

# PROBLEME FÜR DIE TRINKWASSERGEWINNUNG DURCH RÜCKSTÄNDE VON CHEMIKALIEN

UBA-Workshop: REACH in der Praxis, 04.05.2017

Prof. Dr. Heinz-Jürgen Brauch und Dr. Karsten Nödler



# INHALT

---

- § Was ist das Problem?
- § Wie funktioniert die Trinkwassergewinnung in Deutschland?
- § Wahrnehmung von Bürgern/Öffentlichkeit
- § Beschreibung der Situation aus fachlich-wissenschaftlicher Sicht
- § Beispiele für PM-Stoffe
- § Fazit/Ausblick

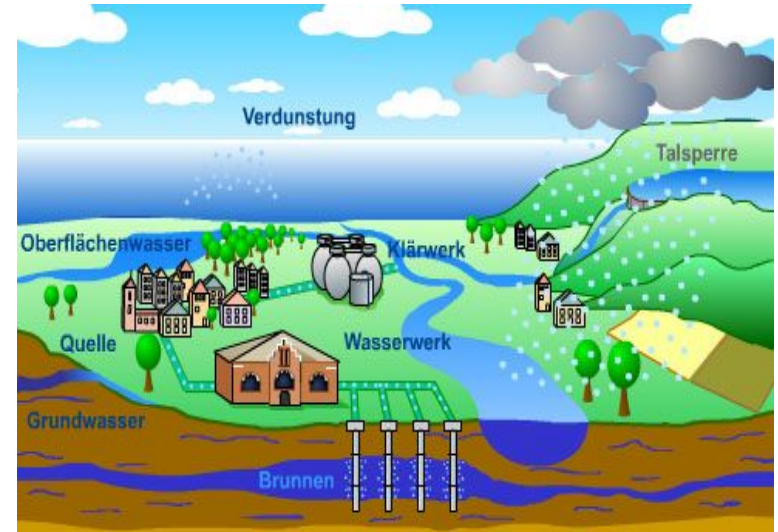
# WAS IST DAS PROBLEM?

---

- § Sehr leistungsfähige chemische Spurenanalytik
  - g (fast) jeder Stoff kann gemessen werden!
- § Positive Befunde werden generell als Gefährdung/Risiko angesehen
  - g Unabhängig von Stoffkonzentrationen und Wasserarten
- § Zunehmend größere Anzahl und Vielfalt von Stoffen in Umwelt/Wasserressourcen
  - g (sehr) unterschiedliche Kriterien für Bewertung von Stoffen (PBT, PMT, TTC, GOW u. a.)
- § Systematisches und verständliches Bewertungskonzept fehlt
  - g Gesundheit (Trinkwasser) 1 Umwelt (Ökologie)

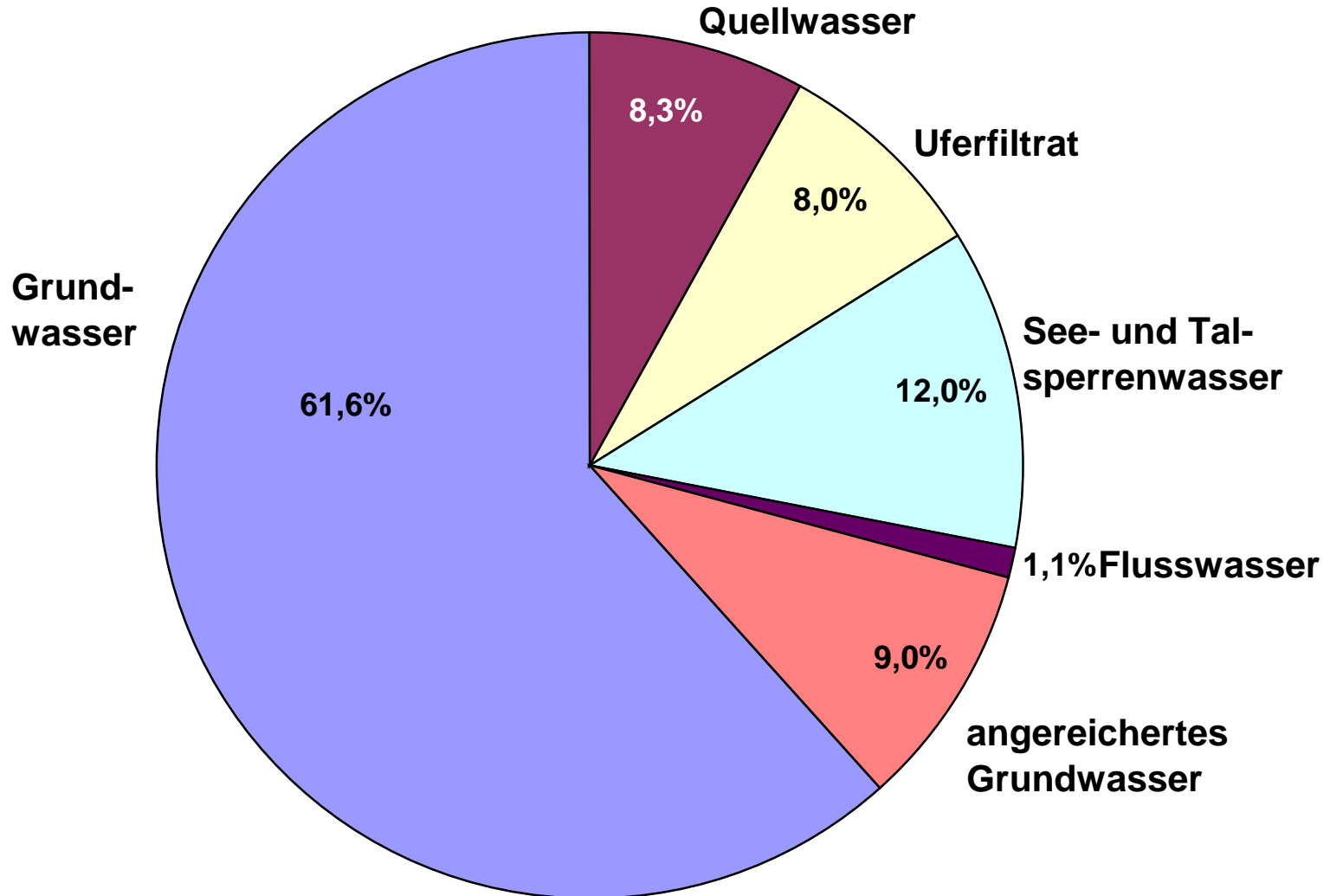
# WIE FUNKTIONIERT DIE TRINKWASSERGEWINNUNG?

