

**Perfluorierte Chemikalien (PFC),  
Metaboliten von Wirkstoffen aus Pflanzenschutzmitteln (nrM),  
Arzneimittelreste (AMR) –**

**Aktuelle toxikologische und trinkwasserhygienische  
Bewertung ihres Vorkommens im Trinkwasser**

**Fortbildung für den Öffentlichen Gesundheitsdienst**

UBA/RKI/BfR, Berlin, 02.04. – 04.04.08

**Hermann H. Dieter**



Leiter des Fachgebietes II 3.6  
Toxikologie des Trink- und Badebeckenwassers

# Alle wollen (und sollen) mitreden bei der Bewertung der Qualität des Trinkwassers (der Kontaminanten, Rückstände, Inhaltsstoffe)

- Jede(r) weiß, was Trinkwasser ist.
- Alle haben sinnlichen Kontakt mit ihm
- Alle wünschen es sich möglichst rein
- Wer definiert und bewertet seine Reinheit –
  - **Qualitativ?**
    - Gesundheitsverträglichkeit,
    - Technische Verträglichkeit,
    - Ästhetisch: Geruch, Geschmack, Farbe/Trübung,
    - Ästhetisch: Chemische Reinheit
  - **Quantitativ?**
    - Analytik

# Schauplätze zur Bewertung der Qualität des Trinkwassers

(Eigentlich: von Kontaminanten, verbliebener Rückstände, seiner Inhaltsstoffe)

- Der öffentliche Bereich der Gesellschaft
- Die Wissenschaft (sollte immer öffentlich sein)
- Puristische und esoterische Kreise  
(beanspruchen immer mehr Öffentlichkeit)

# Schauplätze der Bewertung der Qualität des Trinkwassers (der Kontaminanten, Rückstände, Inhaltsstoffe)

- Der öffentliche Bereich der Gesellschaft
- Die Wissenschaft (sollte immer öffentlich sein)
- Puristische und esoterische Kreise (beanspruchen öffentliche Wirkung)

# Drei Grundlegende Kriterien

für die Bewertung potenziell schädlicher Stoffe in der öffentlichen Umwelt

## **Ablehnung.**

Ausnahme: Der Nutzen überwiegt den Schaden

→ **Schädliche Belastungen verhindern**

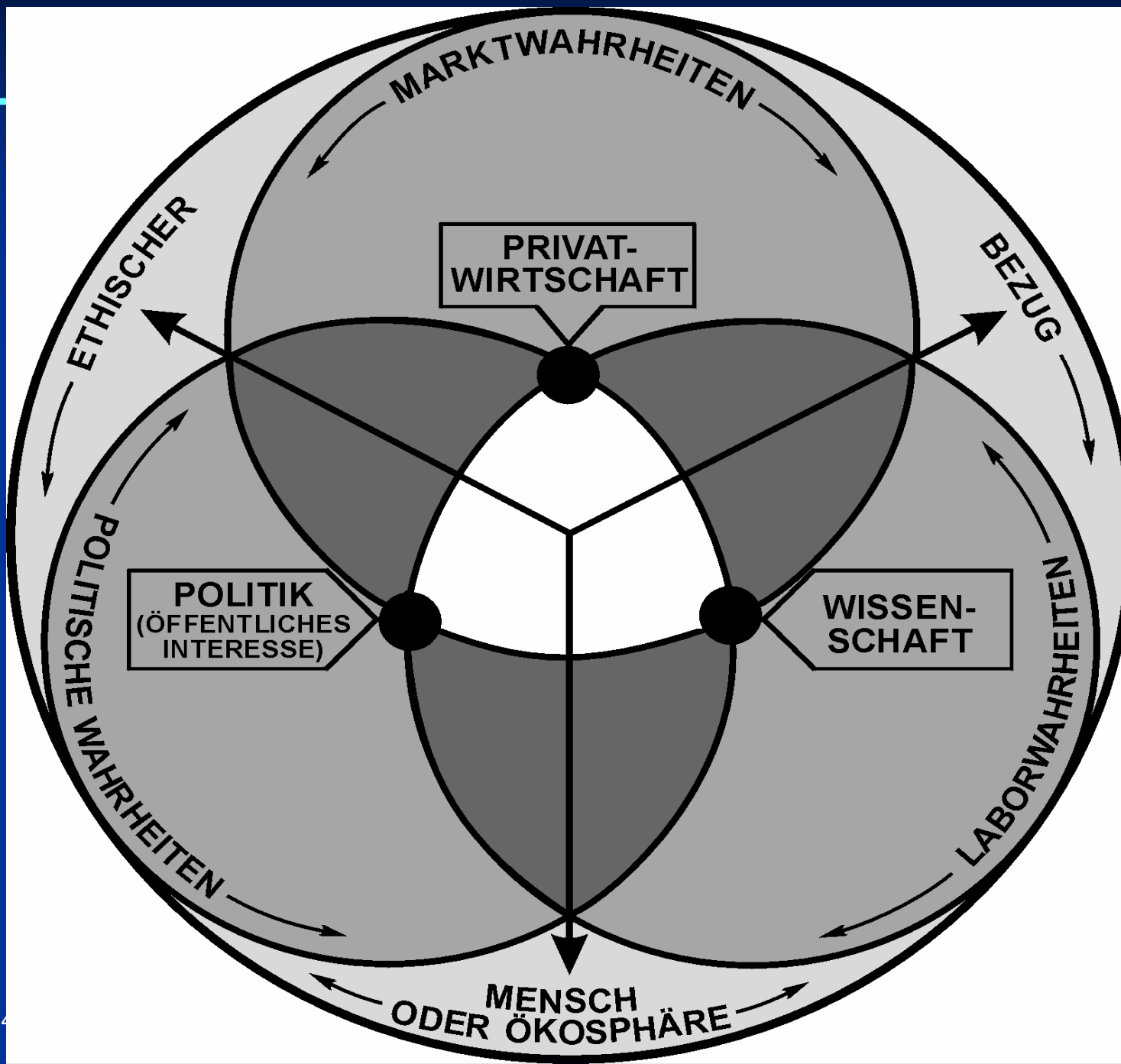
**Akzeptanz** einer technisch funktionalen Belastung

→ **Nützliche Belastungen funktional vernünftig mindern**

**Duldung** einer technisch oder geogen/biogen/kulturell unvermeidbaren Belastung

→ **Nutzlose Belastungen technisch minimieren**

# Bewertungskriterien und Interessensphären bei der Festsetzung von Grenzwerten



# Schauplätze der Bewertung der Qualität des Trinkwassers (der Kontaminanten, Rückstände, Inhaltsstoffe)

- Der öffentliche Teil der Gesellschaft
- Die Wissenschaft (sollte immer öffentlich sein)
- Puristische und esoterische Kreise  
(beanspruchen immer mehr Öffentlichkeit)

# Schauplätze der Bewertung der Qualität des Trinkwassers

(der Kontaminanten, Rückstände, Inhaltsstoffe)

- Der öffentliche Teil der Gesellschaft
- Die Wissenschaft
  - Die wissenschaftliche Toxikologie
    - → widerspruchsfreie Bewertung von Stoffen auf Grundlage gesicherter Fakten und Beobachtungen
  - Die regulatorische Toxikologie
    - → widerspruchsfreie Bewertung von Stoffen trotz ungesicherter Fakten und Beobachtungen
- Puristische und esoterische Kreise (beanspruchen immer mehr Öffentlichkeit)



Bundesgesundheitsbl-  
Gesundheitsforsch-  
Gesundheitsschutz

Band 46(3): 249-251 (2003)

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

# Trinkwasserhygienisch langfristig duldbare Gesundheitliche Orientierungswerte des Umweltbundesamtes



Für

- nicht oder nur teilbewertbare  
und **zugleich** nachweislich

- schwach bis nichtgentoxische Stoffe

gilt laut Empfehlung des Umweltbundesamtes vom  
März 2003

- ein allgemeiner, in jeder Hinsicht gesundheitlich  
**sicherer** Orientierungswert (Höchstwert) von

$$\mathbf{GOW_1 = 0,10 \mu g/l}$$

Aktuelle Bewertung von PFC, PSM und AMR im  
Trinkwasser

# Trinkwasserhygienisch langfristig duldbare Gesundheitliche Orientierungswerte des Umweltbundesamtes

Für die kleine Anzahl „stark gentoxischer“ Stoffe, die ins Trinkwasser gelangen könnten, empfiehlt das Umweltbundesamt, den  $GOW_1$  ( $0,10 \mu\text{g/L}$ ) auf eine Expositionsdauer von

**maximal 10 Jahren pro Stoff**

zu begrenzen.



