

Spurenstoffe im Grundwasser – Schwellenwerte in der Grundwasser- verordnung



Spurenstoffe

Stoffe, deren Gehalt in einer Probe im **Promillebereich** liegt.

Im Bereich unterhalb von **1 ppm** bzw. **1 mg/l** spricht man vom **Ultraspurenbereich**.

Haupt- und Nebenbestandteile sind in einer Probe im zwei- bzw. einstelligen Prozentbereich enthalten.

(Abgeleitet aus einer Definition der Spurenanalytik)

Spurenstoffe im Grundwasser - Schwellenwerte in der Grundwasserverordnung

Spurenelemente (Mikronährstoffe, katalytische Elemente):

Stoffe deren Massenanteilen weniger als **50 mg/kg** beträgt

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| H | | | | | | | | | | | | | | | | | | He |
| Li | Be | | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne |
| Na | Mg | | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| K | Ca | Sc | | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| Rb | Sr | Y | | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| Cs | Ba | La | * | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| Fr | Ra | Ac | ** | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | Ds | Rg | | | | | | | |
| | | | | * | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
| | | | | ** | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr |

Die vier organischen Grundelemente

Mengenelemente

essentielle Spurenelemente

sonstige Spurenelemente

Spurenelemente

sind beteiligt an der Bildung von Fermenten, Hormonen
(J als Bestandteil des Schilddrüsenhormons Thyroxin)
aber auch am Aufbau von Vitaminen
(z.B. Mn das Vitamin C)

Mangel an Spurenelementen führt bei Menschen, Tieren
und Pflanzen zu charakteristischen Mangelkrankheiten.

Auch zu hohe Konzentrationen an Spurenelementen
können zu
erheblichen Schäden führen!

Welche (rechtliche) Bedeutung können Spurenstoffe haben?

Welche Spurenstoffe können in diesem Zusammenhang relevant sein?

Gibt es für diese Stoffe z.B. „**Grenzwerte**“, die einzuhalten sind?

Die **Wasserrahmenrichtlinie** und die **Grundwasserrichtlinie** schaffen einen neuen Rechtsrahmen, in dem es auch für Spurenstoffe Qualitätsnormen und Schwellenwerte gibt!

Prinzip:

Werden Qualitätsnormen/Schwellenwerte überschritten, ist das Grundwasser in einem **schlechten Zustand**. Durch geeignete Maßnahmenprogramme sind bis 2015 die Schadstoffgehalte zu vermindern, damit der **gute Zustand** wieder erreicht wird.

Spurenstoffe im Grundwasser - Schwellenwerte in der Grundwasserverordnung

Qualitätsnormen für die Grundwasserbeschaffenheit werden im Anhang I der EG-Grundwasserrichtlinie (2006/118/EG) festgelegt.

| Schadstoff | Qualitätsnorm |
|--|----------------------------------|
| Nitrat | 50 mg/l |
| Wirkstoffe in <u>Pestiziden</u> [*] , einschließlich relevanter Stoffwechselprodukte, Abbau- und Reaktionsprodukte | 0,1 µg/l 0,5 µg/l (insgesamt) |

(* Als Pestizide gelten Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte gemäß den Definitionen von Artikel 2 der Richtlinie 91/414/EWG (Definition von Pflanzenschutzmitteln) bzw. Artikel 2 der Richtlinie 98/8/EG (Definition von Biozidprodukten).)

Wichtig:

Die Qualitätsnorm von 0,1 µg/l gilt für
Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte!

Kriterien für die Auswahl relevanter **Pflanzenschutzmittel**:

Liste von Stoffen, die überregional oder regional häufiger gefunden werden (z.B. **Liste des Umweltbundesamtes**; Angaben über Funde in Oberflächengewässern),

Stoffe, für die ein erhöhtes Verlagerungsrisiko besteht (z.B. Liste des BVL mit Metaboliten von Chloridazon, Chlorthalonil u.a.).

Liste der Stoffe, die in einer **Region**, im **Grundwasserkörper** oder im **Einzugsgebiet einer Messstelle** angewendet werden oder angewendet worden sind. (Ggf. auch Verkaufsmengen auf Kreis oder Gemeindeebene)

