg/l vor. Dieser Wert entspricht dem 100-fachen des gültigen PSMBP-Grenzwertes. Nach Auffassung der am deutschen Zulassungsverfahren beteiligten Behörden sollte eine Überschreitung dieser Konzentration nur in extremen Ausnahmefällen (Notfällen) zugelassen werden. (Umweltbundesamt, Bundesinstitut für Risikobewertung, Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, 2004).

Um schädliche Auswirkungen von Pflanzenschutzmitteln und ihrer Metaboliten auf das Grundwasser vorab beurteilen zu können, wird im Zulassungsverfahren ihr Verhalten im Boden modellhaft auf Grundlage ihrer physikalisch-chemischen Parameter vorausberechnet und beurteilt. Es wird aber auch ihr tatsächliches Abbau- und Versickerungsverhalten im Boden (z. B. in Lysimeterstudien) berücksichtigt (Kloskowski et al., 1992; Richtlinie 91/414/EWG des Rates vom 15. Juli über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln, 1991; Klein et al., 1997).

Trotz all dieser Vorsorgemaßnahmen wurden in der Vergangenheit einige Pflanzenschutzmittelwirkstoffe vereinzelt im Grundwasser in Konzentrationen über 0,1 µg/L nachgewiesen. In Tabelle 3 sind die entsprechenden jährlichen Mitteilungen der Bundesländer an das Umweltbundesamt für die Jahre 1998-2002 zusammengestellt. Die häufigsten Überschreitungen des Grenzwertes wurden in diesem Zeitraum bei Atrazin (einschließlich seiner Metaboliten Desethylatrazin und Desisopropylatrazin), bei Bentazon, Bromacil, 1,2-Dichlorpropan und bei dem Dichlobenil-Metaboliten 2,6-Dichlorbenzamid beobachtet. Atrazin und Bromacil dürfen seit Anfang der 90er Jahre nicht mehr angewandt werden (Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung, 1992/2003). Die Wirkstoffe 1,2-Dichlorpropan, Dinosebacetat, Ethidimuron, Hexazinon, Prometryn, Propazin und Sebuthylazin sind bereits seit den 90er Jahren in Deutschland als Pflanzenschutzmittel nicht mehr zugelassen (Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, 1991 – 2001; Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Online-

Datenbank Pflanzenschutzmittel, 01.02.2004; Industrieverband Agrar, 1982, 1990). Die Funde dieser Wirkstoffe bzw. ihrer Metaboliten machen deutlich, wie extrem langsam anthropogene Belastungen des Grundwassers verschwinden. Offen bleibt, ob Überschreitungen des Grenzwertes der TrinkwV 2001 auch auf missbräuchliche Anwendungen zurückzuführen sind oder ob noch andere Ursachen, wie z. B. eine unerwartet schnelle Verlagerung eines Stoffes ins Grundwasser, hierfür in Frage kommen.

Insgesamt jedoch scheint die Häufigkeit von Überschreitungen des Grenzwertes der TrinkwV 2001 im Verlauf des Beobachtungszeitraum für die meisten nachgewiesenen Wirkstoffe bzw. deren Metaboliten abgenommen zu haben. Dies gilt vor allem für die im Beobachtungszeitraum zugelassenen Wirkstoffe Bentazon, Dichlobenil (Metabolit: 2,6-Dichlorbenzamid), Diuron und Mecoprop. Bei anderen in diesem Zeitraum zugelassenen Wirkstoffen wie Chloridazon, Chlortoluron, Isoproturon, MCPA und Metazachlor war die Häufigkeit von Überschreitungen des Grenzwertes der TrinkwV 2001 nur sehr gering. Für das Jahr 2002 ist wegen der noch nicht abgeschlossenen Auswertung noch keine endgültige Bewertung möglich.

Tabelle 3: Anteilige Häufigkeit (Verhältnis der "Anzahl der > 0,1 µg/L positiv befundenen Messstellen" zur "Gesamtanzahl der Messstellen") von Überschreitungen des Grenzwertes der TrinkwV 2001 für landwirtschaftliche Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe im Grundwasser Gesamtdeutschlands. Auszug aus den jährlichen Mitteilungen der Bundesländer 1998-2002 an das Umweltbundesamt.