Lebenslang gilt für diese Stoffe

**$GOW_2 = 10 \text{ ng/l}$ .**

Beispiele:

B(a)P, 2.6-DNT, o-alkylierte Xylidine, p-Chloranilin, NDMA

# Regulatorisch-toxikologische Bewertung von Stoffen im TW mit zunehmender Sicherheit von Fakten und Beobachtungen

	<i>Test:</i> Stark gen- toxisch? JA!	<i>Test:</i> Schwach oder nicht gen- toxisch? JA!	<i>Plus:</i> Immun- und Neurotox getestet? NEIN!	<i>Plus:</i> Subchron Tox getestet? NEIN!	<i>Plus:</i> Chronische Tox getestet? NEIN!	<i>Ersatzweise:</i> Informative SAB bekannt? JA!	<i>Plus:</i> Chronische Tox. Getestet? JA!
Gesundheitliche Orientierungswerte [µg/l]	Besorgnisbereich				≤3,0 bis >1,0	> 0,10 bis ≤3,0 µg/l	>3,0
					≤1,0 bis >0,30		>3,0
	Vorsorgebereich				≤0,30 bis >0,10	> 0,10 bis ≤3,0 µg/l	
					≤0,10 (GOW <sub>1</sub> ) bis >0,010		
	≤0,01 (GOW <sub>2</sub> )						

# Schauplatz Regulatorische Toxikologie

Oft können auch  
AMR -Arzneimittelreste,  
PFC -Perfluorierte Chemikalien,  
nrM -Nicht relevante Metaboliten  
im Trinkwasser nur auf Grundlage  
ungesicherter Fakten und Beobachtungen  
bewertet werden

# Regulatorisch-toxikologische Bewertung von AMR

# Vergleich (Sp. 4) der tatsächl. Aufnahme (Sp. 3) von AMR mit 10% eines ADI<sub>TD</sub> (Sp. 2) in 2 L TW

nach Webb et al., Toxicol. Lett. 142: 157-167 (2003)

Stoff	0,1 • ADI <sub>TD</sub> /2L TW [µg]	TD <sub>TW</sub> /2L TW [ng]	0,1 • ADI/TD <sub>TW</sub>
Acetylsalicylsäure	49,8	<20	>2.490
Benzylpenizillin	3	<100	>30
Carazolol	0,6	<10	>60
Clenbuterol	0,025	<20	>1,26
Doxycyclin	18	<40	>450
Erythromycin	30	<40	>750
17β-Östradiol	0,3	--	--
Ketoprofen	30	<10	>3.000
Sulfamethazin	300	<40	7.500
Tetracycline	18	<120	>150

Tabelle 20: Potenziell umweltrelevante Arzneiwirkstoffe aus der Humanmedizin

Stoffe	Konzentration	Wirkung	Verhalten	Menge	erfüllte Kriterien
<u>Carbamazepin</u>	x	x	x	x	4
Sulfamethoxazol	x	x	x	x	4
<u>Diclofenac</u>	x	x	x	x	4
Bezafibrat	x	x		x	3
<u>Ibuprofen</u>	x	x		x	3
Erythromycin	x		x	x	3
Phenazon	x		x	x	3
Propyphenazon	x		x	x	3
Trimethoprim	x		x	x	3
Atenolol	x		x	x	3
Clofibrinsäure	x		x		2
Indometacin	x		x		2
Clarithromycin	x	x			2
Acetylsalicylsäure	x			x	2
Fenofibrat	x			x	2
Metoprolol	x			x	2
Paracetamol	x			x	2
Ranitidin	x			x	2
Sotalol	x			x	2
Theophyllin	x			x	2
Ciprofloxacin		x		x	2
<b>Wirkstoffgruppe Hormone</b>					
Estradiol	x	x			2
Ethinylestradiol	x	x			2
<b>Wirkstoffgruppe <u>Röntgenkontrastmittel</u></b>					
Iomeprol	x			x	2
Iopamidol	x			x	2
Iopromid	x			x	2
Diatrizoat	x			x	2
<b>Wirkstoffgruppe Zytostatika</b>					
Cyclophosphamid	x		x		2
Ifosfamid	x		x		2

**Potenziell  
umweltrelevante  
human-medizinische  
AMR**

Quelle: Landesamt für Natur,  
Umwelt und  
Verbraucherschutz des  
Landes NRW (Fachbericht 2,  
2007)



Tabelle 9: Wirkstoffe, die im Trinkwasser nachgewiesen wurden. Weitere Daten im Anhang 9; <sup>1</sup>im Rohwasser gemessen.

	Konzentration im Trinkwas- ser [µg/l]	maximale Konzentration [µg/l]	
<u>Carbamazepin</u>	> 0,01	0,03	TERNES ET AL. (1999C)
Clofibrinsäure	> 0,01	0,27	SNYDER ET AL. (2003), CLEUVERS (2003)
Diatrizoat	> 0,01	0,085	TERNES ET AL. (1999C)
Diazepam	> 0,01	0,01	HALLING-SÖRENSEN ET AL. (1998), STUER-LAURIDSEN ET AL. (2000)
Fenofibrat	> 0,01	0,21	ROBAKOWSKI (2000)
Iohexol	> 0,01	0,034 <sup>1</sup>	SCHITTKO ET AL. (2004)
Iopamidol	> 0,01	0,079	TERNES ET AL. (1999C)
Iopromid	> 0,01	0,086	TERNES ET AL. (1999C)
Phenazon	> 0,01	0,05	TERNES ET AL. (1999C)
-----	-----	-----	-----
Bezafibrat	> 0,001	0,027	STUMPF ET AL. (1998B), TERNES (1998B)
Cyclophosphamid	> 0,001	0,008	CHRISTENSEN (1998)
Diclofenac	> 0,001	0,006	STUMPF ET AL. (1998B)
<u>Ibuprofen</u>	> 0,001	0,003	STUMPF ET AL. (1998B), TERNES (1998B)
-----	-----	-----	-----
Estradiol	> 0,0001	0,0009	ROBAKOWSKI (2000)
Ethinylestradiol	> 0,0001	0,023	ROBAKOWSKI (2000)

# Aktuelle Bewertung einiger AMR im Trinkwasser durch das UBA

## Carbamazepin (CP)

- Die **Datenlage** zur **chronischen Toxizität** dieses therapeutisch wertvollen Anti-Epileptikums ist sehr **dürftig**. Ein Verdacht auf leberkarzinogenes Potenzial ist nicht ausgeräumt.
- CP besitzt wegen seiner **Neurotropie** zweifellos auch ein **neurotoxisches** Wirkungspotenzial.
- Ein **lebenslang gesundheitlich duldbarer Leitwert** auf wissenschaftlicher Basis ist **nicht anzugeben**.
- Der **gesundheitliche Orientierungswert** des UBA für CP von  **$GOW_3 = 0,3 \mu\text{g}/1$**  ist ein **Vorsorgewert**.
- Als Vorsorgewert muss und kann ein GOW bei der Quantifizierung des Wirkungspotenzials **von Summen** gleichzeitig ähnlich wirkender Stoffe **nicht** verwendet werden.
- Ein **trinkwasserhygienischer Zielwert** sollte unterschiedlich niedriger sein als ein GOW.

# Aktuelle Bewertung einiger AMR im Trinkwasser durch das UBA

## Diclofenac (DF)

- **Relativ dichte Datenbasis** (Dossier der *European Agency for the Evaluation of Medicinal Products*, Stand 2003)
- → Toxikologisch begründeter, gesundheitlicher Leitwert von **LW = 1,75 µg/l**
- Dieser LW eignet sich auch als **Bezugswert** zur Quantifizierung des Wirkungspotenzials von **Summen** gleichzeitig ähnlich wirkender Stoffe.
- Allokation von **10% des TDI** eines Arzneimittels auf Trinkwasser ist unangemessen **hoch**. Deshalb favorisiert das UBA auch für DF einen **Gesundheitlichen Orientierungswert** von **GOW<sub>3</sub> = 0,3 µg/l**.
- Ein **trinkwasserhygienischer Zielwert** sollte unterschiedlich niedriger sein als ein GOW.

# Aktuelle Bewertung einiger AMR im Trinkwasser durch das UBA

## Ibuprofen (IP)

- Lückenhafte, jedoch **noch bewertbare** Datenbasis
- Der toxikologisch begründete, gesundheitlich lebenslang duldbare Trinkwasser-Leitwert des UBA lautet **LW = 8,75 µg/l**
- Dieser LW eignet sich auch als **Bezugswert** zur Quantifizierung des Wirkungspotenzials von **Summen** gleichzeitig ähnlich wirkender Stoffe
- Eine Allokation von **10% des TDI** eines Arzneimittels auf Trinkwasser ist eindeutig zu **hoch**. Deshalb favorisiert das UBA auch für DF einen **Gesundheitlichen Orientierungswert** von **GOW<sub>3</sub> = 1,0 µg/l**.
- Ein **trinkwasserhygienischer Zielwert** sollte unterschiedlich niedriger sein als ein GOW.