Am häufigsten im Grundwasser gefundenen PSM und Metabolite **(2006)**

| | | Anzahl der Messstellen | | | | |
|------------------------------------|------------------|------------------------|-------------------|--|-----|---------|
| Wirkstoff/ Metabolit | Anzahl Länder | insgesamt | nachge- wiesen | höchster Messwert je Messstelle nachgewiesen > 0,1 µg/l und in (%) | | |
| | | unter- sucht | | | | |
| <i>Desethylatrazin</i> * | 13 | 4390 | 710 | | 166 | (3,78) |
| Atrazin * | 14 | 4496 | 496 | | 80 | (1,78) |
| Bromacil* | 11 | 2946 | 149 | | 52 | (1,77) |
| <i>Despenyl-Chloridazon</i> | 1 | 41 | 37 | | 35 | (85,4) |
| Bentazon | 14 | 3769 | 158 | | 29 | (0,77) |
| Simazin* | 14 | 4411 | 205 | | 28 | (0,63) |
| <i>Methyldesphenyl-Chloridazon</i> | 1 | 41 | 29 | | 21 | (51,22) |
| 2,6-Dichlorbenzamid* | 7 | 1302 | 79 | | 20 | (1,54) |
| Propazin* | 12 | 3390 | 150 | | 19 | (0,56) |
| Terbutylazin | 13 | 4348 | 130 | | 18 | (0,41) |
| <i>DMS=N,N-Dimethylsulfamid</i> | 13 | 3760 | 98 | | 17 | (0,45) |
| <i>Desisopropylatrazin</i> | 14 | 3964 | 169 | | 15 | (0,38) |

Am häufigsten im Grundwasser gefundenen PSM und Metabolite **(2007)**

| | | Anzahl der Messstellen | | | | |
|------------------------------------|------------------|------------------------|-------------------|--|-----|------|
| Wirkstoff/ Metabolit | Anzahl Länder | insgesamt | nachge- wiesen | höchster Messwert je Messstelle nachgewiesen > 0,1 µg/l und in (%) | | |
| | | unter- sucht | | | | |
| <i>Despenyl-Chloridazon</i> | 3 | 269 | 153 | | 142 | 52,8 |
| <i>Desethylatrazin</i> * | 10 | 3071 | 504 | | 124 | 4,0 |
| Atrazin * | 11 | 3133 | 357 | | 77 | 2,5 |
| <i>Methyldesphenyl-Chloridazon</i> | 2 | 206 | 106 | | 75 | 36,4 |
| Bromacil* | 7 | 1569 | 66 | | 42 | 2,7 |
| Bentazon | 11 | 2225 | 120 | | 36 | 1,6 |
| 1,2 Dichlorpropan | 2 | 331 | 34 | | 25 | 7,6 |
| <i>DMS=N,N-Dimethylsulfamid</i> | 2 | 161 | 50 | | 21 | 13,0 |
| 2,6-Dichlorbenzamid* | 4 | 845 | 59 | | 20 | 2,4 |
| Mecoprop | 11 | 1945 | 43 | | 18 | 0,9 |
| Metazachlorsulfonsäure | 1 | 48 | 24 | | 17 | 35,4 |
| Simazin* | 11 | 3042 | 139 | | 11 | 0,4 |

Biozide:

Laut Anhang V der Richtlinie 98/8/EG werden Biozidprodukte in vier Hauptgruppen eingeteilt. Die Hauptgruppen sind wiederum in insgesamt 23 Biozid-Produktarten (PA) unterteilen.

