

# PRIORITISATION OF BIOCIDES FROM THE PERSPECTIVE OF DRINKING WATER SUPPLY

Workshop, Berlin, June 25/26, 2015

Frank Sacher



# GERMAN DRINKING WATER ORDINANCE

---

## Annex 2, part 1

10	Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe und Biozidprodukt-Wirkstoffe	0,00010	<ul style="list-style-type: none"><li>• Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe und Biozidprodukt-Wirkstoffe bedeuten: organische Insektizide, organische Herbizide, organische Fungizide, organische Nematizide, organische Akarizide, organische Algizide, organische Rodentizide, organische Schleimbekämpfungsmittel, verwandte Produkte (u. a. Wachstumsregulatoren) und die relevanten Metaboliten, Abbau- und Reaktionsprodukte.</li><li>• Es brauchen nur solche Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe und Biozidprodukt-Wirkstoffe überwacht zu werden, deren Vorhandensein im betreffenden Wassereinzugsgebiet wahrscheinlich ist.</li><li>• Der Grenzwert gilt jeweils für die einzelnen Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe und Biozidprodukt-Wirkstoffe.</li><li>• Für Aldrin, Dieldrin, Heptachlor und Heptachlorepoxid gilt der Grenzwert von 0,000030 mg/l</li></ul>
11	Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe und Biozidprodukt-Wirkstoffe insgesamt	0,00050	<p>Der Parameter bezeichnet die Summe der bei dem Kontrollverfahren nachgewiesenen und mengenmäßig bestimmten einzelnen Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe und Biozidprodukt-Wirkstoffe. Siehe Anmerkung 1</p>

Seite: 1  
 Ressort: Titelseite  
 Rubrik: WAZ Castrop  
 Ausgabe: WAZ Castrop-Rauzel  
 Weblink: http://www.waz-mediengruppe.de

Gattung: Tageszeitung  
 Auflage: 806.889 (gedruckt) 720.733 (verkauft)  
 741.970 (verbreitet)  
 Reichweite: 2,11 (in Mio.)

## Giftige Biozide belasten

Daten belegen Tausende von Grenzwertüberschreitungen

Von Autor: Klaus Brandt

Essen.

Nordrhein-Westfalen droht ein neuer Umwelt-Skandal: Hunderte von Gewässern sind mit hochgiftigen Bioziden belastet. Das belegen umfangreiche Messdaten des Landesamtes für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz (Lanuv), die der WAZ vorliegen. Sie dokumentieren Tausende von Grenzwertüberschreitungen. Betroffen ist unter anderem die Ruhr, aus der Trinkwasser gewonnen wird. Toxikologen und Umweltmediziner sind besorgt.

Die WAZ hat rund 37 000 Proben der Landesumweltbehörde ausgewertet. Sie weisen Biozide in NRW-Gewässern von 1992 bis 2012 nach. In der Spitze sind die Belastungen immens. Höchsthochwert der giftigen Substanzen liegen stellenweise 50-fach über der Zielvorgabe des Umweltbundesamtes. Allein im Über-

wachungszeitraum von 2008 bis 2011 notierte das Lanuv 438 Grenzwertüberschreitungen. 2012 folgten rund 220 weitere Messergebnisse im roten Bereich.

Biozide töten Leben. Sie vernichten alle Organismen, die als schädlich gelten. Viele der Substanzen sind in die höchste Wassergefährdungskategorie eingestuft. Sie zerstören das biologische Gleichgewicht, verhindern die Zellteilung oder führen zu genetischen Defekten. Einige Biozide stehen im Verdacht, Krebs zu erzeugen. Gesundheitliche Folgen für den Menschen sind noch nicht absehbar.

Biozide kommen vielerorts zum Einsatz, etwa als Pestizide in der Landwirtschaft oder als Desinfektionsmittel im Haushalt. Nach Recherchen der WAZ belasten nun immer mehr Biozide aus wärmedämmten Gebäudefassaden die Umwelt. Die wasserlöslichen Stoffe, die Hauswände vor Algen und Schimmel

schützen sollen, werden vom Regen ausgewaschen und gelangen ins Oberflächenwasser. Das bestätigen Forschungsergebnisse. Zu den stark belasteten Gewässern zählen Rhein, Ruhr, Emscher, Lippe, Weser, Ennepe, Sieg, Volme, Wupper, Stever und Werse sowie viele Nebenflüsse.

Das Umweltbundesamt hält die Entwicklung für „absolut nicht wünschenswert“. Die Giftquellen müssten zügig ermittelt werden, so eine Sprecherin. Der Umweltmediziner Herbert Lichtmecker erwartet angesichts der Belastungen „zuerst negative Folgen für die Gewässer, und irgendwann für die Menschen“. Für das Lanuv besteht „kein konkreter Anlass zu erhöhtem Besorgnis“. Die Entwicklung sollte als „weiterhin intensiv überwacht werden

Kommentar Seite 1  
/Bericht Rhein-Ruhr

Seite: 4  
 Ressort: Info  
 Rubrik: WAZ Mar  
 Ausgabe: WAZ Mar  
 Weblink: http://www.waz-mediengruppe.de

Gattung: Tageszeitung  
 Auflage: 806.889 (gedruckt) 720.733 (verkauft)  
 741.970 (verbreitet)  
 Reichweite: 2,11 (in Mio.)