# Aktuelle Bewertung einiger AMR im Trinkwasser durch das UBA

## Röntgenkontrastmittel (RKM)

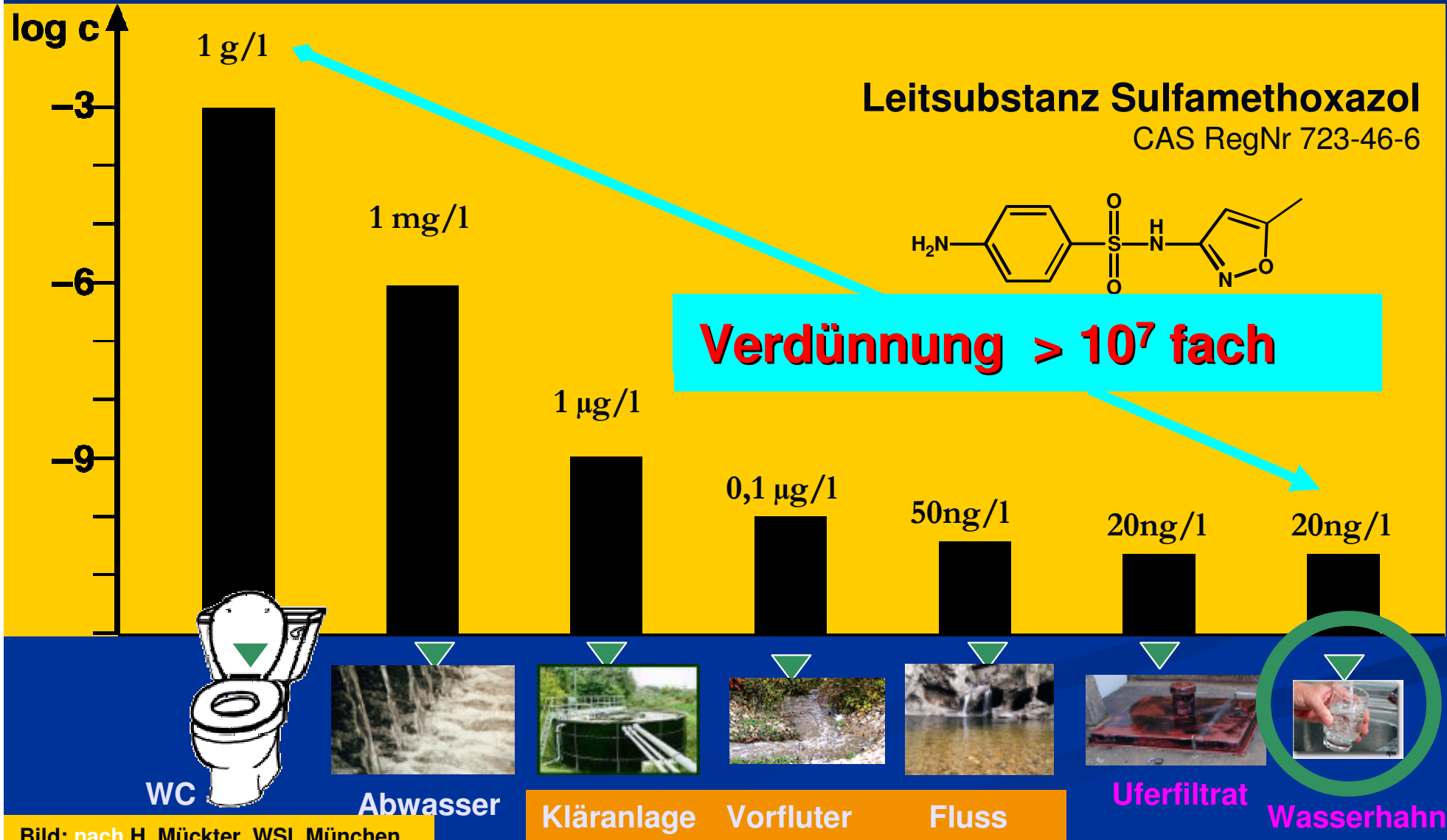
- **Amidotrizoesäure** ist toxikologisch am kritischsten zu bewerten.
- Toxikologisch abgeleitete, lebenslang gesundheitlich duldbare **Leitwerte LW** sind für RKM **nicht verfügbar**.
- **Gemäß UBA-Empfehlung** gilt für RKM ein Gesundheitlicher Orientierungswert von  **$GOW_4 = 1 \mu\text{g}/1$  pro RKM** als *Vorsorgewert*.
- Als **Vorsorgewert** muss und kann ein GOW bei der Quantifizierung des Wirkungspotenzials **von Summen** gleichzeitig ähnlich wirkender Stoffe **nicht** verwendet werden.
- Ein **trinkwasserhygienischer Zielwert** sollte unterschiedlich niedriger sein als ein GOW.

# Übersicht

## Aktuelle Bewertung einiger AMR im Trinkwasser durch das UBA

Stoff	TDI [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ] (lebenslang gesundheitlich duldbare tägliche Aufnahme)	Gesundheitlicher Leitwert LW [ $\mu\text{g}/\text{L}$ ] (lebenslang gesundheitlich sicher)	Gesundheitlicher Orientierungs- wert GOW [ $\mu\text{g}/\text{L}$ ] (Vorsorgewert)	Orientierungshilfe zur Bewertung von Stoffsummen gemäß TRGS 403
Carbamazepin	--	--	0,3 (GOW <sub>3</sub> )	Nicht auf Basis GOW
Diclofenac	0,5	1,75	0,3 (GOW <sub>3</sub> )	Auf Basis LW, zusammen mit <i>Ibuprofen</i>
Ibuprofen	2,5 (vorläufig)	8,75	1,0 (GOW <sub>4</sub> )	Auf Basis LW, zusammen mit <i>Diclofenac</i>
RKM	--	--	1,0 (GOW <sub>4</sub> )	Nicht auf Basis GOW

# Kriterium technische Unvermeidbarkeit: Verdünnung von Spurenstoffen in der Umwelt auf dem Weg zum Wasserhahn



# 90%il-Werte der vom UBA aktuell bewerteten AMR in Uferfiltraten (BLAC 2003) und Vergleich mit den GOW oder/und LW des UBA:

Stoff	90%il-Wert im UF (UF90) in µg/l	GOW des UBA	LW des UBA	UF90 in % von GOW	UF90 in % des LW
Carbamazepin	0,23	0,3	--	76%	??
Diclofenac	0,37	0,3	1,75	123%	21%
Ibuprofen	0,43	1,0	8,75	43%	4,9%
RKM	0,49	1,0	--	49%	??



# FAZIT zur Bewertung von AMR

Die heute messbaren Konzentrationen von AMR im Trinkwasser sind **in jedem Fall** gesundheitlich sicher ...

...**solange**

- die aktuellen Messwerte nicht deutlich über 0,3 µg/l ansteigen, **und**
- es bei der bisher relativ geringen Anzahl (maximal 10) von Stoffen bleibt, die derzeit im Roh- und/oder einzelnen Trinkwässern zu finden sind

**Bei höheren Werten wären folgende Fragen durch Fakten,  
Beobachtungen und wissenschaftlich gestützte Extrapolationen  
entsprechend aufwendig  
zu beantworten:**

- Unerwünschte Arzneimittelwirkungen (UAW) bei Niedrigstdosierungen?
- Verhältnis der therapeutischen **Wirkungsschwelle** zur chronisch-toxikologischen?
- **Steilheit** der Dosis-/Wirkungsbeziehungen?
- Neue **toxische Endpunkte**?
- Bewertung von **Mischungen**?
- Verhalten bei der **Trinkwasseraufbereitung**?

# Regulatorisch-toxikologische Bewertung von PFC

# Toxische Endpunkte und kritische Eigenschaften von PFC im Säuger

Kein prinzipieller Unterschied zw. PFCarbon- und PFSulfonsäuren hinsichtlich folgender Endpunkte:

- Hemmung der  $\beta$ -Oxidation von Fettsäuren in Mitochondrien
- Oxidativer Stress nach Peroxisomen-Proliferation durch Aktivierung spezifischer Rezeptor-Gene
- Im Tierversuch vielleicht karzinogen nach sekundär-gentoxischem Mechanismus
- PFC induzieren und hemmen unterschiedlichste Gene des Fett-, Kohlehydrat- und Proteinstoffwechsels (Guruge et al. 2006) und der Zelladhäsion
- Vielleicht erhöhen PFC die Membrandurchlässigkeit für primär-gentoxische Stoffe (Jernbro et al 2007)
- Kurzkettige und verzweigte PFC sind weniger toxisch als langkettige und lineare

# Regulatorisch-toxikologische Bewertung von Perfluoroktansäure (PFOA)

Niedrigster NOAEL im Rattenversuch: 0,05 mg/kg und Tag (Endpunkt: Induktion der Peroxisomen-Proliferation in der Leber).

Benutzt man diesen NOAEL als **Ausgangspunkt** einer vorläufigen toxikologischen Bewertung, so lässt sich mit  $EF_c \bullet EF_d = 30 \bullet 10 = 300$  ein

**TDI (Tolerable Daily Intake) für PFOA von 0,15 µg/kg und Tag**

ableiten.

Der Extrapolationsfaktor  $EF_c = 30$  steht **ausschließlich** für die im Vergleich zur Ratte vermutlich extrem lange Halbwertszeit für die Elimination von PFOA aus dem menschlichen Körper.

Der Extrapolationsfaktor  $EF_d = 10$  gleicht den mögliche innerartliche Empfindlichkeitsunterschiede aus.

**Es ergibt sich ein lebenslang gesundheitlich duldbarer Trinkwasser-LW von 0,45 µg/l PFOA.**

Dieser Wert gälte, der Art seiner Ableitung entsprechend, für alle Risikogruppen, also auch für Säuglinge und schwangere Frauen.

Die Gesundheitsbehörde des **US-Staates Minnesota** hat 2005 für PFOA einen Trinkwasser-LW von 7µg/l und für PFOS einen LW von 1,0 µg/l herausgegeben. Diese Werte sollen aber **nicht für Risikogruppen** (Säuglinge; schwangere Frauen; Zusatzbelastungen) gelten.

# Regulatorisch-toxikologische Bewertung von Perfluoroktansulfonsäure (PFOS)

Niedrigster **NOAEL** im **Rattenversuch** ist **0,025 mg/kg und Tag** (Endpunkt: Induktion der Peroxisomen-Proliferation in der Leber).

In **Cynomolgus-Affen** wurde nach 26 Wochen Belastung ein **NOAEL** für allgemeine Toxizität von **0,15 mg/kg und Tag** gemessen.

Benutzt man den Ratten-NOAEL als Ausgangspunkt einer vorläufigen toxikologischen Bewertung, so lässt sich mit  $EF_c \bullet EF_d = 30 \bullet 10 = 300$  ein

**TDI (Tolerable Daily Intake) für PFOS von gerundet 0,10 µg/kg und Tag**

ableiten.