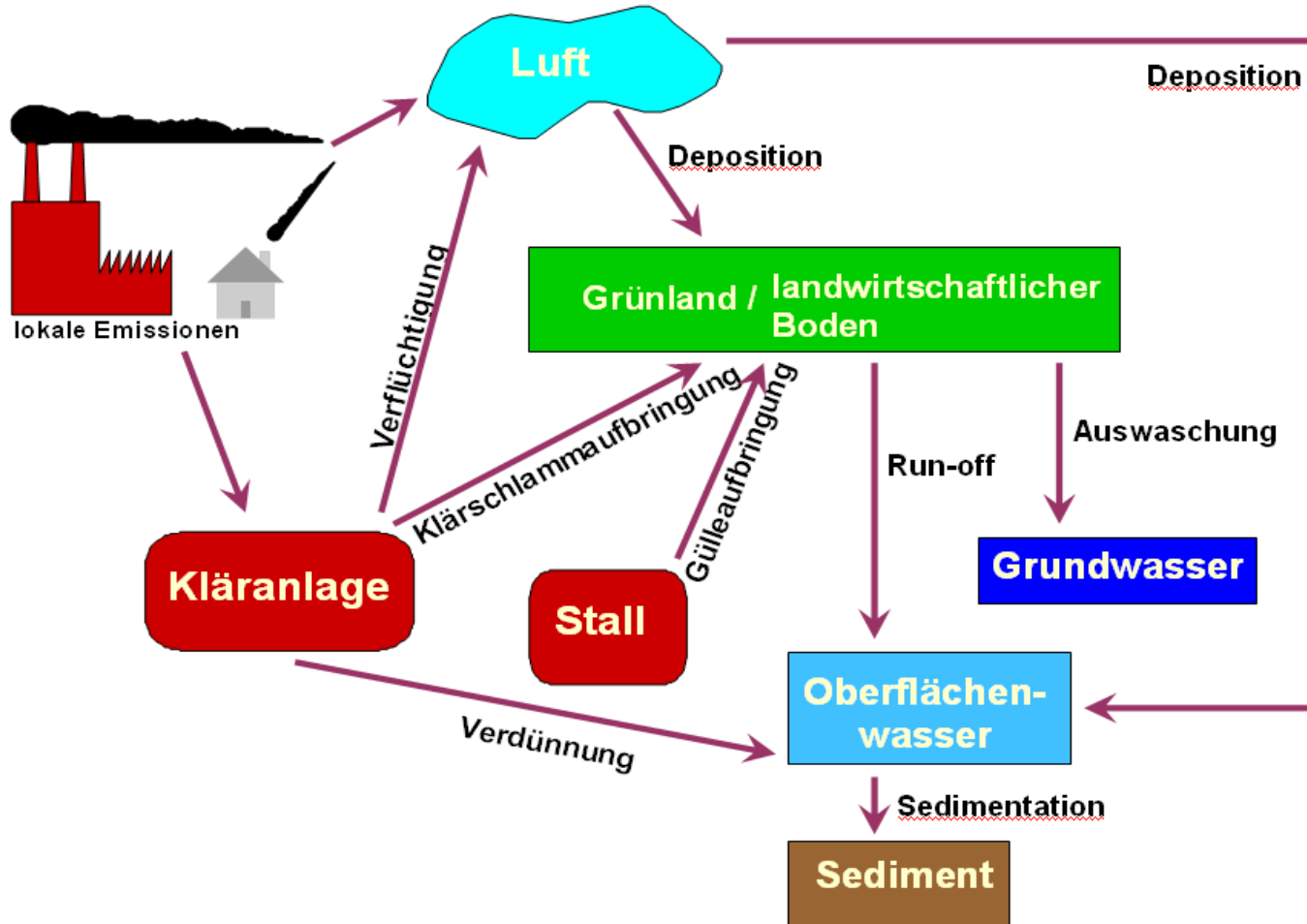
- **Desinfektionsmittel und allgemeine Biozid-Produkte**
 - für menschliche Hygiene; Hygiene im Veterinärbereich; Trinkwasserdesinfektion u.a.
- **Schutzmittel**
 - für Topfkonservierung; Holzschutz; Mauerwerk; Kühlflüssigkeiten u.a.
- **Schädlingsbekämpfungsmittel**
 - gegen Insektizide; Rodentide; Lockmittel u.a.
- **sonstige Biozid-Produkte**
 - für Lebens- und Futtermittel; Antifouling u.a.

Derzeit sind laut ChemBiozidMeldeV ca. **18.000 Produkte** auf dem deutschen Markt.

Spurenstoffe im Grundwasser - Schwellenwerte in der Grundwasserverordnung

| Wirkstoff | Produktanzahl |
|--|---------------|
| 5-Chlor-2-methyl-2H-isothiazol-3-on / 2-Methyl-2H-isothiazol-3-on | 1042 |
| Natriumhypochlorit | 927 |
| Wasserstoffperoxid | 625 |
| Didecyldimethylammoniumchlorid | 600 |
| 2-Octyl-2H-isothiazol-3-on | 522 |
| Quaternäre Ammoniumverbindungen, Benzyl-C12-16-alkyldimethyl-, Chloride | 509 |
| Glutaral | 469 |
| Bronopol | 450 |
| 3-Iod-2-propinyl butylcarbammat | 441 |
| Peressigsäure | 434 |
| 1,2-Benzisothiazol-3(2H)-on | 392 |
| Quaternäre Ammoniumverbindungen, Benzyl-C12-18-alkyldimethyl-, Chloride | 307 |
| Propan-2-ol | 277 |
| Formaldehyd | 230 |
| Ethanol | 222 |
| (Ethylendioxy)dimethanol | 221 |
| 2,2-Dibrom-2-cyanacetamid | 221 |
| Chlorpyrifos | 217 |
| m-Phenoxybenzyl 3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropanocarboxylat / Permethrin | 215 |

Spurenstoffe im Grundwasser - Schwellenwerte in der Grundwasserverordnung



Messdaten liegen bisher nur vereinzelt vor. Angaben über Einsatzmenge beschränken sich derzeit auf Abschätzungen für DK und die Schweiz.

Beobachtungen zum Eintrag von Bioziden in die Umwelt (I):

Antifouling Produkte mit **Tributylzinn** (TBT), **Tolyfluanid** und seinem Metaboliten **Dimethylsulfamid**, **Irgarol** (Cybutryne)
(Gemessenen Konzentrationen liegen z.T. bei Konzentrationen, bei denen negative Effekte auf Organismen auftreten.)