## Bessere Biozid-Tests für Ruhr-Trinkwasser gefordert

Chef der Trinkwasser-Kommission sieht keine Grundlage für Entwarnung. Er sagt: Es muss nachgebessert werden

Von Autor: Klaus Brandt

Ruhrgebiet.

Eine öffentliche Erklärung, mit der die Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke an der Ruhr (AWWR) die schäumende Biozid-Welle brechen wollte, droht sie nun in den Strudel hinein zu reißen.

AWWR-Chef Christoph Donner hat gesagt: „Eine Gesundheitsgefährdung über das Trinkwasser besteht nicht.“ Und er hat zwei Bürgen dafür benannt: NRW-Umweltminister Johannes Remmel (Grüne) und den Chef der deutschen Trinkwasserkommission, Prof. Martin Exner. Beide hätten die Unbe-

19 Mitgliedsunternehmen zählt die AWWR, einheitliche Prüflisten oder Prüfrintervalle haben die Wasserversorger nicht. Beispiele: Nach eigenen Angaben untersuchen die Stadtwerke Arnsberg ihr Trinkwasser „einmal pro Jahr“, die AVU Wetter-Volmarstein „zweimal pro Jahr“, das Verbund-Wasserwerk Witten „viernmal pro Jahr“, die Stadtwerke Bochum „mindestens zehnmal pro Jahr“, die Wasserwerke Westfalen „monatlich“, Gelsenwasser „mindestens monatlich“.

Ebenso unterschiedlich sind die Untersuchungsprotokolle. Die Stadtwerke Arnsberg und Brilon überprüfen 58 Wirkstoffe im Trinkwasser. Gelsenwasser, Wasserwerke Westfalen, Stadtwerke Essen und Bochum untersuchen je 38 Wirkstoffe, und zwar die gleichen. Die Wasserversorger in Witten und Wetter-Volmarstein testen „aus der Stoffgruppe der Biozide“ nach eigenen Angaben „die Stoffe Isoproturon und Diuron“.

AWWR-Mitglieder orientieren sich an Vorgaben der Trinkwasserverordnung und der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie. Das reiche nicht, warnt Exner. Diese Vorgaben enthielten nur „einen Ausschnitt an Parametern, der aber nicht vollständig ist“ und keine Sicherheit für ein biozidfreies Trinkwasser biete.

Laut AWR-Chef Donner gibt es „nur einzelne Befunde“ von Bioziden, und zwar an den Messstellen Mülheim und Fröndenberg, aber „keine Hinweise auf eine akute Belastung der Ruhr“. Messdaten des Landesamtes für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz (Lanuv), die dieser Zeitung vorliegen, dokumentieren rund 160 Grenzwertüberschreitungen im Oberflächenwasser der Ruhr in den letzten 20 Jahren. An rund 20 Messstellen sprengten dabei 28 verschiedene Biozidwirkstoffe das Limit. Ende der 90er-Jahre wurde ein Grenzwert um das 2500-fache überschritten. Jüngere Ausschläge fallen deutlich moderater aus, kamen aber bis 2012 vor.

„Was kommt von den Bioziden im Trinkwasser an? Diese Frage müssen die Wasserversorger beantworten“, so Fachmann Exner. Er regt Expertenkommission an. Ziel müsse sein, „dass der Verbraucher das Vertrauen hat“ in ein biozidfreies Trinkwasser. Auch die technische Aufreinigung mangelhafter Wasserwerke sei Pflicht. Denn: Unter Bioziden gebe es „Wirkstoffe, die durch klassische Aufbereitungsverfahren nur bedingt deutlich zu minimieren sind“.

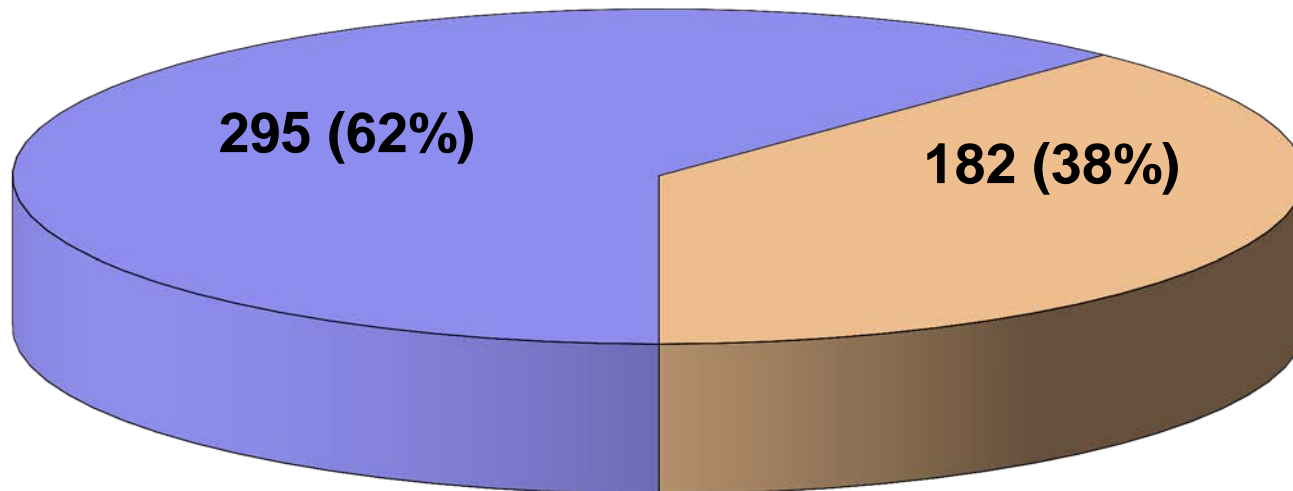
Bild 1:  
Martin Exner  
Foto: Heinz Krischer