Der Extrapolationsfaktor  $EF_c = 30$  steht **ausschließlich** für die im Vergleich zur Ratte vermutlich extrem lange **Halbwertszeit für die Elimination** von PFÖA aus dem menschlichen Körper.

Der Extrapolationsfaktor  $EF_d = 10$  gleicht mögliche innerartliche Empfindlichkeitsunterschiede aus.

**Es ergibt sich auch für PFOS ein lebenslang gesundheitlich duldbarer Trinkwasser-LW von 0,3 µg/l.**

Dieser Wert gälte, der Art seiner Ableitung entsprechend, für alle Risikogruppen, also auch für Säuglinge und schwangere Frauen.

Die Gesundheitsbehörde des **US-Staates Minnesota** hat 2005 für PFOS einen LW von 1,0 µg/l herausgegeben. Dieser Wert soll aber **nicht für Risikogruppen** (Säuglinge; schwangere Frauen; Zusatzbelastungen) gelten.

# Die wichtigsten Maximalwerte für [PFOA + PFOS] im Trinkwasser

Quelle: UBA und Trinkwasserkommission

<http://umweltbundesamt.de/uba-info-presse/hintergrund/pft-im-trinkwasser.pdf>

Bezeichnung des Maximalwertes	Numerische Höhe	Gültig für	Art der Begründung
Allgemeiner Vorsorgewert des UBA	$\leq 0,1 \mu\text{g}/\text{l}$	Summe aus PFOA, PFOS und weiteren PFC	Lebenslange gesundheitliche Vorsorge
Lebenslang gesundheitlich duldbarer Leitwert (LW) Allgemeinbevölkerung	$\leq 0,3 \mu\text{g}/\text{l}$	PFOA + PFOS	Lebenslang gesundheitlich duldbar
Vorsorge-Maßnahmewert $\text{VMW}_5$ für Säuglinge	$0,5 \mu\text{g}/\text{l}$	Summe aus PFOA, PFOS und weiteren PFC bis $1,0 \mu\text{g}/\text{l}$	Gesundheitliche Vorsorge für Säuglinge
Vorsorge-Maßnahmewert $\text{VMW}_0$ für Erwachsene = Gesundheitlich duldbarer Leitwert für bis zu 10 Jahre Exposition ( $\text{LW}_{10}$ )	$5,0 \mu\text{g}/\text{l}$	PFOA + PFOS + weitere PFC	Gesundheitliche Vorsorge für Erwachsene = Gesundheitlich duldbar während bis zu 10 Jahren

# Bewertung der Anwesenheit weiterer PFC neben PFOA und PFOS

- **Konzentrationssummen bis  $0,5 \mu\text{g}/\text{l}$  ( $\text{VMW}_S$ ):**  
Gleichzeitig anwesende weitere PFT werden nicht gesondert bewertet, solange Gesamtsumme aus allen  $\text{PFC} \leq 1,0 \mu\text{g}/\text{l}$ .
- **Konzentrationssummen bis  $5,0 \mu\text{g}/\text{l}$  ( $\text{VMW}_0$ ):**  
Gleichzeitig anwesende weitere PFC werden so wie PFOA + PFOS bewertet.



# Das karzinogene Potenzial von PFOA im 2-Jahres-Rattenversuch ist gering

(Krebsfälle in % pro Gruppe eingesetzter Tiere)

	Kontrolle	1,5 mg/kgKM	15 mg/kgKM
Hepatozell. Karz. (m)	6	2	10
Hyperplast. Noduli (m)	0	0	6
Hyperplast. Noduli (w)	2	0	2
Leydigzelladenome (m)	0	4	14
Brustdrüsen- Adenokarzinome (w)	15	31	11
Brustdrüsen-Adenome (w)	7	0	0
Schilddrüse (m) C-Zell-Adenome	0	4	9
Schilddrüse (m) C-Zell-Karzinome	5	0	0

# Offene Fragen zur Toxizität von PFC

- Sekundär **gentoxisches** Potenzial?
- **Verstärkung** der Wirkung **primär** gentoxischer Stoffe?
- Welche **Rezeptoren** binden spezifisch welche PFC?
- Woher kommen die relativ **hohen Serumwerte** (5 – 15 µg/l) der Allgemeinbevölkerung, insbesondere des **PFOS**?
- Geschlechts- und Altersabhängigkeit der **Eliminations-Halbwertszeit** beim Menschen?
- Toxisches Potenzial und **Verharrungstendenz** von PFC mit **10 und mehr C-Atomen**? Zielorgane?
- Welches sind die Risikogruppen? **Säuglinge**?

# Langfristiges Qualitätsziel für PFC im Trinkwasser ist deshalb der...

....GOW<sub>1</sub> des UBA, also  $\leq 0,10 \mu\text{g}/\text{l}$

# PFC in Gewässern und Trinkwasser: Angaben aus den Bundesländern (LAWA 08.02.07)

Bundesland	GW [ng/l]	Roh-/TW [ng/l]	OW [ng/l]	Abw. [ng/l]
BW	2.518	--	45	--
BY	--	< 300	Ca. 8.000	83
BE	--	--	--	--
BB	--	< BG (2)	--	--
HB	--	< BG	--	--
HH	--	--	--	--
HE	< BG (10)	11	28	--
MV	--	11	32	71
NI	--	--	--	--
NW	630	--	89.000	--
RP	--	< 20	6	--
SL	--	--	--	--
SN	--	--	41	--
ST	--	--	--	--
SH	--	--	--	--
TH	--	--	< BG (25 bzw. 100)	--

# Bewertung von PSM-Metaboliten

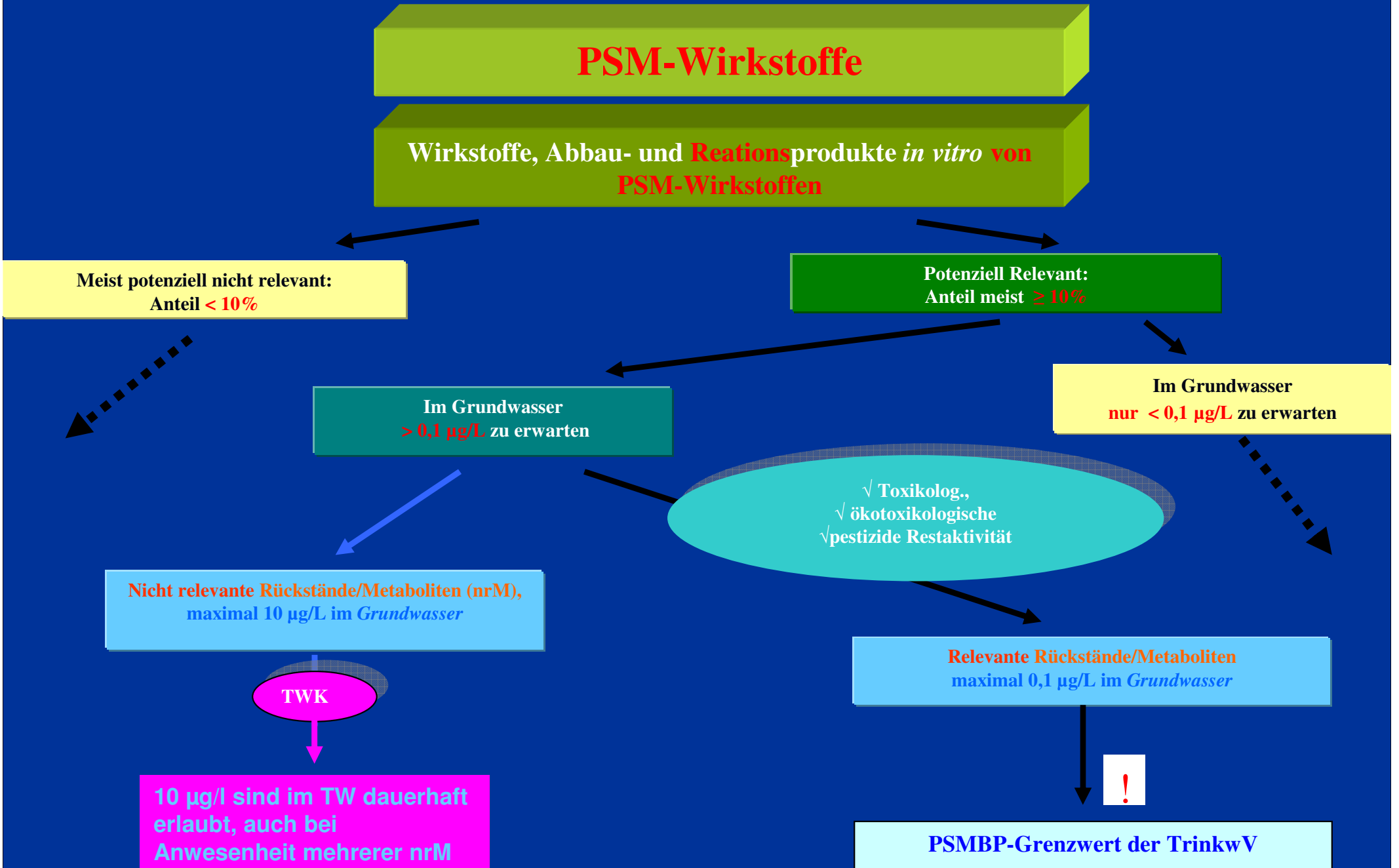
---

# Bewertung von PSM-Metaboliten

## Ausgangslage

- Grundsätzlich werden Metaboliten von PSM-Wirkstoffen **bereits bei der Zulassung** EU-weit nach dem Vorsorgeprinzip bewertet.
- Die Bewertung führt zur Unterscheidung von **relevanten und nicht relevanten** Metaboliten
- Wirkstoffe und relevante Metaboliten unterliegen bereits bei der Zulassung dem **PSMBP-Grenzwert** der TrinkwV 2001
- Nicht relevante Metaboliten „sollen“ auf Dauer **nicht mehr als 10 µg/l** im Trinkwasser erreichen

# Derzeitige Regulation relevanter und nicht relevanter Metaboliten im TW



## Zwei Aspekte

### der Bewertung des Auftretens „nicht relevanter Metaboliten von Wirkstoffen aus PSM (nrM)“ im Trinkwasser:

1. Sind Konzentrationen von nrM oberhalb des PSMBP-Grenzwertes von  $0,1 \mu\text{g}/\text{l}$  auf Dauer oder nur vorübergehend zu dulden?
2. Wie sind Transformationsprodukte von nrM (auch anderer Herkunft) aus der TW-Aufbereitung zu bewerten?