Betroffen sind auch Schutzmittel für **Kühlflüssigkeiten** in Kühlsystemen

Desinfektionsmittel (u.a. Hand- und Hautdesinfektionsmittel) mit Alkoholen, aber auch **Triclosan** und **Isopropanolformulierung**. Triclosan kommt überdies als Bakterizid in Textilien und in Kosmetikprodukten zum Einsatz
(Abbauprodukt: **Methyl-Triclosan**)

Silber (Silberchlorid, Silbernitrat, Silberzeolith A u.a.) wird verstärkt als **Biozid** eingesetzt. Anwendungsbereiche: Textilien, Waschmaschinen, Lebensmittelindustrie, Schwimmbäder (Umweltrisiko vermutlich gering).

Beobachtungen zum Eintrag von Bioziden in die Umwelt (II):

Schutzmittel für Mauerwerk:

Außer **Kupfer**, **Zink** und **Blei** aus Dach- und Hausverkleidungen sind zunehmend Biozid-Wirkstoffe zum Schutz gegen Algen- und Pilzbefall wichtig.

Biozidhaltige Fassadenbeschichtungen wurden 2005 in der Schweiz auf mehr als der Hälfte aller bearbeiteten Flächen eingesetzt!

Farben und Putze enthalten div. **Schutzmittel** (u.a. **Topfkonservierungsmittel** wie z.B.:

Carbendazim, **Diuron**, **Irgarol**, **Terbutryn**, **Zinkpyrithion**.

Auswaschungen wurden in Laborstudien nachgewiesen.

Schädlingsbekämpfungsmittel:

Das Insektenschutzmittel **N,N-Diethyl-m-toluamid (DEET)** wurde weltweit in Kläranlagen nachgewiesen.

Mittel zur Rattenbekämpfung u.a. in der Kanalisation sind z.B.

Bromadiolone, **Difethialone** und **Brodifacoum**.

Beobachtungen zum Eintrag von Bioziden in die Umwelt (III):

Holzschutzmittel:

Propiconazol mit einer Auswaschung von 0,1 bis 6,6 mg/m² wurde beobachtet. Gefährdung durch Imprägnierbetriebe mit offener Holzlagerung. Weitere Stoffe, die für ein Monitoring interessant wären, sind

Dichlofluaid, IPBC und Propiconazole

Sonderfall: Holzlagerplätze in Wäldern (Windwurf)

Für die Behandlungen von „liegendem Holz“ sind 2009 in Deutschland nur 2 Wirkstoffe (Pyrethroide) zugelassen:

Lambda-Cyhalothrin (Karate), **Alpha-Cypermethrin** (STORM)

Insektizide und Desinfektionsmittel (Einsatz bei der Viehhaltung):

Cyfluthrin, Cyanamid können über Gülle in Oberflächen- und Grundwasser verlagert werden.

Mengen und Rangfolge der meistverordneten Arzneimittelindikationsgruppen mit Beispielstoffen, die im Wasserkreislauf nachgewiesen wurden. (Mod. nach [2])

| Rang | Indikationsgruppe | Verordnungen 2005 (rel. Veränderung zu 2004) | Positiver Nachweis in einem Oberflächengewässer |
|------|---|--|--|
| 1 | Analgetika, Antirheumatika | 70,7 Mio. (+3,5%) | Diclofenac |
| 2 | Betablocker, Ca-Kanalblocker, Angiotensin- Hemmstoffe ^a | 56,0 Mio. (+4,4%) | Metoprolol, Diltiazem, Enalapril |
| 3 | Antibiotika | 42,5 Mio. (+10,8%) | Erythromycin |
| 4 | Psychopharmaka | 35,4 Mio. (+2,9%) | Fluoxetin |
| 5 | Antihypertonika | 33,18 Mio. (+11,4%) | Nifedipin ^b |
| 6 | Magen-Darm-Mittel | 32,6 Mio. (+5,6%) | Ranitidin |
| 7 | Antidiabetika | 26,6 Mio. (+6,7%) | Glibenclamid |
| 8 | Antiasthmatica, Broncholytika | 25,7 Mio. (+2,3%) | Salbutamol |
| 9 | Antitussiva, Expektoranzien | 24,0 Mio. (+14,1%) | Ambroxol |
| 10 | Diuretika | 19,4 Mio. (4,0%) | ? |

^a Betablocker werden außer zur Blutdrucksenkung auch als Antiarrhythmika, bei Herzinsuffizienz, bei koronarer Herzkrankheit und am Auge eingesetzt, Ca-Kanalblocker bei koronarer Herzkrankheit, Angiotensin-Hemmstoffe bei Herzinsuffizienz und Nierenschädigungen, sodass diese Stoffe mehrfach aufgeführt sind. ^b Nifedipin wirkt antihypertensiv, gehört aber wie Diltiazem zu den Ca-Kanalblockern.