- § Trinkwassergewinnung ist Teil des Wasserkreislaufs
- § Wasserkreislauf 1 Stoffkreisläufe (z. B. FKW  $\rightarrow$  Bildung von TFA durch photochemische Transformation)



- § Nutzung der Wirksamkeit von natürlichen (Boden, Untergrund) und technischen Barrieren/Aufbereitungsmaßnahmen
  - $\rightarrow$  Abhängig von spezifischen Stoffeigenschaften, Konzentrationen u. a.
- § Gesetzliche und technische Vorgaben/Anforderungen

# TRINKWASSERGEWINNUNG IN DEUTSCHLAND NACH WASSERARTEN



# TRINKWASSERGEWINNUNG

---



Grundwasserwerk



Quellwasserfassungen



Trinkwassertalsperren





# UFERFILTRATGEWINNUNG (RHEIN)

---



# NUTZUNGSKONFLIKTE AN GEWÄSSERN

---

Trinkwassergewinnung  $\longleftrightarrow$  Vielfältige Nutzungen

- § Energiegewinnung (Kühlwasser)
- § Transport von Gütern
- § Vorfluter für Abwassereinleitungen
- § Rohwasser/Brauchwasser (Industrie)
- § Freizeit und Erholung
- § Landwirtschaft (Beregnung)
- § Ökologische Nutzungen (Auen)