# Bewertung von PSM-Metaboliten

1. Sind Konzentrationen von **nrM** oberhalb des PSMBP-Grenzwertes von  $0,1 \mu\text{g}/\text{l}$  **auf Dauer oder nur vorübergehend hinzunehmen?**

Nicht relevante Metaboliten älterer Wirkstoffe  
 oberhalb von 10 µg/l  
 in Lysimeterstudien; Quelle: BVL

Wirkstoff	Anwendungsber eich	Metabolit	Konzentration im Lysimeter- Sickerwasser
Chloridazon	Herbizid Zuckerrüben	Metabolit B	40,56 (?)
Chlorthalonil	Fungizid Ackerbau, Gemüse	Metabolit R 417888-Vis-01	10,3
Dimethachlor	Herbizid Winterraps	Metabolit CGA 50266	36,2
		Metabolit CGA 354742	35,1
Metazachlor	Herbizid Ackerbau, Zierpflanzen	Gemüse Metabolit BH 479-4	21,4
		Metabolit BH 479-8	6 – 17
S-Metolachlor	Herbizid Ackerbau	Metabolit CGA 380168 / CGA 354743	27,96
		Metabolit CGA 51202 / CGA 351916	16,29

**Hinweis:** „Nicht relevante“ Metaboliten einiger **neuer** Wirkstoffe erreichen im Grundwasser Werte von **maximal 1 – 2 µg/l**

# Trinkwasserrelevante Stoffe...

---

„...sind Stoffe, die sich durch naturnahe Verfahren der Trinkwasseraufbereitung (Bodenpassage, Belüftung) nicht oder nur unvollständig aus dem Rohwasser entfernen lassen.“

Das Auftreten solcher Stoffe im Trinkwasser ist ungeachtet ihrer Konzentrationen, toxikologischen Relevanz oder geschmacklicher Beeinträchtigungen grundsätzlich nicht akzeptabel, allenfalls vorübergehend tolerabel.

# Vorsorgeprinzip bei der Regulation persistenter Stoffe: Nicht erst auf Wirkungen warten!

## Feature: Persistence – Editorial

### Persistence Revisited

Env. Sci. Poll. Res 14(3): 141 -  
142 (2007)

Walter Klöpffer<sup>1</sup> and Burkhard O. Wagner<sup>2</sup>

<sup>1</sup>LCA Consult & Review, Am Dachsberg 56E, 60435 Frankfurt am Main (walter.kloepffer@t-online.de)

<sup>2</sup>Am Hirschsprung 37a, 14195 Berlin (bo.wagner@t-online.de)

( . . . )

The precautionary principle, although accepted at least in Europe [21], frequently cannot be applied in concrete policies, since it requires action before the evident, often disastrous consequences of human misconduct appear<sup>1</sup>. The same is true for concepts, such as 'persistence', which is based on this same important principle.

( . . . )

#### Conclusions

As always in similar cases, some adverse effects were detected in time after a closer look at toxicity and eco-toxicity, but this is not our present point: we strongly advocate that highly persistent chemicals should not be released into the environment, even if no negative effects are known at present. Persistent and bio-accumulative semi

## Zur regulatorischen Bewertung von pflanzenschutzrechtlich nicht als relevant bewerteten Metaboliten im Rohwasser für die Trinkwassergewinnung und im Trinkwasser

Stellungnahme der **Trinkwasserkommission** des Bundesministeriums für Gesundheit beim Umweltbundesamt<sup>1</sup>

[http://www.umweltdaten.de/wasser/themen/trinkwasserkommission/twk-stellungn\\_regulat\\_bewertung\\_psm\\_bgblatt\\_2007\\_50\\_521-523.pdf](http://www.umweltdaten.de/wasser/themen/trinkwasserkommission/twk-stellungn_regulat_bewertung_psm_bgblatt_2007_50_521-523.pdf)

„Nicht relevante Metaboliten sind relevante Kontaminanten des Trinkwassers“

### B Die Situation im Zulassungsrecht für PSM

**Folgerung B.** Pflanzenschutzrechtlich nicht als relevant bewertete Rückstände/Metaboliten, die aus PSM-Wirkstoffen entstehen können, **unterliegen** in einem Rohwasser für die Trinkwassergewinnung aus pflanzenschutzrechtlicher Sicht **nicht** dem PSMBP-Grenzwert der TrinkwV 2001.

### C Die Situation aus trinkwasserhygienischer Sicht

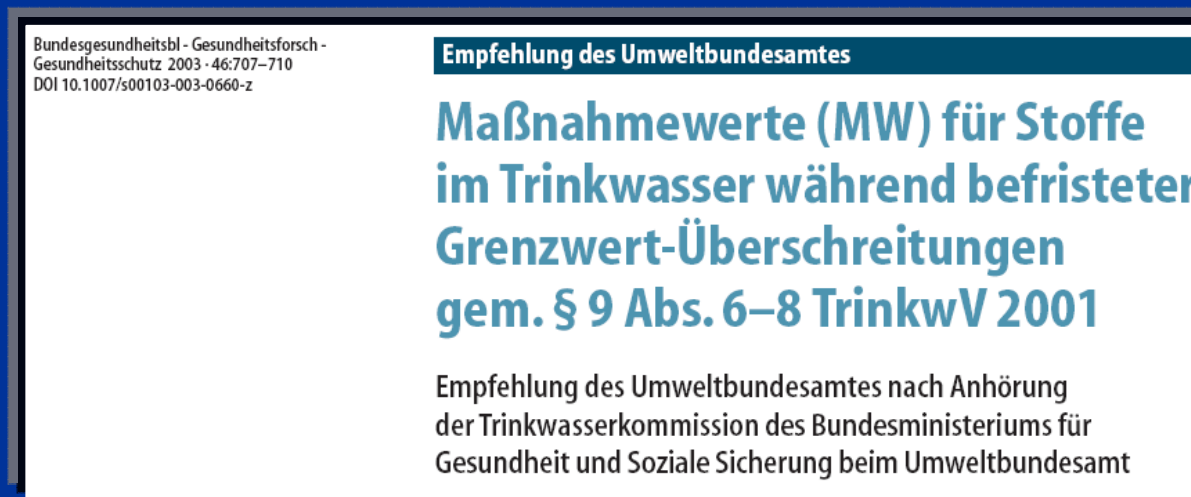
**Folgerung C.** Relevante Kontaminanten des Roh- und Trinkwassers, nicht gleichzusetzen mit relevanten Rückständen/Metaboliten von PSM i. S. des Pflanzenschutzrecht **unterliegen** nach Auffassung der Trinkwasserkommission im Roh- und Trinkwasser der Bewertung und Regulation durch den PSMBP-Grenzwert der TrinkwV 2001.

# Bewertung der Anwesenheit von **relKont analog** zu Kontaminanten des Trinkwassers aus anderen Rechtsbereichen



## UBA-Empfehlung vom **März 2003**

[http://www.umweltdaten.de/wasser/themen/trinkwasserkommission/46\\_s\\_249-251\\_bewertung\\_teil-oder\\_nicht\\_bewertbarer\\_stoffe.pdf](http://www.umweltdaten.de/wasser/themen/trinkwasserkommission/46_s_249-251_bewertung_teil-oder_nicht_bewertbarer_stoffe.pdf)