Wirkstoff Metabolit	1998		1999		2000		2001		2002 vorläufig	
	> 0,1 µg/l anteilig/ absolut	in %	> 0,1 µg/l anteilig/ absolut	in %	> 0,1 µg/l anteilig/ absolut	in %	> 0,1 µg/l anteilig/ absolut	in %	> 0,1 µg/l anteilig/ absolut	in %
AMPA**									7/ 262	2,7
Atrazin*	143/ 3980	3,6	129/ 5297	2,4	139/ 6560	2,1	114/ 6590	1,8	174/ 5797	3,0
Bentazon	19/ 1014	1,9	19/ 2537	0,8	52/ 4553	1,2	15/ 2777	0,5	53/ 4936	1,1
Bromacil*	59/ 2378	2,5	63/ 3331	1,9	108/ 4729	2,3	106/ 5011	2,1	75/ 3262	2,3
Chloridazon	3/ 855	0,4	5/ 1446	0,4					4/ 1701	0,2
Chlortoluron	5/ 1294	0,4	5/ 2452	0,2					7/ 4829	0,1
Desethylatrazin	335/ 3862	8,7	294/ 5265	5,6	295/ 6542	4,5	224/ 6533	3,4	363/ 5718	6,3
Desethylsebutylazin									3/ 385	0,8
Desethylsiazin									7/ 1381	0,5
Desisopropylatrazin	16/ 3294	0,5	21/ 4395	0,5	20/ 5508	0,4	15/ 4354	0,3	7/ 231	0,2
1,2-Dichlorpropan*	4/ 195	2,0	12/ 356	3,4	25/ 372	6,7	23/ 259	8,9	17/ 1332	7,4
2,6-Dichlorbenzamid	53/ 359	14,8	20/ 753	2,7	56/ 2442	2,3	51/ 2369	2,2	22/ 3126	1,7
Dinosebacetat*									3/ 118	2,5

noch Tab. 3

Wirkstoff Metabolit	1998		1999		2000		2001		2002 vorläufig	
	> 0,1 µg/l anteilig/ absolut	in %	> 0,1 µg/l anteilig/ absolut	in %	> 0,1 µg/l anteilig/ absolut	in %	> 0,1 µg/l anteilig/ absolut	in %	> 0,1 µg/l anteilig/ absolut	in %
Diuron	16/ 1658	1,0	26/ 2877	1,0	32/ 4980	0,6	18/ 3170	0,6	34/ 5367	0,6
Ethidimuron*							14/ 264	5,3	17/ 565	3,0
Fenpropimorph									3/ 182	1,6
Hexazinon*			5/ 3185	0,2	37/ 4506	0,8	34/ 4904	0,7	4/ 3059	0,1
Isoproturon	8/ 1944	0,4	7/ 3225	0,2	6/ 5225	0,1	5/ 3433	0,2	7/ 6015	0,1
MCPA			3/ 2011	0,2	5/ 1976	0,3			5/ 4038	0,1
Mecoprop	5/ 1212	0,4	37/ 2537	1,5	21/ 2398	0,9	13/ 2765	0,5	16/ 4511	0,4
Metazachlor	3/ 3505	0,1	4/ 3763	0,1					4/ 4684	0,1
Prometryn*									4/ 922	0,4
Propazin*	6/ 3385	0,2	6/ 4475	0,1	13/ 5537	0,2	10/ 5869	0,2	15/ 4648	0,3
Simazin	14/ 3904	0,4	20/ 5113	0,4	28/ 6398	0,4	22/ 6460	0,3	23/ 5434	0,4
Terbutylazin	9/ 3674	0,2	6/ 5103	0,1	12/ 6065	0,2	8/ 6228	0,1	7/ 5509	0,1

Leere Felder bedeuten „keine Angaben“. Die Auswertung für das Jahr 2002 ist noch nicht abgeschlossen. Kursiv: Metabolite; * Wirkstoffe für die seit spätestens 1992 keine Pflanzenschutzmittel in Deutschland zugelassen waren. **AMPA = Aminomethylphosphonsäure Metabolit von Glyphosat