# OCCURRENCE OF PESTICIDES/BIOCIDES IN DRINKING WATER RESOURCES (1)

---

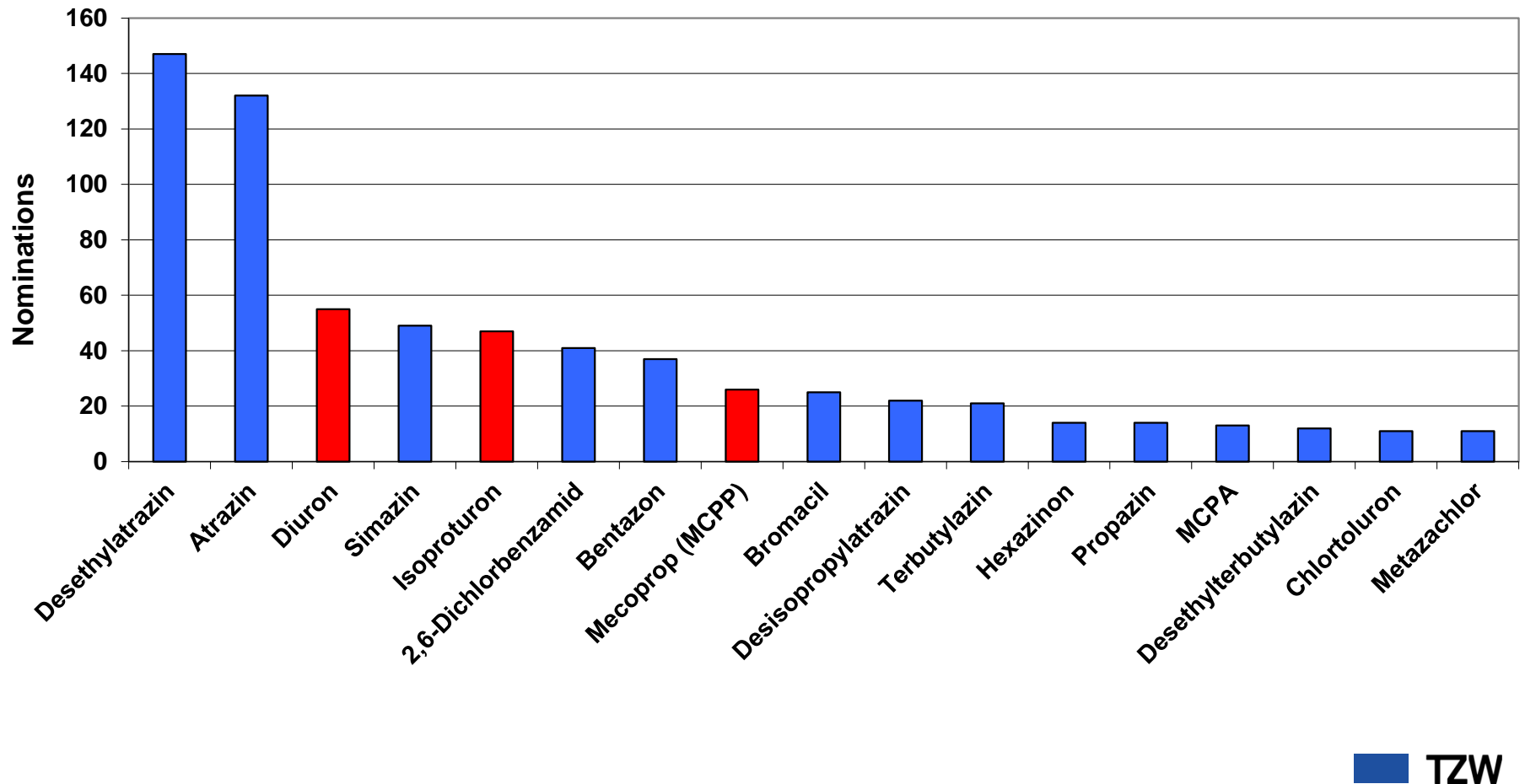
**DVGW research project W 1/02/05**  
**(100% = 477 water utilities)**