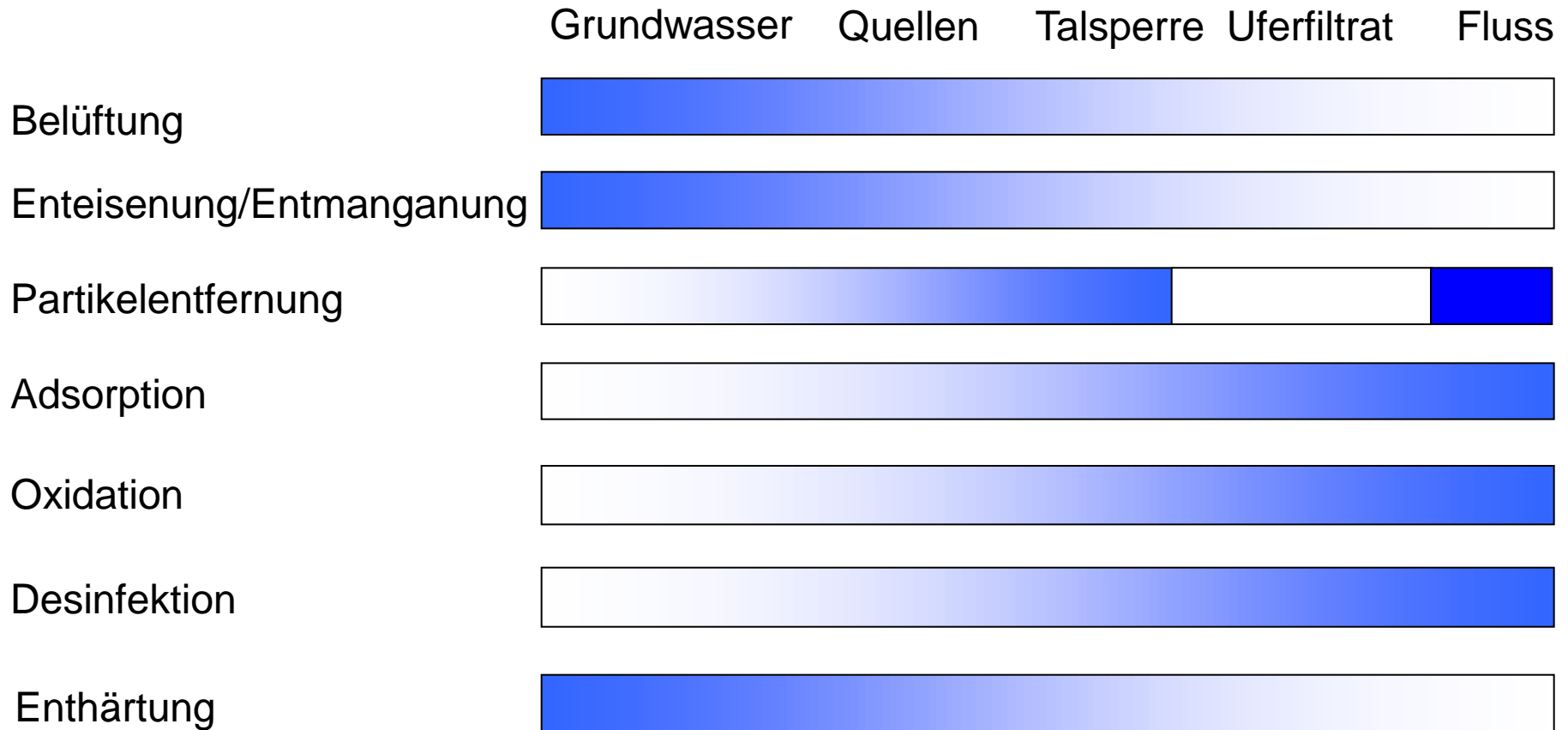
Problematik

Stoffeinträge (in Oberflächengewässer und oberflächenwasserbeeinflusste Grundwässer)



# ROHWASSER UND TRINKWASSERAUFBEREITUNG

---



# ANFORDERUNGEN AN TRINKWASSER

---

## § Gesetzliche Regelungen (EU-DWD, Trinkwasserverordnung)

„Trinkwasser muss so beschaffen sein, dass durch seinen Genuss oder Gebrauch eine Schädigung der menschlichen Gesundheit insbesondere durch Krankheitserreger nicht zu besorgen ist. Es muss rein und genussstauglich sein“.

## § Normative Regelungen (DIN 2000)

„Trinkwasser soll an der Übergabestelle in genügender Menge und ausreichendem Druck zur Verfügung stehen, es muss frei sein von Krankheitserregern und darf keine gesundheitsschädlichen Eigenschaften haben. Zudem soll Trinkwasser keimarm sein, appetitlich und zum Genuss anregen, farblos, kühl, geruchlos und geschmacklich einwandfrei“.

# SÄULEN FÜR DEN SCHUTZ DES TRINKWASSERS

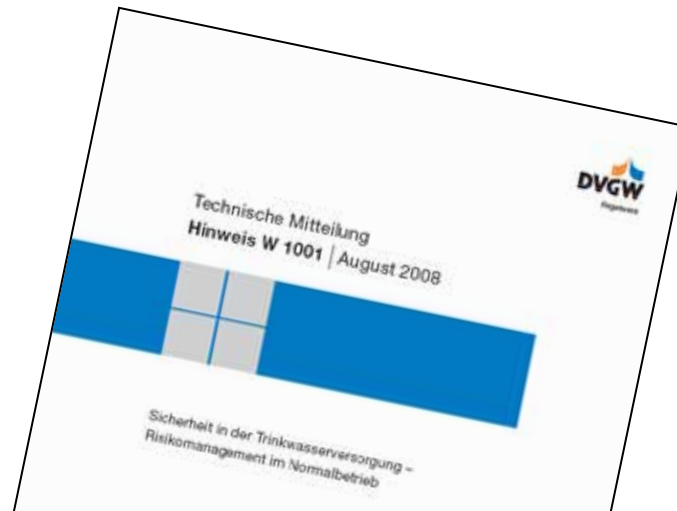
---

- § Rechtliche Regelungen
- § Umsetzung und Einhaltung der technischen Regeln (DVGW-Regelwerk)
- § Überwachung und Kontrolle
- § Know how/Kompetenz der Wasserversorgungsunternehmen
- § Multibarrieren-Prinzip und Risikomanagement
- § Water Safety Plan-Ansätze/Technisches Sicherheitsmanagement
- § Vorsorgeorientierter Gewässerschutz  
(„Heute verhindern, was morgen nicht sein darf“)

# RISIKOMANAGEMENT IN DER TWV

## BETRACHTUNG DER PROZESSSCHRITTE NACH DVGW-HINWEIS W 1001

- § Methode ist flexibel!
- § Modularer Aufbau möglich!