Die **mengenmäßig** wichtigsten Stoffe sind:

Diclofenac (Schmerzmittel),

Clofibrinsäure (Mittel zur Senkung von Blutfetten),

Carbamazepin (Mittel gegen Krampfleiden),

Sulfamethoxazol (Mittel gegen bakterielle Harnwegsinfekte)

Röntgenkontrastmittel

Ethinylestradiol (Mittel zur Empfängnisverhütung)

Einteilung von **Tierarzneimitteln** und Einsatzmengen in Deutschland

| Wirkstoffgruppe | Einsatzmenge (t) |
|---|-------------------------|
| Antiinfektiva (Antibiotika) | 668,8 |
| Endoparasitika | 31,3 |
| Endektoparasitika | 1,6 |
| Ektoparasitika | 13,5 |
| Hormone | 0,67 |
| Kardiaka (ACE-Hemmer, Herzglycoside u. ä.) | 0,28 |
| Nichtsteroidale Antiphlogistika | 4,5 |

Quelle: SRU/Stellungnahme Nr. 12–2007/Tab. 2

Expositionspfade von Tierarzneimitteln

Intensivtierhaltung

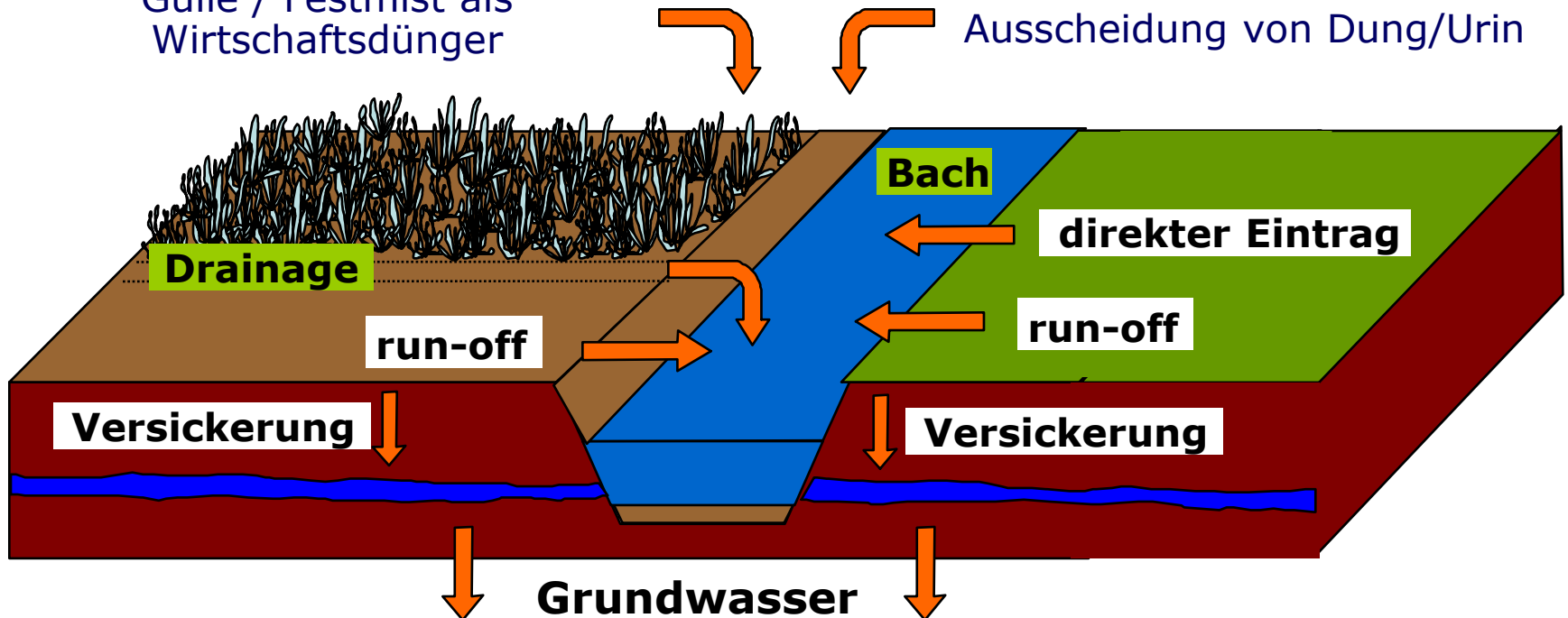
Schweine,
Rinder,
Geflügel

Gülle / Festmist als
Wirtschaftsdünger

Tiere in Weidehaltung

Rinder,
Schafe

Ausscheidung von Dung/Urin



Möglicherweise kritische Stoffe, die auch ins Grundwasser verlagert werden könnten:

Antiinfektiva: Bsp. **Toltrazuril**

Der Arzneimittel-Wirkstoff Toltrazuril wird zur Behandlung von einzelligen Darmparasiten, den Kokzidien, bei Geflügel und Rindern (Kälbern) eingesetzt. Der Metaboliten (**Toltrazuril-Sulfons**) ist äußerst persistent (Halbwertszeit 472 Tage), wirkt toxisch auf Pflanzen und ist grundwassergängig.