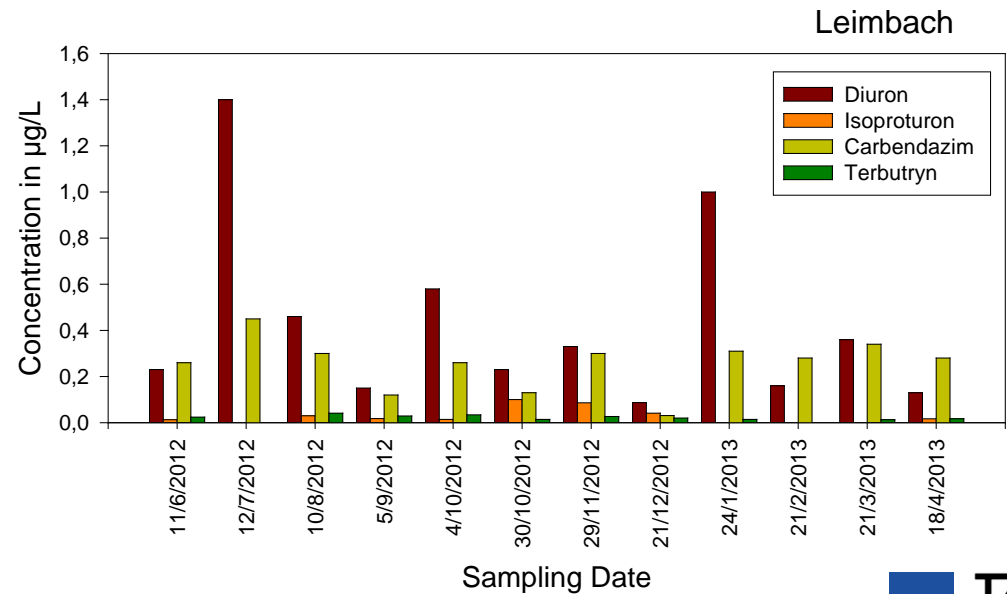
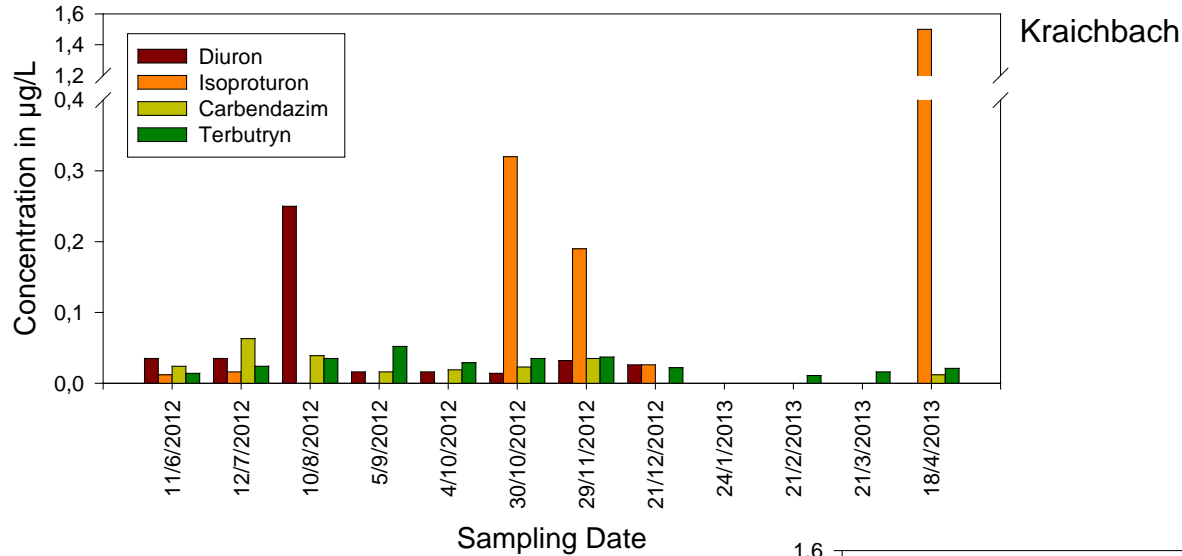
■ measured concentration < LOQ   ■ measured concentration > LOQ

# OCCURRENCE OF PESTICIDES/BIOCIDES IN DRINKING WATER RESOURCES (2)

DVGW research project W 1/02/05  
(100 compounds mentioned)



# OCCURRENCE OF PESTICIDES/BIOCIDES IN DRINKING WATER RESOURCES (3)



# REMOVAL OF BIOCIDES IN WWTPs

## Removal efficiency >90%

- Ibuprofen
- Metformin
- Cyclamat
- Saccharin
- NTA

## Removal efficiency >75%

- Acetyl-Sulfamethoxazol
- 17-beta-Estradiol
- Estron
- Bisphenol A
- 4-iso-Nonylphenol
- Triclosan
- Fluoranthen

## Removal efficiency between 25 bis 75%

- Diclofenac
- Sulfamethoxazol
- Metoprolol
- Bezafibrat
- Gabapentin
- N-Acetyl-4-aminoantipyrin
- lomeprol
- Iopamidol
- Iopromid
- tert-Oktylphenol
- DEET
- Acesulfam
- Perfluorbutanoat
- Perfluoroctansulfonat
- Perfluorbutansulfonat
- Perfluorhexansulfonat
- 1H,1H,2H,2H-Perfluoroctansulfonat
- Benzotriazol
- 5-Methylbenzotriazol
- Tri-n-butylphosphat
- Tris(butoxyethyl)phosphat
- HHCB
- AHTN