Ressourcen-  
schutz

Gewinnung

Aufbereitung/  
Desinfektion

Speicherung/  
Transport/  
Verteilung

# GEWÄSSERGÜTE UND TRINKWASSERQUALITÄT

## Europäisches Fließgewässermemorandum zur qualitativen Sicherung der Trinkwassergewinnung



- ✓ Betonung des **Vorsorgegedankens**
- ✓ Forderung nach der Durchsetzung des **Verursacherprinzips**
- ✓ Anforderungen an den **vorbeugenden Gewässerschutz**
- ✓ Verbesserung der Gewässerqualität möglichst **an der Quelle**

# WAHRNEHMUNG VON BÜRGERN/ÖFFENTLICHKEIT

---

- § Rückstände von Chemikalien in Wasserressourcen sind besorgniserregend und gefährlich
  - g Keine Unterscheidung nach Wasserarten, Stoffen, Konzentrationen etc.
- § Trinkwasserimage und -qualität meistens als gut bewertet
- § Wunsch nach sauberem und reinem Trinkwasser (ohne Rückstände) und intakter Umwelt (ohne Gefährdung/Risiken durch Chemikalien)
- § Allgemeine Forderungen an Politik, Behörden, Industrie, Landwirtschaft u. a.
- § Interesse an Gewässerschutz, Trinkwassergewinnung, Nutzungskonflikten etc. im Allgemeinen gering



**TEST** Trinkwasser

## Ha(h)nebüchen

Obwohl immer wieder Arzneimittelrückstände im Trinkwasser gefunden werden, sind regelmäßige Analysen nicht gesetzlich vorgeschrieben. ÖKO-TEST hat nun Trinkwasser aus 69 deutschen Städten auf Gadolinium untersuchen lassen, das über MRT-Kontrastmittel in die Umwelt gelangt – und wurde vielerorts fündig. *Von Jürgen Steinert*

## Immer mehr Flächen mit PFC belastet

Jetzt auch Funde in Baden-Oos / Kritik aus Kuppenheim / Rastatt stellt Konzept vor

Von Patrick Fritsch

**Baden-Baden –** Die Behörden finden immer mehr Flächen, die mit der Chemikalie PFC belastet sind. Jetzt ist auch Baden-Oos betroffen. Die Bürgerinitiative Sauberes



trag geben, teilte die Kommission gestern mit. Unterdessen findet heute ein Pressegespräch in Rastatt statt: „Auch bei ungünstigster Ausbreitung der PFC-Fahne“ im Grundwasser wollen die Star-Energiewerke Rastatt eine sichere Versorgung mit gesundem Trinkwasser gewährleisten können. Im Beisein von OB Hans Jürgen Pütsch wird auch eine Pilotanlage vorgestellt, mit der PFC aus dem Grundwasser gefiltert werden kann – und zwar mit Aktivkohle. Diese Art der Filte-



18 240-1111 11/2014

WASSERQUALITÄT

## Wie viel Viagra steckt eigentlich im Wasser des Ruhrgebiets?

22.08.2014 | 06:34 Uhr

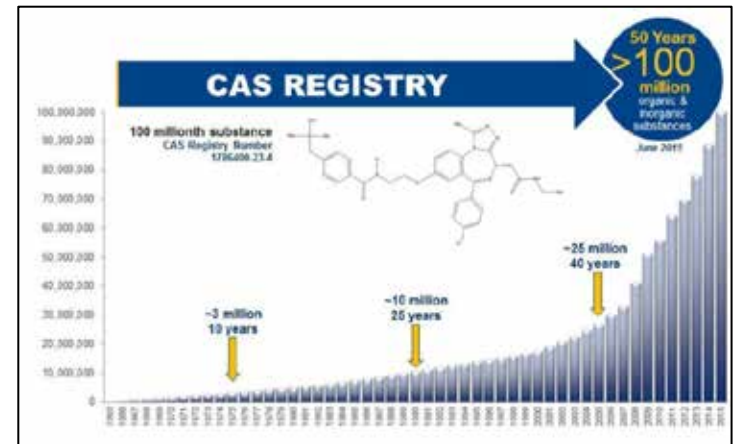


Regionale Untersuchungen zum Viagra-Wirkstoff sind bisher nicht gemacht worden, bestätigte der Ruhrverband. Foto: Uli Deck/dpa

# BESCHREIBUNG DER SITUATION (1)

§ > 100 Mio. organische und anorganische Stoffe bekannt (www.cas.org)

g Täglich ca. 15.000 neue Stoffe



§ ~ 30.000 - 50.000 Stoffe in Europa verwendet (REACH ~ 15.000 Stoffe registriert)

§ Abschätzung: 5.000 - 10.000 Stoffe in Gewässern nachweisbar

§ g Bildung von Metaboliten/Transformationsprodukten (TP) durch biotische und/oder abiotische Prozesse