Antiparasitika: Bsp. **Ivermektin**

Ivermektin ist ein weit verbreiteter Wirkstoff, der gegen Ekto- und Endoparasiten sowohl in der Stall- als auch in der Weidehaltung von Tieren eingesetzt wird.

Aufgrund der weiten Anwendung ist mit einem Vorkommen von **Ivermektin** im Boden und Grundwasser zu rechnen.

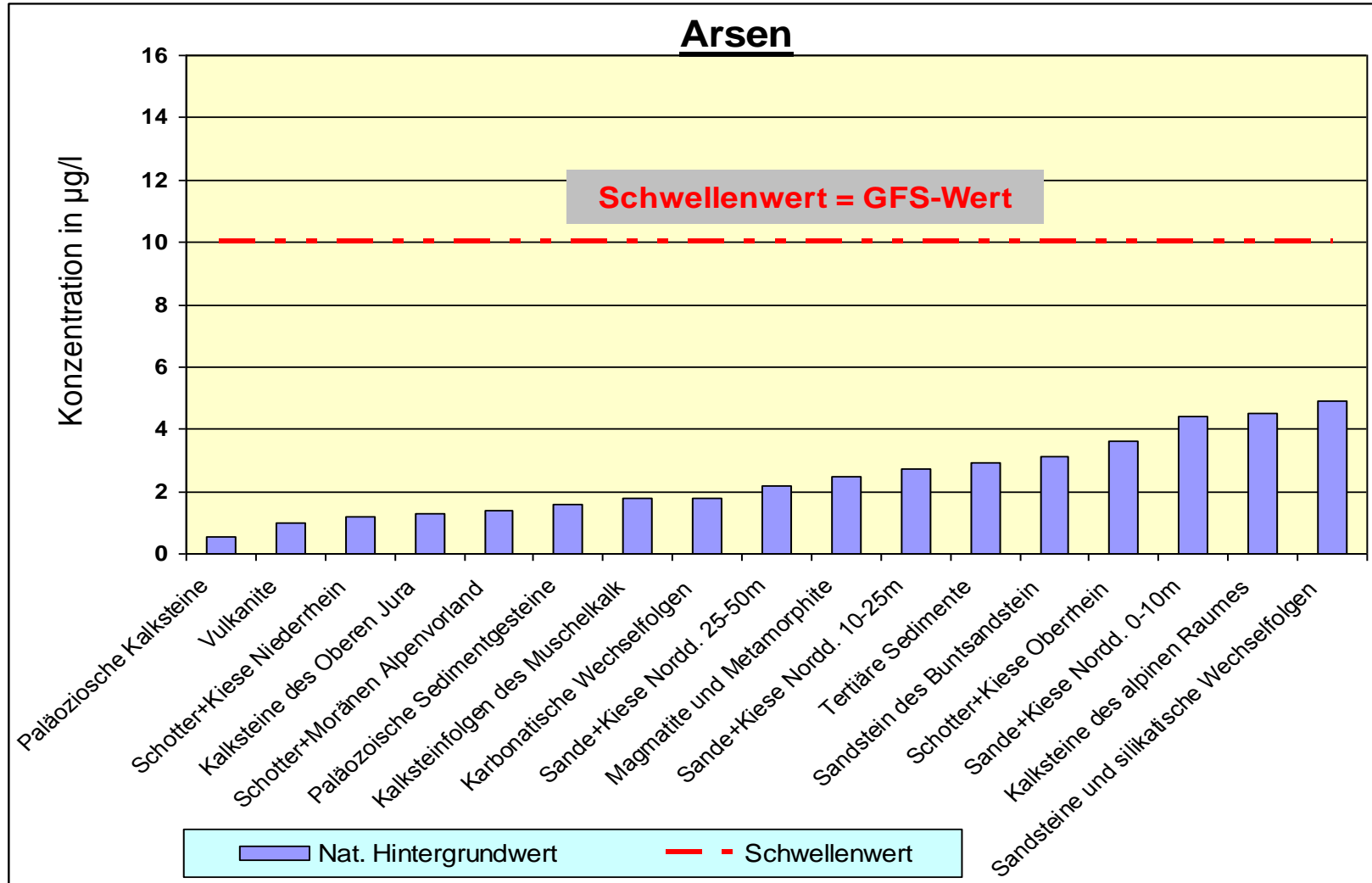
(Spuren-) Stoffe, für die von den Mitgliedstaaten Schwellenwerte abzuleiten sind:

Schwellenwerte = Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS-Werte)