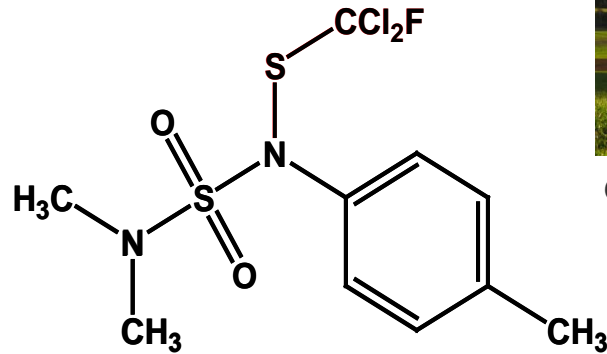
## Removal efficiency <25%

- Carbamazepin
- 10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin
- Clarithromycin
- Sotalol
- Lamotrigin
- Cetirizin
- N-Formyl-4-aminoantipyrin
- Hydrochlorothiazid
- Guanylarnstoff
- Amidotrizoesäure
- **Diuron**
- **Isoproturon**
- **Carbendazim**
- **MCP (Mecoprop)**
- **Terbutryn**
- MCPA
- Sucralose
- Perfluorhexanoat
- Perfluoroctanoat
- Perfluorpentanoat
- EDTA
- 4-Methylbenzotriazol
- Tris(2-chlorethyl)phosphat
- Tris(2-chlorpropyl)phosphat
- Tris(1,3-dichlor-2-propyl)phosphat

## No data

Oxazepam, 17-alpha-Ethinylestradiol, 2,4-D, Dichlorprop, Bentazon, Irgarol, Cypermethrin, Methyltriclosan, Perfluorheptanoat, Perfluornonanoat, Perfluordecanoat, Perfluorundecanoat, Perfluordodecanoat, Perfluordecansulfonat, Perfluoroctansulfonsäureamid, 7H-Dodecafluorheptanoat, 2H,2H,3H,3H-Perfluorundecanoat, 2H,2H-Perfluordecanoat, DTPA, Triphenylphosphat, ADBI, ATII und die drei HBCDD-Isomere

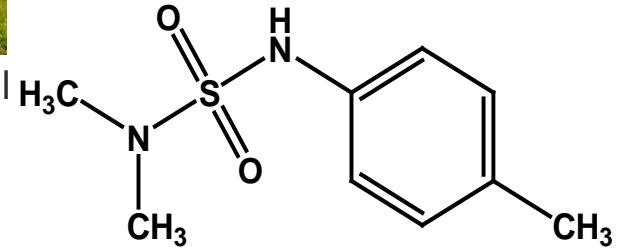
# TOLYLFLUANID



tolylfluanid

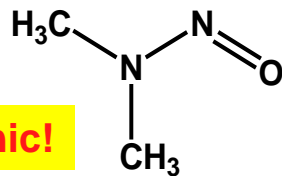


degradation in soil



DMST

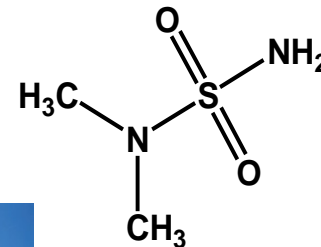
degradation in soil



N-nitrosodimethylamine  
NDMA

**NDMA is carcinogenic!**

Water treatment  
ozonation



N,N-dimethylsulfamide  
DMSA (DMS)