1 Ausgangsstoff

g > 10 Metaboliten/TP

# BESCHREIBUNG DER SITUATION (2)

---

## Geregelte Stoffe

- § Trinkwasserverordnung (TrinkwV)
  - à Grenzwerte für Benzol, HKW, PAK, Pestizide
- § Oberflächengewässerverordnung (OGewV)
  - à Umweltqualitätsnormen (UQN) für Prioritäre Stoffe und weitere Schadstoffe
- § Grundwasserverordnung (GrwV)
  - à Schwellenwerte für Nitrat, Pestizide und weitere Stoffe

## 1 Ungeregelte Stoffe

- Arzneimittel
- Endokrin wirksame Stoffe
- Per- und polyfluorierte Stoffe
- Flammenschutzmittel
- Korrosionsschutzmittel
- Kraftstoffzusätze
- Synthetische Komplexbildner
- Künstliche Süßstoffe
- ...

# BESCHREIBUNG DER SITUATION (3)

---

## Beeinträchtigung von Roh- und Trinkwasser durch Chemikalien

Ressourcen	Stoffgruppen/Stoffklassen
Grundwasser/Quellwasser	PSM/PSM-Metaboliten, LHKW, PFC u. a.
Oberflächenwasser/Seen	Pharmaka-Wirkstoffe/Metaboliten, PSM/PSM-Metaboliten, REACH-Stoffe, Lebensmittel-Zusatzstoffe u. a.
Oberflächenbeeinflusstes Grundwasser (Uferfiltrat, angereichertes Grundwasser)	Pharmaka-Wirkstoffe/Metaboliten, PSM/PSM-Metaboliten, REACH-Stoffe, Lebensmittel-Zusatzstoffe u. a.

# BESCHREIBUNG DER SITUATION (4)

---

Welche Stoffe sind für die Trinkwassergewinnung relevant?

Ansätze/Strategien für die Auswahl und Bestimmung von Stoffen

- § **Target-Analytik** (spezifische Stoffe aus OGeV/GrundwV/TrinkwV, prioritäre Stoffe etc.)
- § **Suspected Target-Analytik** (bereits bekannte und nachgewiesene Stoffe)
- § **Non Target-Analytik** (vermutete und bislang nicht bekannte/nachgewiesene Stoffe)
- § **PMT-Stoffe** (Persistenz, Mobilität, Toxizität)
- § **Hot Target-Stoffe** (Persistenz, Mobilität, Stoffeigenschaften, Entfernbarekeit, Eintragspfade, Toxizität)

# BEISPIELE FÜR PM-STOFFE (REACH)

---

§ EDTA (Ethylendinitrolotetraaacetat)

§ MTBE (Methyltertiärbutylether) / ETBE (Ethyltertiärbutylether)

§ Sulfolan

§ 1,4-Dioxan

§ Melamin

§ Trifluoracetat (TFA)