## UBA-Empfehlung vom **August 2003**

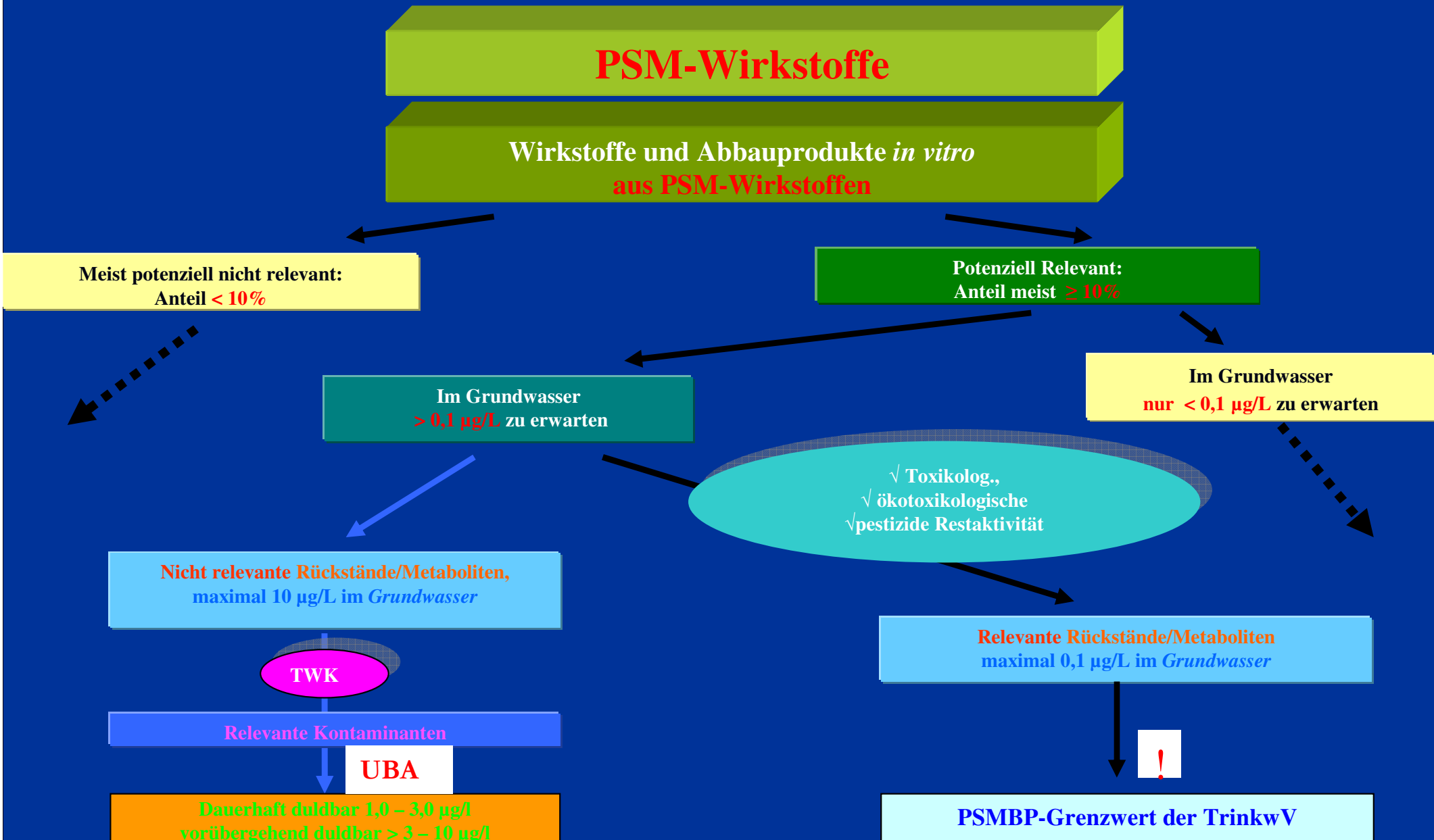
[http://www.umweltdaten.de/wasser/themen/trinkwasserkommission/46\\_s\\_707-710\\_massnahmewerte.pdf](http://www.umweltdaten.de/wasser/themen/trinkwasserkommission/46_s_707-710_massnahmewerte.pdf)

# Kompromiss der Sicht von TWK und UBA:

Gemäß **neuer UBA-Empfehlung vom April 2008** ergeben sich folgende **Höchstwertefür die vorübergehende oder dauerhafte** Hinnehmbarkeit von **nrM = relKont** aus der Landwirtschaft im Trinkwasser:

<p><i>Bis auf weiteres = vorerst dauerhaft hinnehmbar</i></p>	<p><i>Bis auf weiteres = vorerst dauerhaft hinnehmbar</i></p>	<p>Nur <i>Vorübergehend</i> hinnehmbar</p>
<p>Alle relKont, auf welche die entsprechenden Bedingungen aus der <u>UBA-Empfehlung vom März 2003</u> zutreffen</p>	<p>Alle relKont, auf welche die entsprechenden Bedingungen aus der <u>UBA-Empfehlung vom März 2003</u> zutreffen:</p>	<p>Alle relKont in Anlehnung an § 9 TrinkwV 2001 und die zugehörige <u>MW-Empfehlung des UBA vom August 2003:</u></p>
<p><math>GOW \leq 1,0 \mu\text{g/l}</math></p>	<p><math>1,0 \mu\text{g/l} &lt; GOW \leq 3,0 \mu\text{g/l}</math></p>	<p><math>3,0 \mu\text{g/l} &lt; VMW \leq 10 \mu\text{g/l}</math></p>

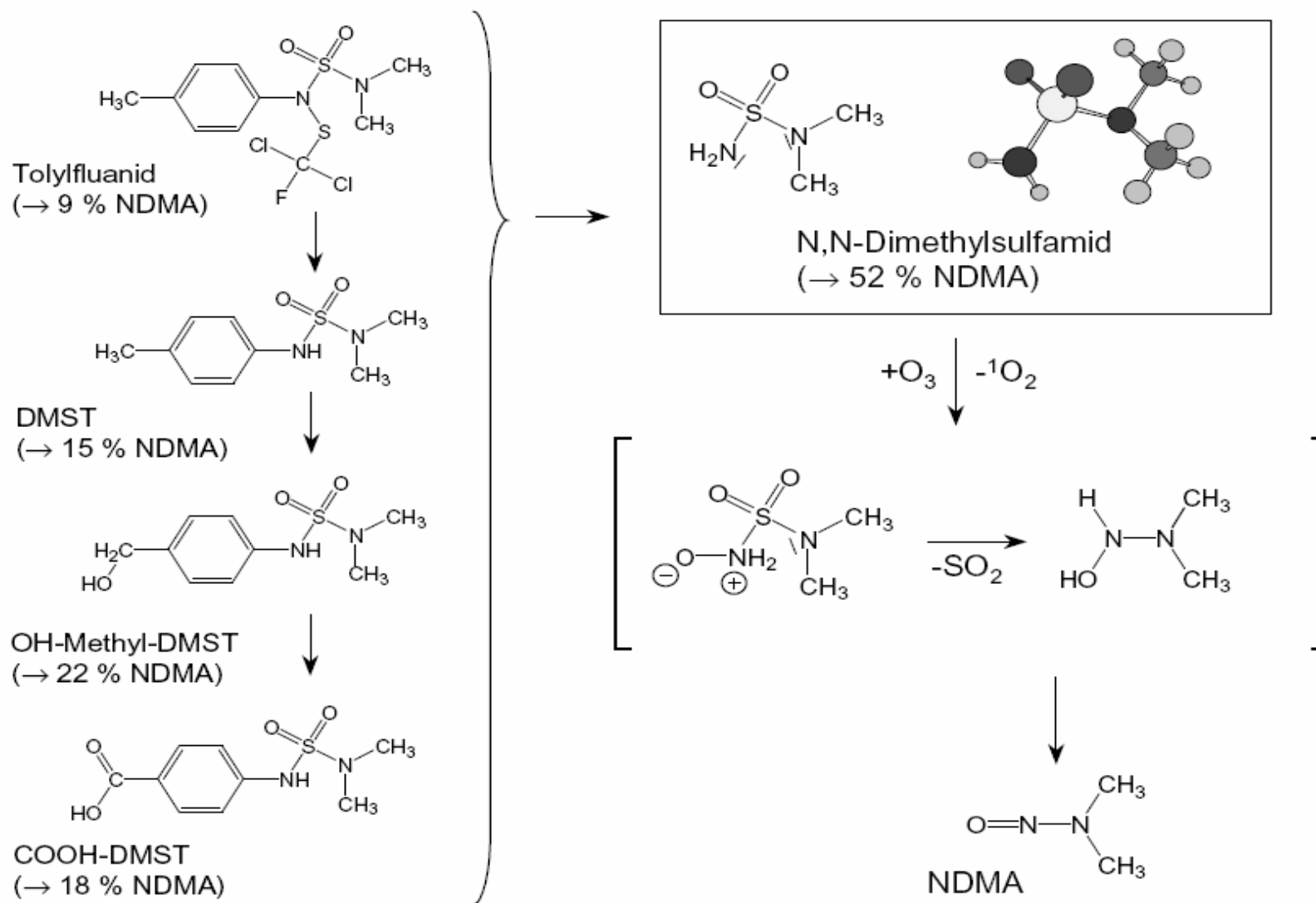
# Verfeinerte Unterscheidung relevanter von nicht relevanten Metaboliten





# NDMA als Reaktionsprodukt eines nrM > 0,1 µg/l im Trinkwasser??

Schmidt C, und Brauch HJ (2008, in press, EST&T):



**Abb. 3.** Molare Umsätze von Tolyfluanid und Tolyfluanid-Metaboliten bei der Ozonung und hypothetischer Bildungsmechanismus von NDMA aus N,N-Dimethylsulfamid (6 mg/L Ozon, Kontaktzeit 30 min).

# Bewertung von PSM-Metaboliten

2. Wie sind **Reaktionsprodukte** von relKont (und anderen Kontaminanten, *auch nicht landwirtschaftlicher Herkunft*) aus der TW-Aufbereitung zu bewerten?