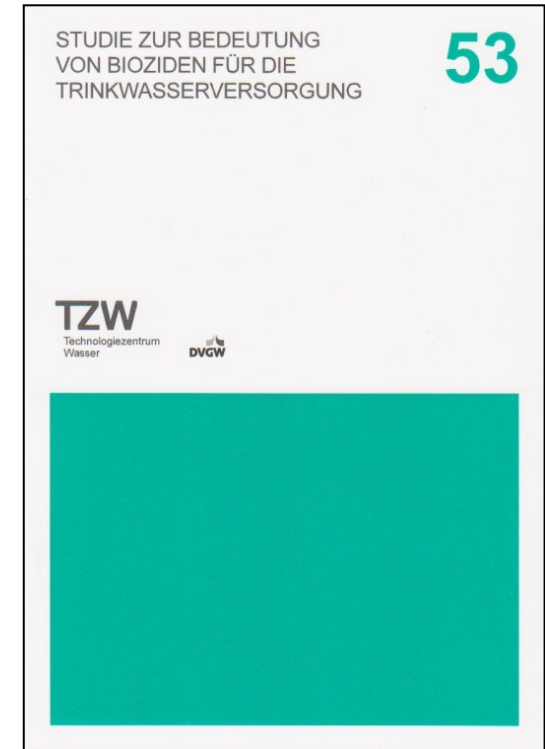


# PRIORIZATION OF BIOCIDES FROM DRINKING WATER SUPPLIER'S PERSPECTIVE

---

## DVGW research project W 3/01/09

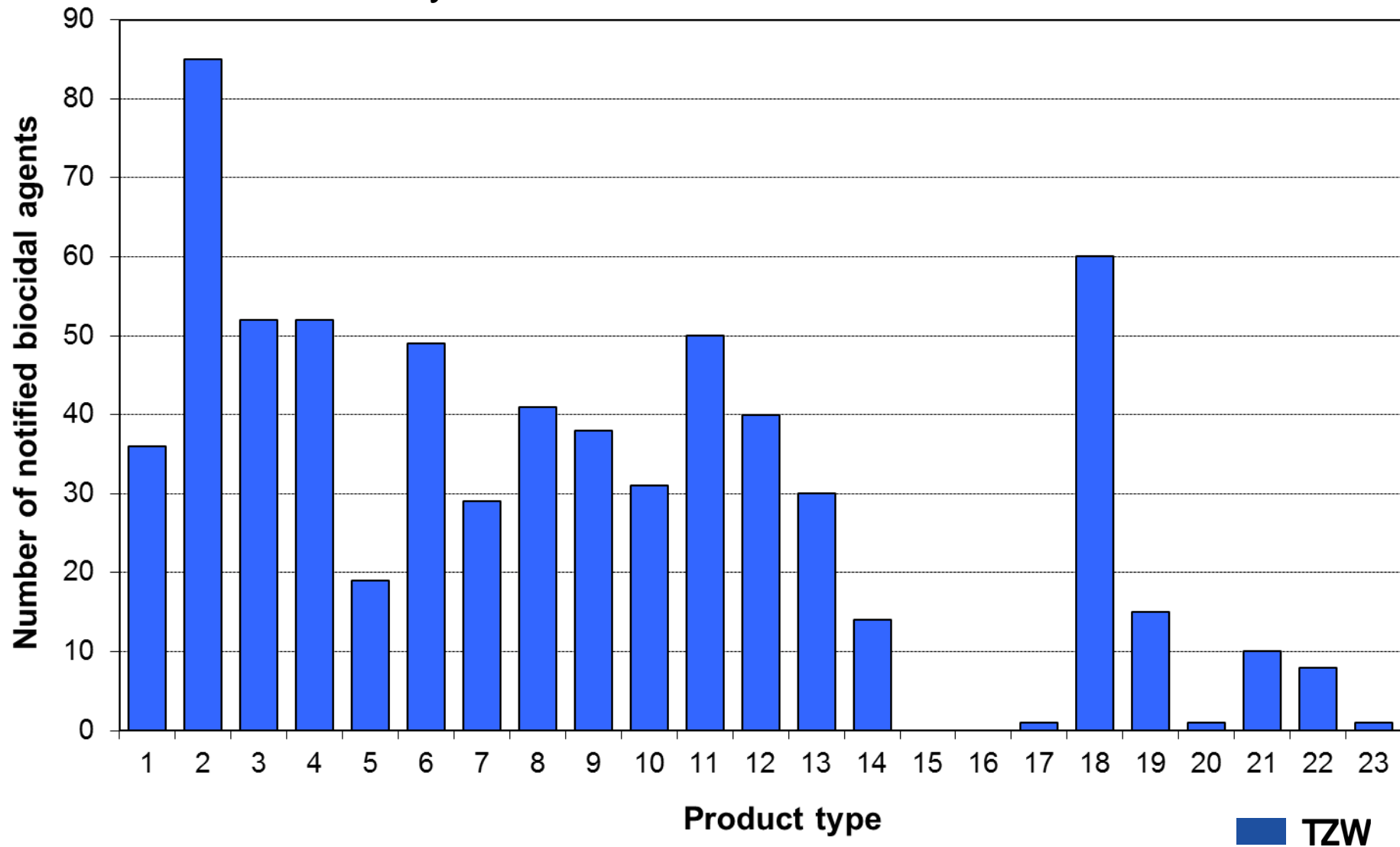
- Inventory of biocidal agents authorized or notified by December 2011
- Prioritization from a drinking water supplier's perspective
- Establishing a priority list
- Recommendations for drinking water suppliers



[www.tzw.de](http://www.tzw.de)

# NOTIFIED BIOCIDAL AGENTS

By 31.12.2011: **249** Chemicals



# EXCLUSION OF NON-RELEVANT CHEMICALS

---

- Micro-organisms
- Gases
- Polymers
- Chemicals with ambiguous identity
- Chemicals instable in water
- Natural products and und products of metabolism
- Drinking water disinfectants (PT 5)
- Inorganics

# SELECTION OF PTs RELEVANT FOR THE WATER CYCLE

---

- Evaluation of all PTs with respect to a discharge into the water cycle (during intended use)

Relevance	PT
very high	<b>7, 8, 10, 11, 19 und 21</b>
high	<b>2, 4, 9, 12, 14, 16 und 18</b>
medium to high	<b>6</b>
medium	<b>1 und 3</b>
none	<b>5, 13, 15, 17, 20, 22 und 23</b>