à Und zahlreiche (un)bekannte Stoffe



# ZIELE/AUFGABENSTELLUNG HOT-TARGET

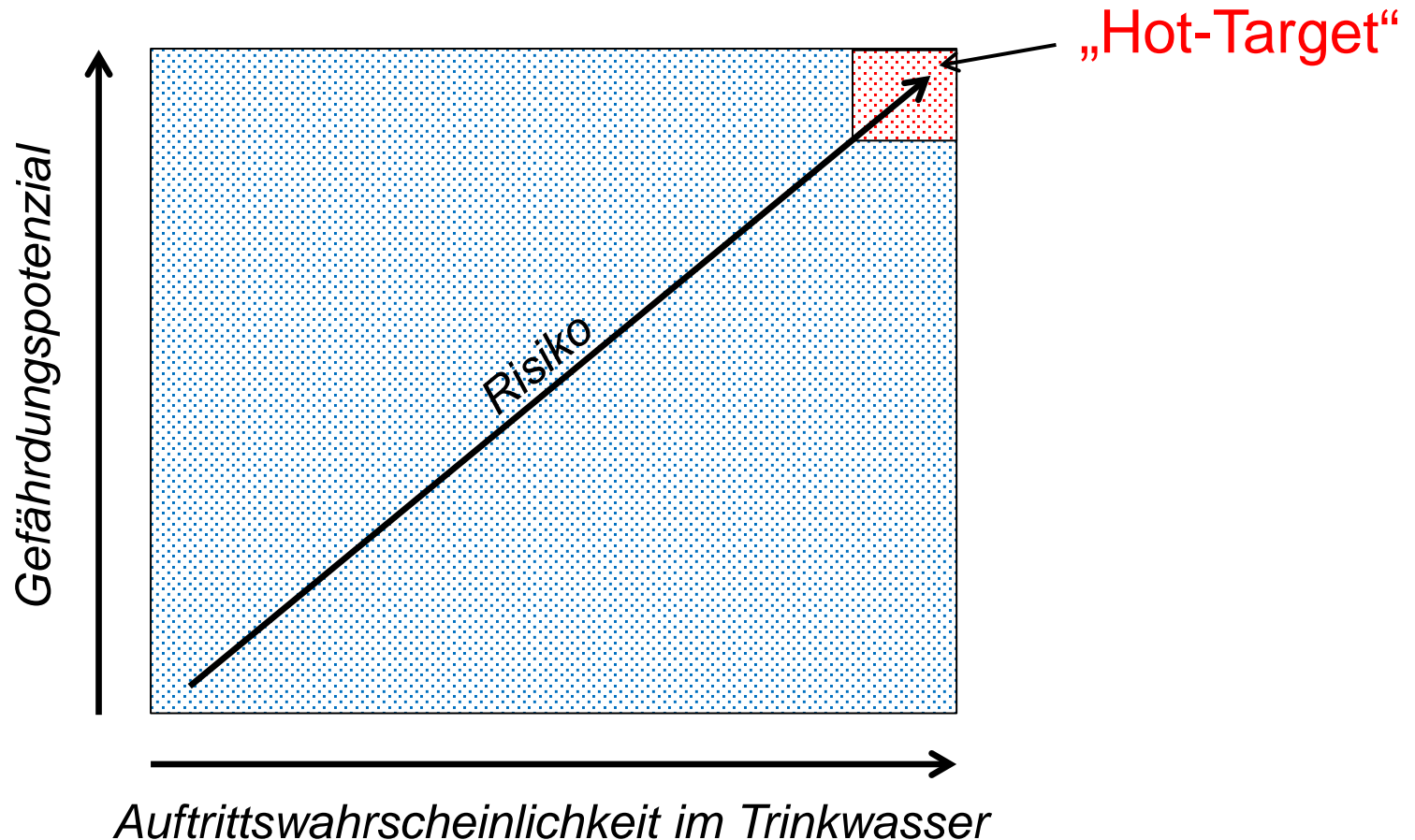
---

- (1) Auswahl und Identifizierung von trinkwasserrelevanten prioritären Stoffen nach wasserversorgungsspezifischen Kriterien (besonderes Augenmerk auf ionisierbare Stoffe)
- (2) Bewertung der selektierten/identifizierten Stoffe aus Sicht der Wasserversorgung
- (3) Prüfung der Betroffenheit von Wasserversorgern (Stoff- und Monitoringdaten, Expertenwissen)
- (4) Aufbau einer Datenbank trinkwasserrelevanter Stoffe mit Stoff-, Expositions- und Monitoringdaten

# HOT-TARGET-DEFINITION

## Proaktive Risikoabschätzung

$$\rightarrow \text{Risiko} = \text{Exposition} \times \text{Gefahr}$$



# HOT-TARGET-STRATEGIE (Struktur à Verhalten)

---

## *Potenziell gewässerrelevante Stoffe*

(REACH, PSM, Pharmaka, Transformationsprodukte, etc.)



### *1. Prüfung auf Persistenz und Mobilität*

(Lipophilie und Ladung bei typischen pH-Werten, Molekülgröße, biologisches Abbaupotenzial)



### *2. Prüfung auf technische Entfernbarkeit*

(Ozonung und Aktivkohle-Behandlung)



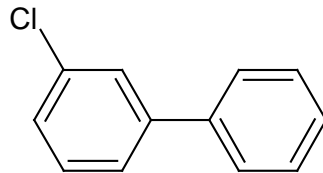
### *3. Prüfung auf toxikologische Bedenklichkeit*

(Hinweise auf z. B. genotoxisches Potenzial in der chemischen Struktur)

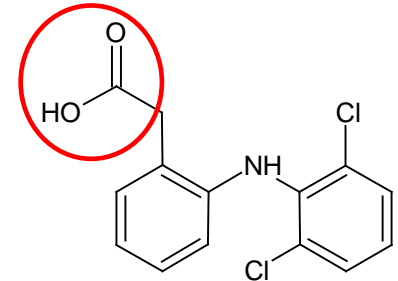
## *Tonnagen und Eintragspfade erst gegen Ende der Bewertung:*

- à Die chemische Struktur eines definierten Stoffes ist konstant, aufgewendete Mengen und Eintragsszenarien sind ggf. variabel!
- à Vorteil: Flexibles Bewertungskonzept, welches im Falle von unerwarteten Stoffeinträgen schnell angepasst werden kann, da die intrinsische Stoffbewertung bereits erfolgt ist.