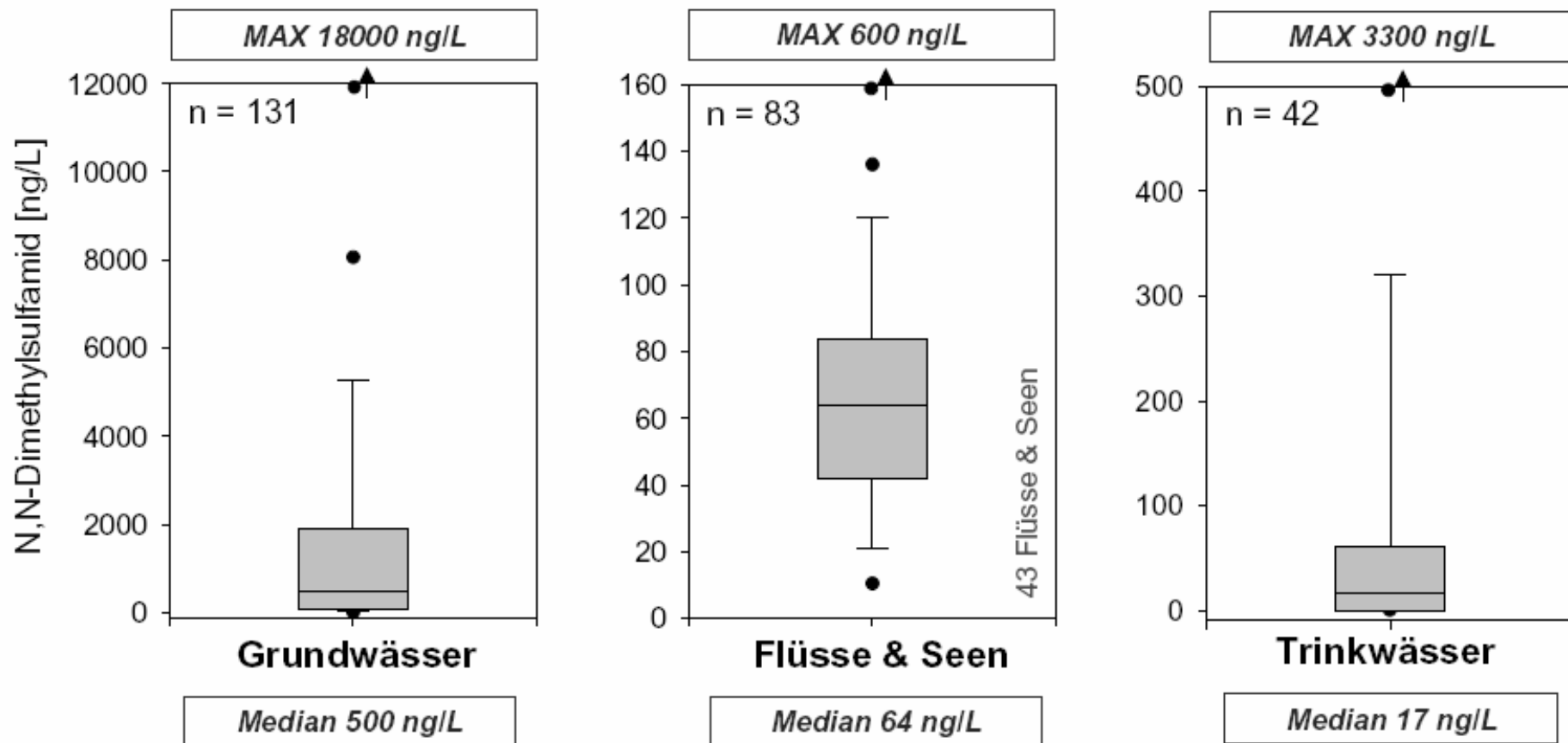


Abb. 4: Vorkommen von N,N-Dimethylsulfamid in der aquatischen Umwelt.

# Konsequenzen aus dem Auftreten von DMS im als Rohwasser genutztem Grundwasser

1. Anlässlich der Funde von DMS im Grundwasser Ende 2006 und
2. seiner Weiterreaktion mit Ozon zu dem karzinogenen NDMA

veranstaltete das Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) am 01.02.2007 ein Fachgespräch mit Vertretern von Behörden und Industrie, um die Konsequenzen aus diesen Befunden zu diskutieren.

Nach dem Fachgespräch ordnete das BVL das **Ruhen der Zulassung für Tolyfluanid** für Anwendungen im Freiland an (Pressemitteilung vom 21.02.07).

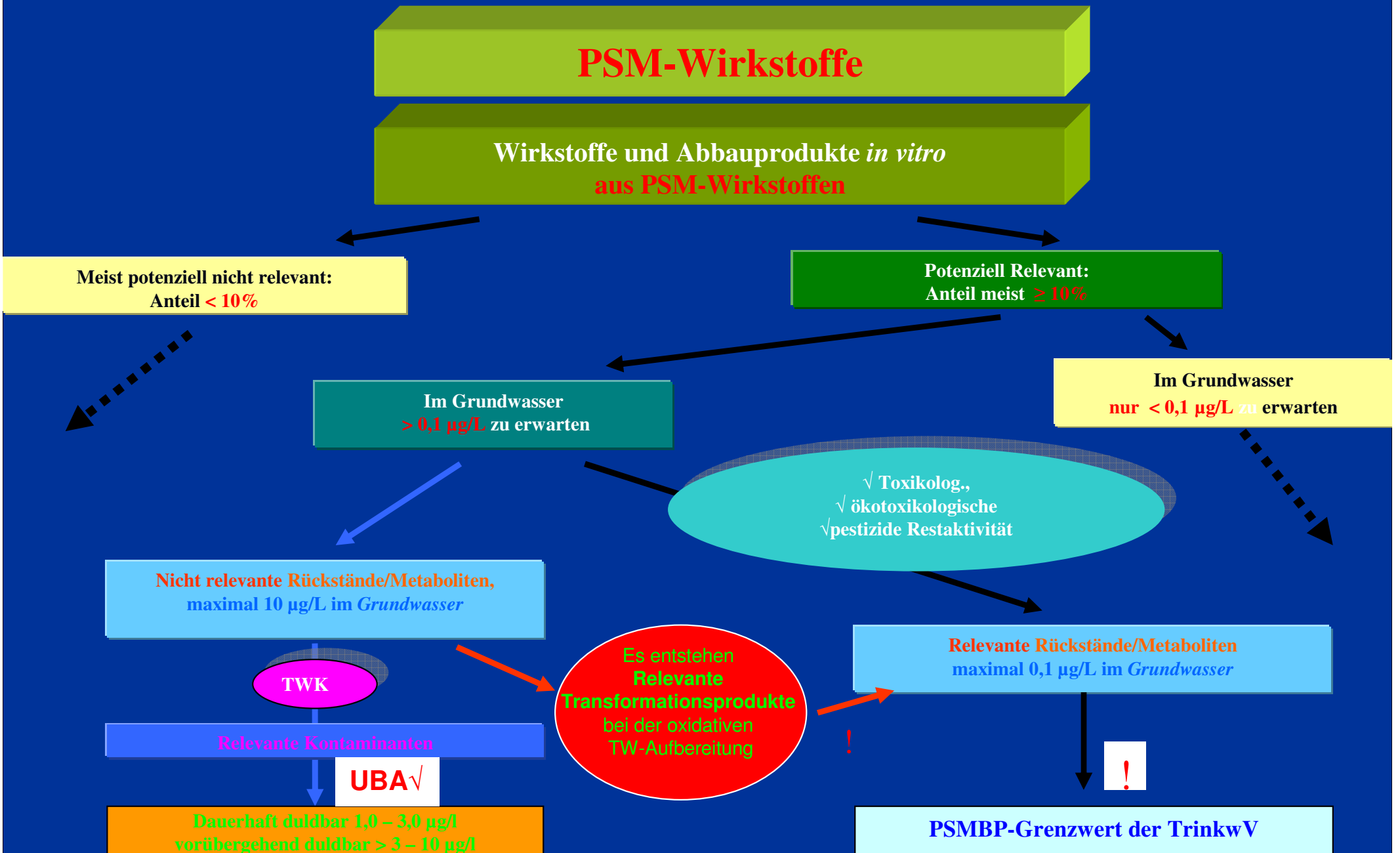
# Rechtliche Würdigung aus Sicht des Trinkwasserschutzes

---

## Die Schnittfläche...

...für die Trennung der Verantwortungssphären von Landwirtschaft und Wasserversorgern für das Entstehen oxidativer Transformationsprodukte von Wirkstoffen aus PSM bei der Aufbereitung von Trinkwasser ist nicht das Aufbereitungsverfahren, sondern die Oberfläche eines als Rohwasser für die Trinkwassergewinnung genutzten Grundwasserkörpers

# Entscheidungsablauf zur Unterscheidung relevanter von nicht relevanten Metaboliten von Wirkstoffen aus PSM



# Wissenschaftlich-technische und regulatorische Konsequenzen

## zum Schutz des Trinkwassers (Vorschlag):

1. Der PSMBP-Grenzwert der TrinkwV 2001 gilt **bereits im Zulassungsverfahren** zumindest für solche nrM, aus denen während der Trinkwasseraufbereitung toxikologisch relevante Transformationsprodukte entstehen (können)
2. Hierfür sind **standardisierte Tests** zu entwickeln
3. Adäquate Management-Maßnahmen reichen von spezifischen **Anwendungsaufgaben** bis zum Nichterteilen einer Zulassung
4. **Vorsorgliche Begrenzung nicht relevanter Metaboliten** auf **dauerhaft 1 – 3 µg/l**, insbesondere zum Schutz vor „Altstoffen“  
Darüber gilt die Maßnahmewert-Empfehlung des UBA, darunter das Minimierungsgebot
5. Einführung eines Parameters „relevante Kontaminanten“ mit **anderer als landwirtschaftlicher Herkunft**. Regulation ebenfalls mit Hilfe der beiden UBA-Empfehlungen
6. **Beibehaltung des PSMBP-Grenzwertes für Wirkstoffe und relevante Metaboliten**

# Schauplätze zur Bewertung der Qualität des Trinkwassers (der Kontaminanten, Rückstände, Inhaltsstoffe)

- Der öffentliche Teil der Gesellschaft
- Die Wissenschaft (sollte immer öffentlich sein)
- Puristische und esoterische Ansprüche (beanspruchen immer mehr Öffentlichkeit, werben z. T. aggressiv)



# Der ästhetische Anspruch: Reinheit

Editorial  
02-07  
TWK

## Wieviel Zuviel ist noch wenig genug?<sup>1</sup>

**D**er Konsum in Flaschen abgepacktem Wasser ist laut *Earth Policy Institute* weiter auf Höhenflug. Kein Wunder, möchte man meinen, sehen sich doch viele Menschen angesichts von Anzeigetafeln an unterschiedlichen Stellen des Wasserflusses vor die Frage gestellt, ob ihr tägliches Wasser überhaupt noch genießbar ist. Nicht öflich, sich mit einem Glas Wasser zu putzen, das Schmutzpartikel enthält, die ...