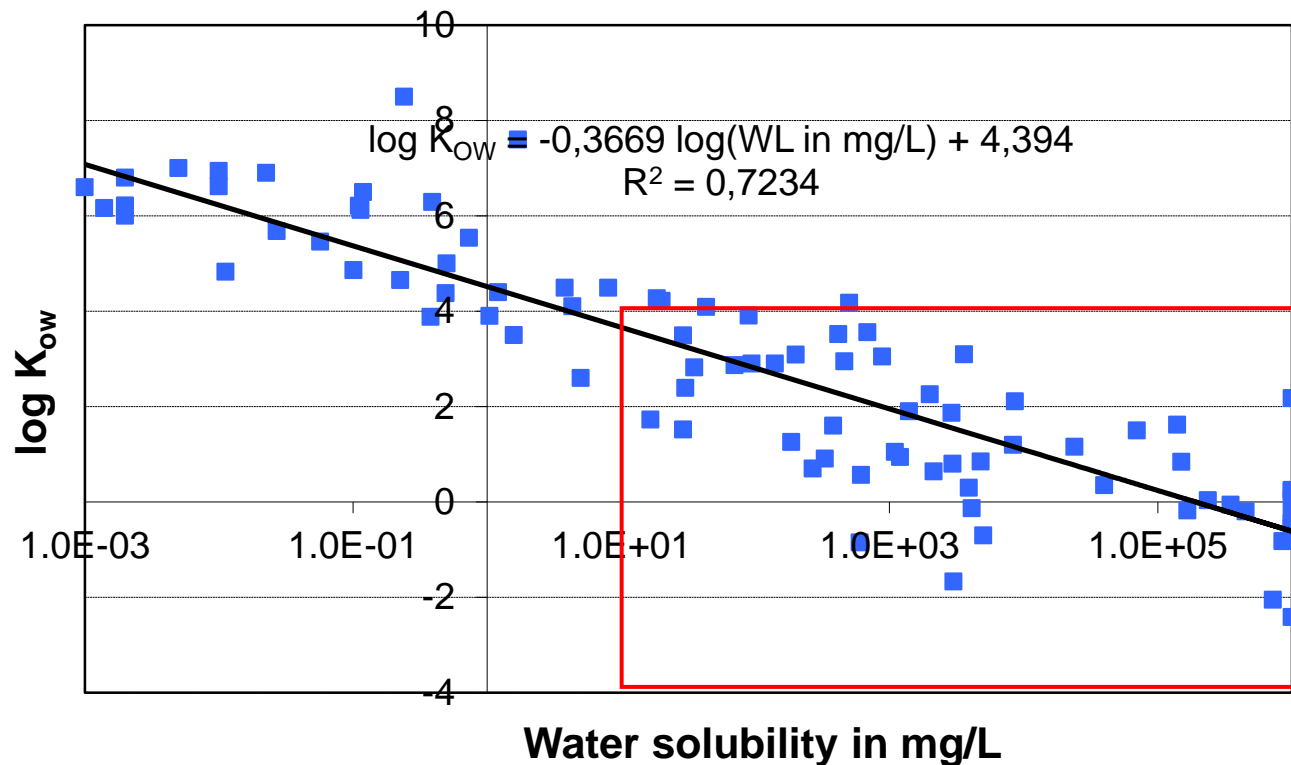
# SELECTION OF HPVC

---

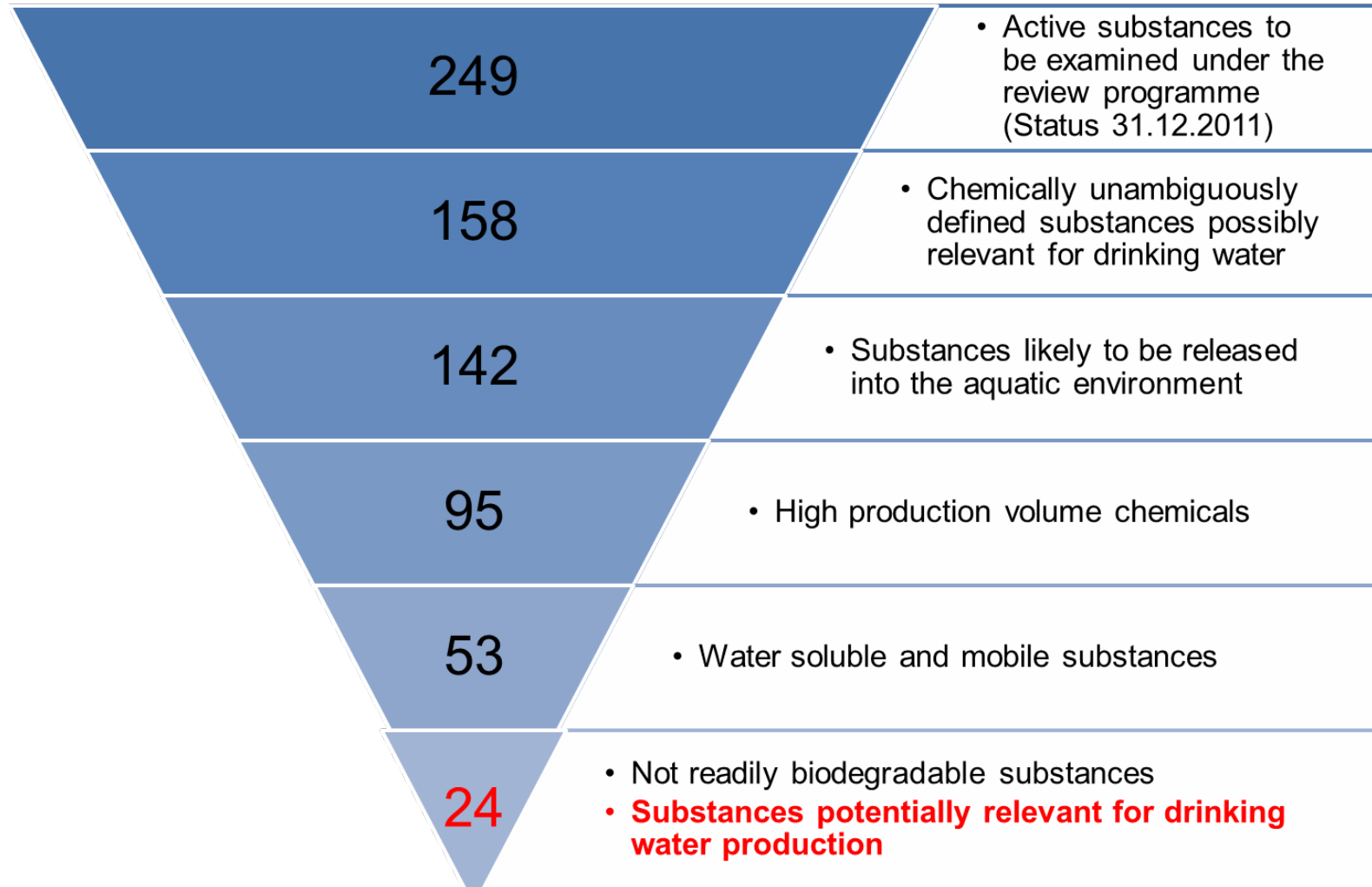
	<b>Sum</b>	<b>HPVC</b>	<b>LPVC</b>	<b>n.d.</b>
PT 1	<b>36</b>	12	12	12
PT 2	<b>85</b>	37	21	27
PT 3	<b>52</b>	26	13	13
PT 4	<b>52</b>	25	10	17
PT 5	<b>19</b>	13	2	4
PT 6	<b>49</b>	13	23	13
PT 7	<b>29</b>	7	11	11
PT 8	<b>41</b>	11	12	18
PT 9	<b>38</b>	9	16	13
PT 10	<b>31</b>	5	15	11
...				
	<b>249</b>	<b>73</b>	<b>65</b>	<b>111</b>