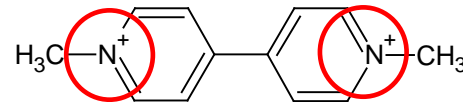
# BESONDERHEIT: IONISIERBARE STOFFE



$\log K_{OW} 4,6$  ✓



$\log K_{OW} 4,6$



$\log K_{OW} -4,6$

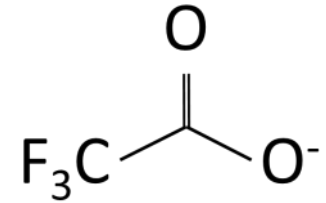
## Risiken simpler $K_{OW}$ -Ableitungen bei typischem Rohwasser-pH (7–9)

- **Unterschätzung** der Mobilität von **organischen Säuren** →  $\log D$  schafft Abhilfe!
- **Überschätzung** der Mobilität von **organischen Basen** (Kationenaustausch)

# BEISPIEL: TRIFLUORACETAT (TFA)

---

§ Salz der Trifluoressigsäure



§ REACH-Datenbank: Tonnage 1.000 - 10.000 t/a

Registrant: Solvay Fluor GmbH, Bad Wimpfen

Hersteller und Einleiter von TFA in den Neckar (km ~100)

§ Bedeutung als Lösungsmittel für Proteine und als Reagens in der chemischen Industrie (Anmerkung: 50 % der neu entwickelten Pharmaka-Wirkstoffe und ca. 1/3 der modernen PSM enthalten Fluor)

§ Verschiedene Eintragspfade und Quellen

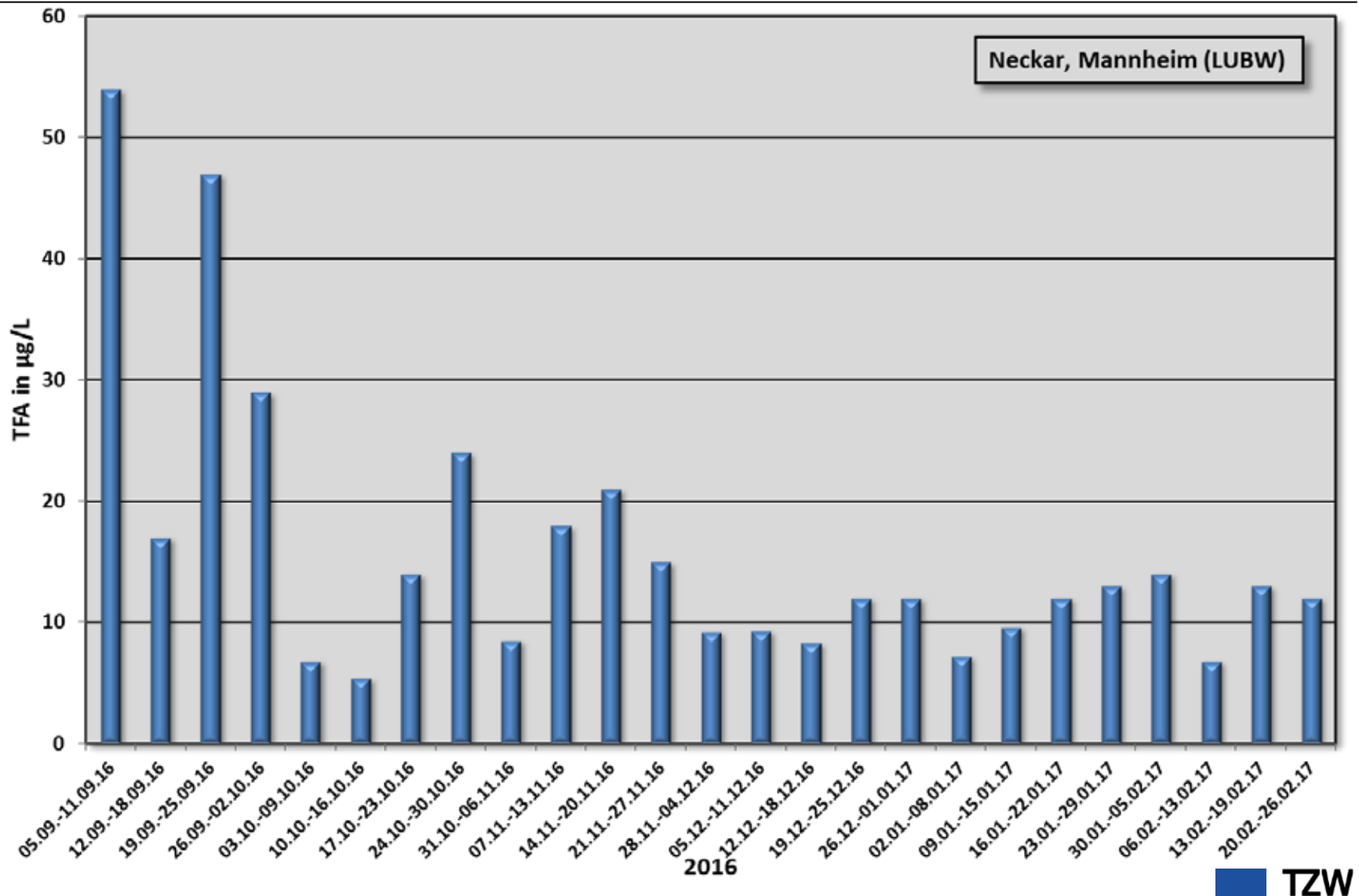
# TFA-EINTRAGSPFADE UND QUELLEN

---

- § Industrieeinleitungen
- § Photochemischer Abbau von hochflüchtigen Kältemitteln (FKW wie z. B. 1,1,1,2-Tetrafluorethan, 2,3,3,3-Tetrafluorpropen) und atmosphärische Einträge durch Niederschläge
- § Verwendung und photochemischer Abbau von Inhalations-Anästhetika (Flurane) → Desfluran, Isofluran, Sevofluran
- § Einsatz von Pflanzenschutzmitteln mit  $\text{CF}_3$ -Strukturen (~ 100 PSM-Wirkstoffe z. B. Diflufenacin, Flufenacet, Tritosulfuron etc.)
- § Kläranlagen-Abläufe (Bildung von TFA durch mikrobiellen Abbau/Ozonung)