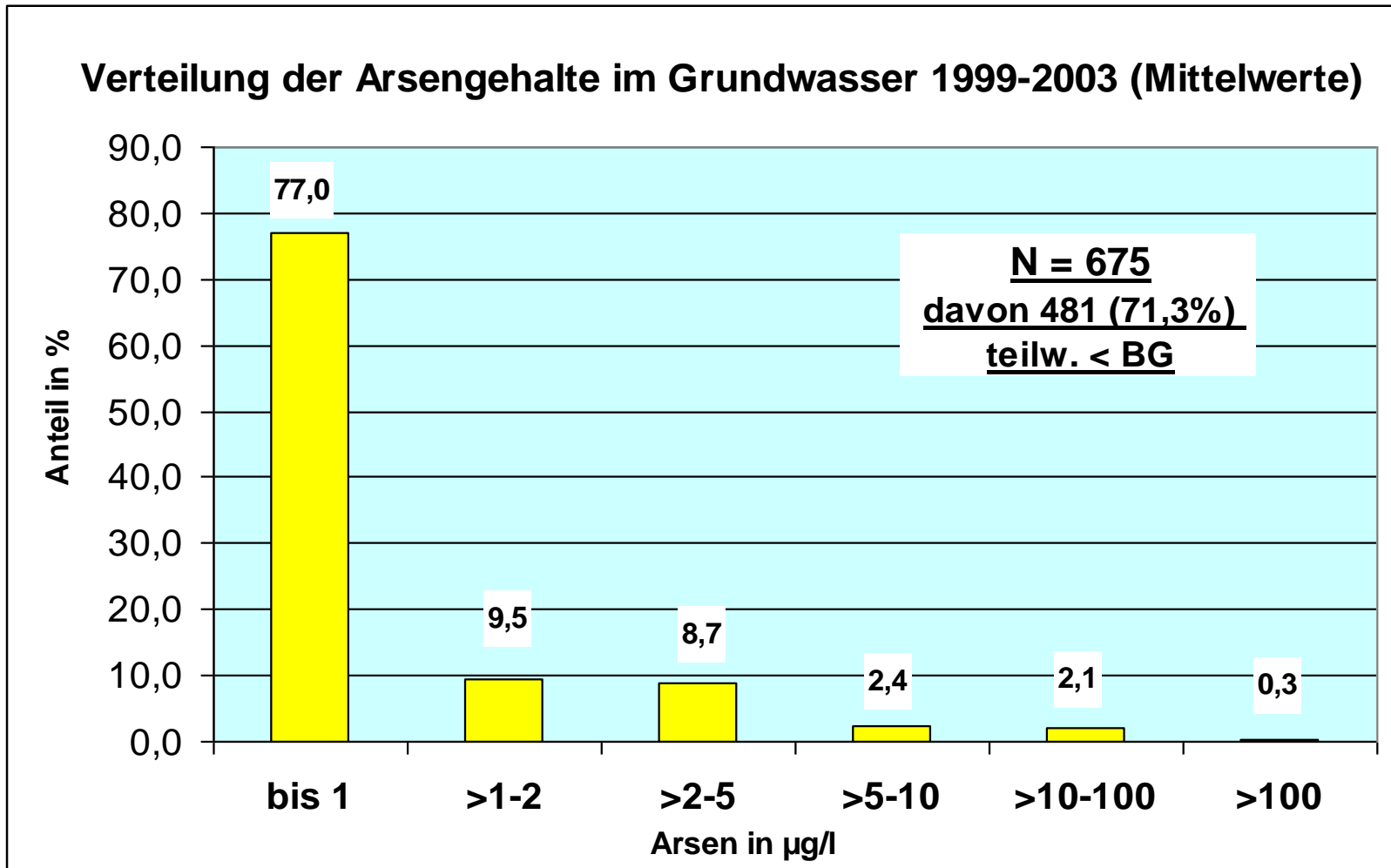
| Stoffe | Schwellenwert für D | Gewichtete Mittelwerte für D |
|---|---------------------|------------------------------|
| Arsen | 10 µg/l | 2,58 µg/l |
| Cadmium | 0,5 µg/l | 0,33 µg/l |
| Blei | 7 µg/l | 3,93 µg/l |
| Quecksilber | 0,2 µg/l | 0,15 µg/l |
| Ammonium | 0,5 mg/l | 0,02 mg/l |
| Chlorid | 250 mg/l | 49,16 mg/l |
| Sulfat | 240 mg/l | 135,92 mg/l |
| Summe Trichlorethylen und Tetrachlorethylen | 10 µg/l | |

Zusätzlich auch für die Schadstoffe und Verschmutzungsindikatoren, die dazu führten, dass der GW-Körper als gefährdet eingestuft wurde.