# SELECTION OF MOBILE AND WATER SOLUBLE CHEMICALS

- Based on the concept of KUHLMANN ET AL 2010
  - Water solubility > 10 mg/L
  - $\log K_{ow} < 4$



# RESULTS



# BIOCIDAL AGENTS POTENTIALLY RELEVANT FOR DRINKING WATER

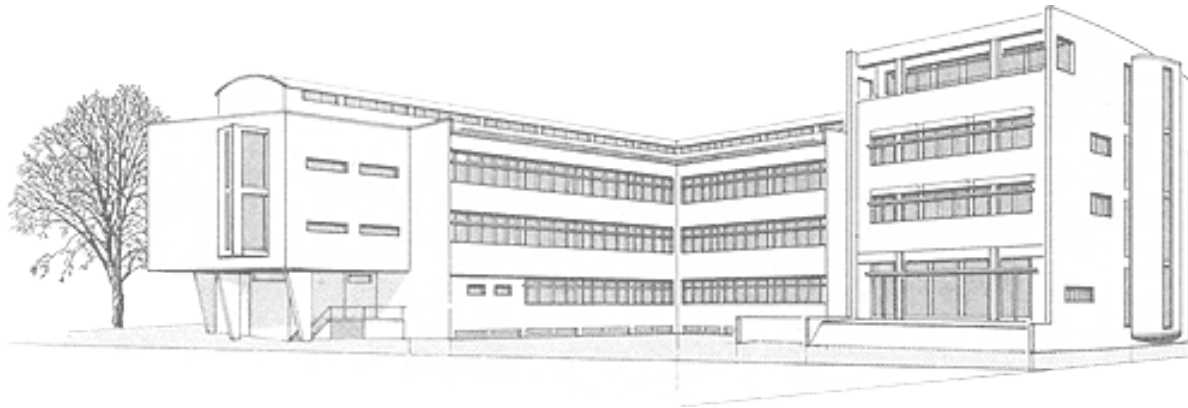
Cyclohexylhydroxydiazene 1-oxide, potassium salt (K-HDO)	Chloralose
Biphenyl-2-ol	Isoproturon
Sodium dimethylarsinate	Azamethiphos
<b>Thiabendazole</b>	Ethyl N-acetyl-N-butyl-beta-alaninate
Diuron	<b>Tebuconazole</b>
Cyanamide	2-Butylbenzo[d]isothiazol-3-one (BBIT)
Methyl isothiocyanate (MITC, hydrolysis product of <b>Dazomet</b> )	<b>Imidacloprid</b>
<b>Tolyfluanid</b>	<b>Thiamethoxam</b>
<b>Dichlofluanid</b>	Imiprothrin
2-Methyl-2H-isothiazol-3-one (MIT)	<b>Clothianidin</b>
<b>Coumatetralyl</b>	Cyproconazole
Carbendazim	<b>Thiacloprid</b>



# RECOMMENDATIONS FOR WATER UTILITIES

---

- Tracking of the authorization process
- Improvement of the data base
  - Production or sales volumes (national, regional scale)
  - Physical-chemical properties (e.g. biodegradability under environmental conditions)
- Development of analytical methods for priority biocidal agents at environmental concentrations
- Monitoring of priority biocidal agents in the aquatic environment, especially in drinking water resources
- Collecting information about the behavior of the priority biocidal agents during drinking water treatment processes (measurements in waterworks, lab-scale experiments)



**Thank you  
for your  
attention!**

**Dr. Frank Sacher**  
**TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser**  
Karlsruher Straße 84 / 76139 Karlsruhe  
sacher@tzw.de