... sie ökonomisch, ökologisch und sozial nachhaltig. Vorhandenes Trinkwasser reicht genügt nicht die Wasserwirtschaftlich ist er sogar ... denn er ignoriert den natürlichen Gang des Wassers zum Kreislauf. Dessen technische Strukturierung in Wasserflüsse und Schmutzbarrieren legt die (wasserwirtschaftliche, ökologische und soziale) Sicht auf das tägliche Wasser in dicht besiedelten Gebieten auf das Schönste zusammen. Nachhaltig gereinigtes Abwasser dient ihm als wertvolle Ressource. Dem Kreislaufprinzip steht immer noch das Durchlaufprinzip Augias gegenüber. Seine Folgen für naturästhetisch

**GWF Wasser Abwasser 147 (11): 685 (2006)**

Beeinträchtigungen des ästhetischen Empfindens oder Qualitätsanspruchs als **Warnsignal** unbedingt ernst nehmen, aber **nicht als „puristisch-esoterisches“ Kriterium** setzen

Bei der Abwehr **ungünstiger (Extrem)fälle** müssen sich Ästhetik, allgemeine Vorsorge und Gefahrenvorsorge gegenseitig ergänzen

Eschede, 1998



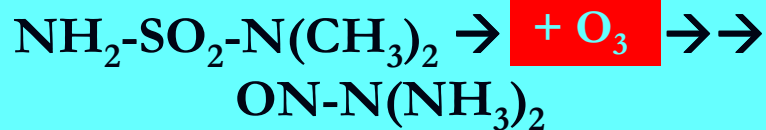
Einfache, zunächst nur ästhetisch (d.h. oberflächlich) qualifizierbare

Wahrnehmungen können mit gesundheitlicher (Un)sicherheit und im äußersten Fall sogar mit Lebensgefahr zu tun haben, wenn unerwartet

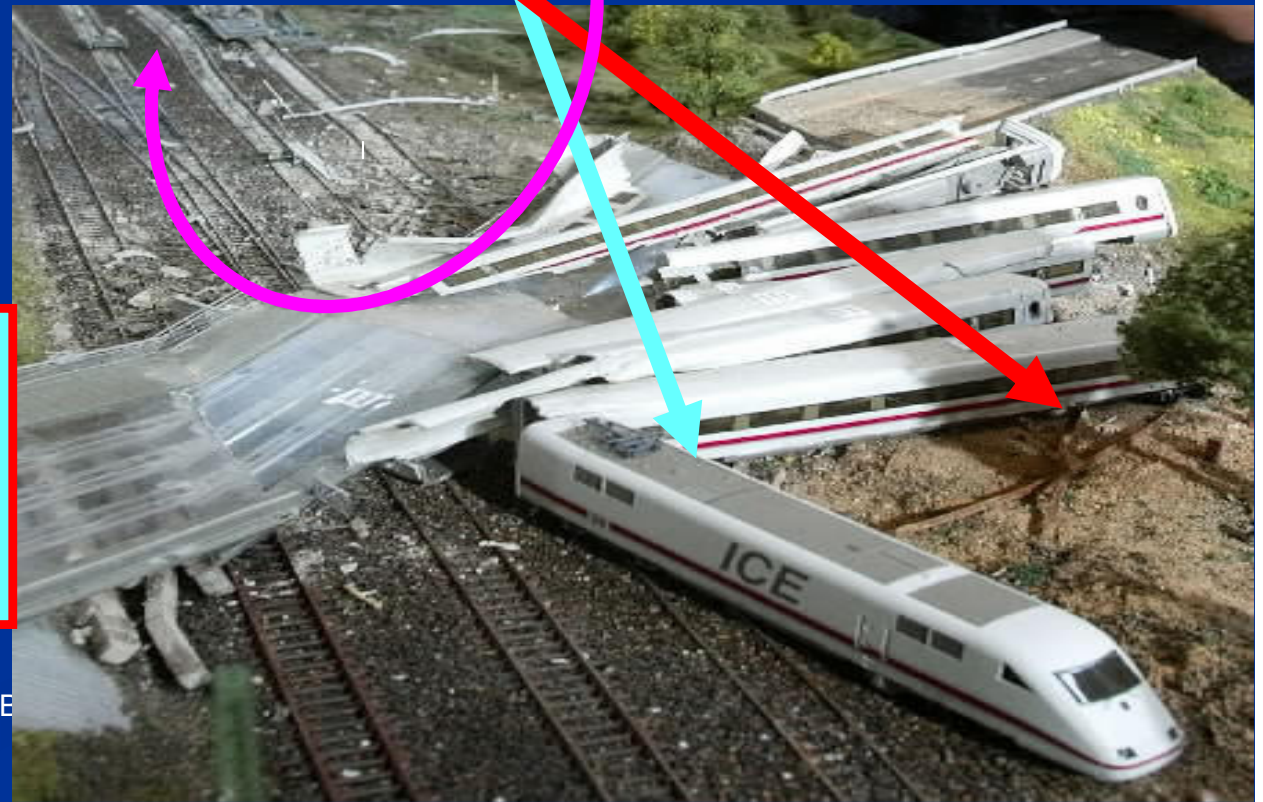
mehrere Umstände

Unwucht der Radreifen, Weiche, Brücke

zusammentreffen und sich synergistisch verstärken.



DMS + Ozon  $\rightarrow\rightarrow\rightarrow$   
N-Nitrosodimethylamin



Aktuelle B

gefährliche Wortkette

ich möchte

**FORTKOMMEN**

UND ZWAR MIT

COMFORT

also **FAHREN.**

**WAS IST DAS BLOSS FÜR EIN**

**GEFAHRE**

dieses **Gefährt**

*ist ja die reine.....*

***Gefährdung!***

**mir droht**

**GEFAHR!**

**Ich bin selther**

**nie mehr gefahren!**

Ästhetischer Anspruch als Warnsignal:  
Sprachliche Zusammenhänge

# Schauplätze zur Bewertung der Qualität des Trinkwassers (der Kontaminanten, Rückstände, Inhaltsstoffe)

- Jede(r) weiß, was Trinkwasser ist.
- Alle haben ständig Kontakt mit ihm
- **Alle wünschen sich das Trinkwasser möglichst rein**
- Wer definiert und bewertet seine Reinheit –
  - Qualitativ?
    - Gesundheitsverträglichkeit,
    - Ästhetisch: Geruch, Geschmack, Farbe/Trübung,
    - Ästhetisch: Chemische Reinheit
  - Quantitativ?
    - Analytik

# Umwelthygienischer Konsens:

Das Trinkwasser darf nicht zur Senke für trinkwasserrelevante Spurenstoffe verkommen.

- 1. Folgerung aus den derzeit gemessenen Konzentrationswerten:**  
Die zur Zeit im Trinkwasser gemessenen Konzentrationen bieten keinen Anlass zu gesundheitlicher Besorgnis.
- 2. Folgerung für die künftige Risikoerkennung und -schätzung:**  
Kritische Strukturelemente, metabolisch und regulatorisch sensible Angriffspunkte sowie chemische Reaktionen rechtzeitig identifizieren und vermeiden.
- 3. Folgerung für die künftige Risikobewertung:**  
Biochemische Gefährdungspotenziale („neue“ Wirkungen und Mechanismen) in Kurzeittests standardisiert erfassen und priorisieren.
- 4. Die beiden gesundheitlichen Orientierungswerte des UBA für Spurenstoffe im Trinkwasser schützen vorerst vor unangenehmen Überraschungen (Kriterien: Gesundheit, Ästhetik) durch nicht bewertbare Stoffe**

So weit ist  
es noch  
lange  
nicht!

Vorsorge  
muss heute  
verhindern,  
was morgen  
nicht sein  
darf.

Spermien sterben durch Umweltgifte

# Impotent durch Wasser?

Die Zahlen sind alarmierend.  
Zwischen 1938 und 1990  
die durchschnittliche  
Menzahl beim Mann  
fast die Hälfte abge-  
fallen. Gleichzeitig steigt  
Häufigkeit von Hoden-  
drüsenkreisläusen  
drastisch an.  
Die  
schlechte  
Trink-  
wasser-  
qualität  
jung-

Aqua  
Minus  
AKTUELL



Wird das bald noch möglich sein?

Die Bombe tickt

# Ich danke für Ihre Aufmerksamkeit!

Hermann H. Dieter

Fachgebietsleiter II 3.6 am Umweltbundesamt

Toxikologie des Trink- und Badebeckenwassers

[hermann.dieter@uba.de](mailto:hermann.dieter@uba.de)

Tel.: 030-89031400