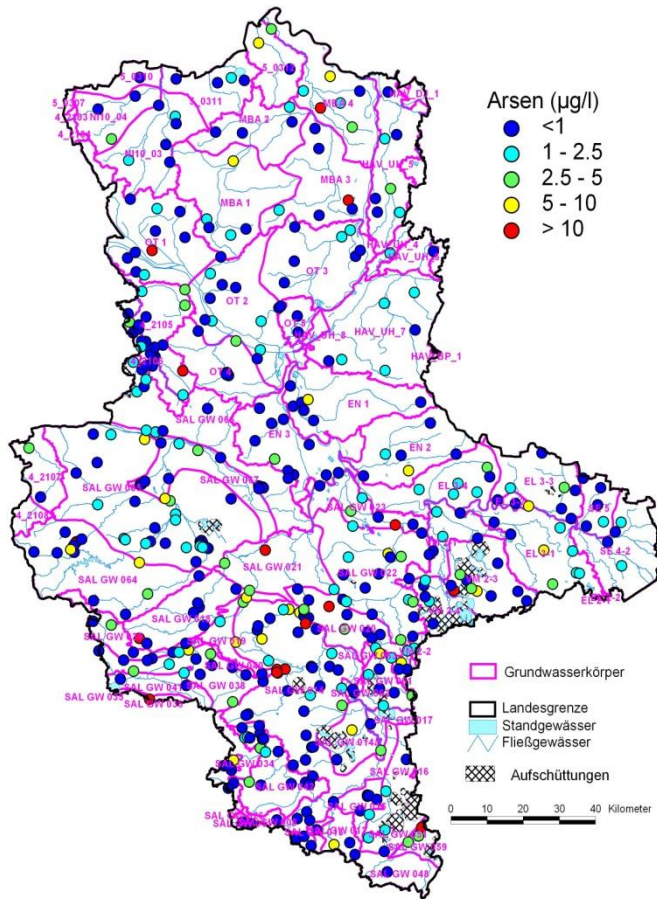
Mit welchen **Hintergrundkonzentrationen** für (Arsen) – ausgedrückt als 90-Perzentil - ist zu rechnen?



Und wie groß ist der Anteil der belasteten Messstellen (Flächen) Deutschlands, unter denen im Grundwasser der Schwellenwert von 10 µg/l überschritten wird?



Bewertung des chemischen Zustands des Grundwasserkörpers



1. Prüfschritt:

Ist die Ursache für eine Überschreitung des Schwellenwertes auf natürliche (geogene) oder anthropogene Ursachen zurückzuführen?

Sind die Überschreitungen auf natürliche Ursachen zurückzuführen (natürliche, geogen bedingte Anomalie), so gilt der Schwellenwert als eingehalten!

Der Grundwasserkörper ist in einem guten Zustand!

2. Prüfschritt:

Ermittlung der **flächenhaften Ausdehnung** der Verunreinigung.

Bewertungsebene ist der Grundwasserkörper, d.h. die belastete Fläche innerhalb eines jeden Grundwasserkörpers (GW-Körpers)

Es werden Flächen gleicher Nutzung betrachtet.

Nutzungstypen sind:

- Grünland
- Ackerbau
- Sonderkulturen
- Dauerkulturen
- Wald
- Siedlung, Verkehr, Industrie und Gewerbe

Können auch
als „Landwirtschaft“
zusammengefasst
werden

Sind mehr als **1/3** der **„Fläche mit gleicher Nutzung“** belastete, ist der ganze GW-Körper in einem schlechten Zustand.

Ausnahme: Die belastete Fläche kleiner als 25 km² ist.

Spurenstoffe im Grundwasser - Schwellenwerte in der Grundwasserverordnung

Schwellenwerte in einigen anderer EU-Mitgliedstaaten:

| Stoffe | DE | AU | FR | IT | NL | PL | ES | SW | GB | BE | CZ |
|---|------------|-----|---------|-----|------------------|------------------------|-----------------|-----|-------------------|-----|-----|
| Arsen ($\mu\text{g/l}$) | 10 | 10 | 10 | 10 | 1,5- 22,5 | 20 | 7-189 | 10 | 7,5 | 10 | 10 |
| Cadmium ($\mu\text{g/l}$) | 0,5 | 5 | k.W. | 5 | 0,53 | 5 | 5-16 | 5 | 0,2-3,75 | 5 | 0,5 |
| Blei ($\mu\text{g/l}$) | 7 | 10 | k.W. | 10 | 11,1 | 100 | 18-25 | 10 | 7,3- 18,75 | 10 | 5 |
| Quecksilber ($\mu\text{g/l}$) | 0,2 | 1 | 1 | 1 | k.W. | 1 | 1 | 1 | 0,75 | 1 | 0,2 |
| Ammonium (mg/l) | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | geogen | 1,5 (NH ₄) | 0,5 | 1,5 | 0,29 | 0,5 | 0,5 |
| Chlorid (mg/l) | 250 | 200 | 200 (?) | 250 | 141- 690 | 250 | 150-4745 | 100 | -187,5 | 150 | 200 |
| Sulfat (mg/l) | 240 | 250 | 250 | 250 | siehe Cl | 250 | 150-4200 | 250 | -187,5 | 250 | 400 |