# TFA-KONZENTRATIONEN (NECKARMÜNDUNG) - WOCHENMISCHPROBEN



# TFA-DATENLAGE (FEBRUAR 2017)

---

§ Neckar unterhalb Bad Wimpfen	10 - 30 µg/L
- UF/GW/RW/TW	> 3 - 30 µg/L
§ Rhein unterhalb Neckarmündung	> 1 - 5 µg/L
- UF/RW/TW	> 0,5 - 2 µg/L
§ Rhein oberhalb Neckarmündung	< 0,5 µg/L
- Bodensee	0,2 - 0,3 µg/L
- Zuflüsse	0,2 - 1,5 µg/L
§ Neckar oberhalb Bad Wimpfen	0,7 - 1 µg/L
§ Ruhr	< 0,5 - 0,6 µg/L
§ Main	2,0 - 3,6 µg/L

# TRIFLUORACETAT (TFA)

---

## Bewertung aus Sicht der Wasserversorgung:

- § Sehr gut wasserlöslich, mobil und persistent
- § Rückhalt/Entfernung bei Boden- bzw. Uferpassage kaum wahrscheinlich
- § GAC-Filtration nicht wirksam
- § Transformation mit Ozon/AOP nicht zu erwarten
- § Keine Bioakkumulation
- § Risikobewertung: Unterscheidung zwischen Säure und Anion notwendig
  - Keine mutagene Wirkung (REACH-Dossier)
  - Akute Toxizität als sehr gering eingeschätzt
  - TTC-Konzept: 4,5 µg/L (Trinkwasser)
  - GOW-Konzept: 3,0 µg/L (nicht relevanter PSM-Metabolit)

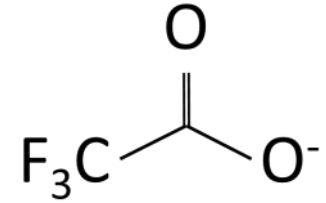
# HOT-TARGET-PRÜFUNG TFAA

---

## Expositionswahrscheinlichkeit



- § REACH-Datenbank
  - § Tonnage 1.000 - 10.000 t/a
  - § Registrant: Solvay Fluor GmbH, Bad Wimpfen (Neckar)
  - § Environmental exposure:
    - § Route: Wasser und Boden
    - § Häufigkeit: gelegentlich, häufig/durchgängig
  - § Stabil gegenüber Hydrolyse und Bioabbau
- § TP mehrerer PSM und vermutlich auch Pharmaka
- § Atmosphärische Einträge



## Gefahrenpotenzial



- § REACH-Datenbank
  - § Unterscheidung TFAA/TFA essenziell
  - § Als Wasserkontaminante: TFA entscheidend
  - § Sehr geringe akute Toxizität, nicht genotoxisch
- § Keine strukturelle Auffälligkeiten hinsichtlich Karzinogenität

# FAZIT/AUSBLICK (1)

---

## Stoffbewertung aus Sicht der Wasserversorgung

- § Dank hochempfindlicher Spurenanalytik immer mehr Positivbefunde
  - § Paradigmenwechsel: Regulatorik hinkt der Analytik hinterher
  - § Kommunikation der Analyseergebnisse anspruchsvoll
- § Stoffbewertung benötigt Expertenwissen
- § Retrospektive Ansätze nicht zielführend
  - § Uferfiltrationsstandorte und Grundwasserleiter könnten möglicherweise über Jahrzehnte kontaminiert sein
- § Vorsorgeorientierte Ansätze wünschenswert
  - § Entsprechende Konzepte sind vorhanden
  - § Datengrundlage entscheidend, umfangreiche Informationen zu physikochemischen Parametern wünschenswert

## FAZIT/AUSBLICK (2)

---

- § Vorsorgeprinzip muss als wesentlicher Bestandteil stärker in der aktuellen Umweltpolitik und Gesetzgebung verankert werden
- § Zulassung und Registrierung von Chemikalien müssen eine umfassende Bewertung ermöglichen, auch im Hinblick auf die Trinkwassergewinnung
- § Priorisierung von Stoffen und Ableitung von UQN dürfen nicht nur gesundheitliche Aspekte berücksichtigen
- § Wünschen und Erwartungen der Bürger/Verbraucher muss zukünftig mehr Bedeutung beigemessen werden.