



Chlorothalonil-Metaboliten: Eine Herausforderung für die Wasserversorgung

Das Pestizid Chlorothalonil wurde seit den 1970er Jahren in der Schweizer Landwirtschaft eingesetzt. Heute werden die Metaboliten (Abbau- oder Transformationsprodukte) von Chlorothalonil verbreitet im Trinkwasser nachgewiesen. Seit dem 12.12.2019 gilt für alle Chlorothalonil-Metaboliten ein Trinkwasser-Höchstwert von 0.1 µg/L [1]. Dieses Faktenblatt beschreibt den aktuellen Wissensstand zum Vorkommen der Chlorothalonil-Metaboliten in Grund- und Oberflächenwasser und dem daraus gewonnenen Trinkwasser und zur Möglichkeit, diese in Aufbereitungsverfahren zu entfernen.

Das Breitbandfungizid Chlorothalonil kam sowohl auf landwirtschaftlichen Flächen (z.B. Getreide, Kartoffeln, Gemüse, Reben) als auch auf nicht-landwirtschaftlichen Flächen (z.B. Golfplätze) zur Bekämpfung von Pilzkrankheiten zum Einsatz. Von 2008 bis 2018 lagen die Verkaufsmengen in der Schweiz zwischen 32 und 66 Tonnen pro Jahr. Damit zählte Chlorothalonil in mehreren Jahren (2008, 2010-2014, 2017) zu den zehn meist verkauften Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen [2] in der Schweiz. Seit dem 1. Januar 2020 gilt ein Anwendungsverbot [3].

Verschiedene Chlorothalonil-Metaboliten im Trinkwasser nachgewiesen

2019 machte der Verband der Kantonschemiker auf die Belas-

tung einzelner Trinkwasserproben mit dem Chlorothalonil-Metaboliten «Chlorothalonil-Sulfonsäure (R417888)» aufmerksam. Demnach lag die Konzentration von R417888 in elf von 296 untersuchten Trinkwasserproben über 0.1 µg/L [4]. Aus der Pflanzenschutzmittel-Zulassung sind jedoch über 20 verschiedene Metaboliten von Chlorothalonil bekannt [5], sieben davon hat die Eawag in Grund- und Oberflächenwasser (Rohwasser) und daraus gewonnenem Trinkwasser eindeutig nachgewiesen (Abbildung). Mindestens einer dieser Metaboliten, R417811, kam in höheren Konzentrationen als R417888 vor [6, 7]. Da für die meisten anderen aus der Pflanzenschutzmittel-Zulassung bekannten Metaboliten keine analytischen Standards vorliegen, bleibt offen, ob sie mit der angewandten Methode auch hätten erfasst werden können. Eine Belastung des Rohwassers, aus dem Trinkwasser gewonnen wird, mit

dem Ausgangsstoff Chlorothalonil ist nicht zu erwarten, da der Stoff stark an Bodenpartikeln haftet und daher kaum ausgewaschen wird.

Die Metaboliten können basierend auf ihrer chemischen Struktur in zwei Kategorien eingeteilt werden: Sulfonsäuren und Phenole (Abbildung). Die Sulfonsäuren (v.a. R471811, R417888, R419492) treten im Trinkwasser häufiger und in höheren Konzentrationen auf. Viele kantonale und kommerzielle Labore haben in den vergangenen Monaten eine Analytik für die wichtigsten Metaboliten aufgebaut und mit einer vergleichenden Untersuchung zwischen den Laboren bestätigt, dass die Konzentrationen zuverlässig bestimmt werden können.

Analyse von zwei Metaboliten hat bereits hohe Aussagekraft

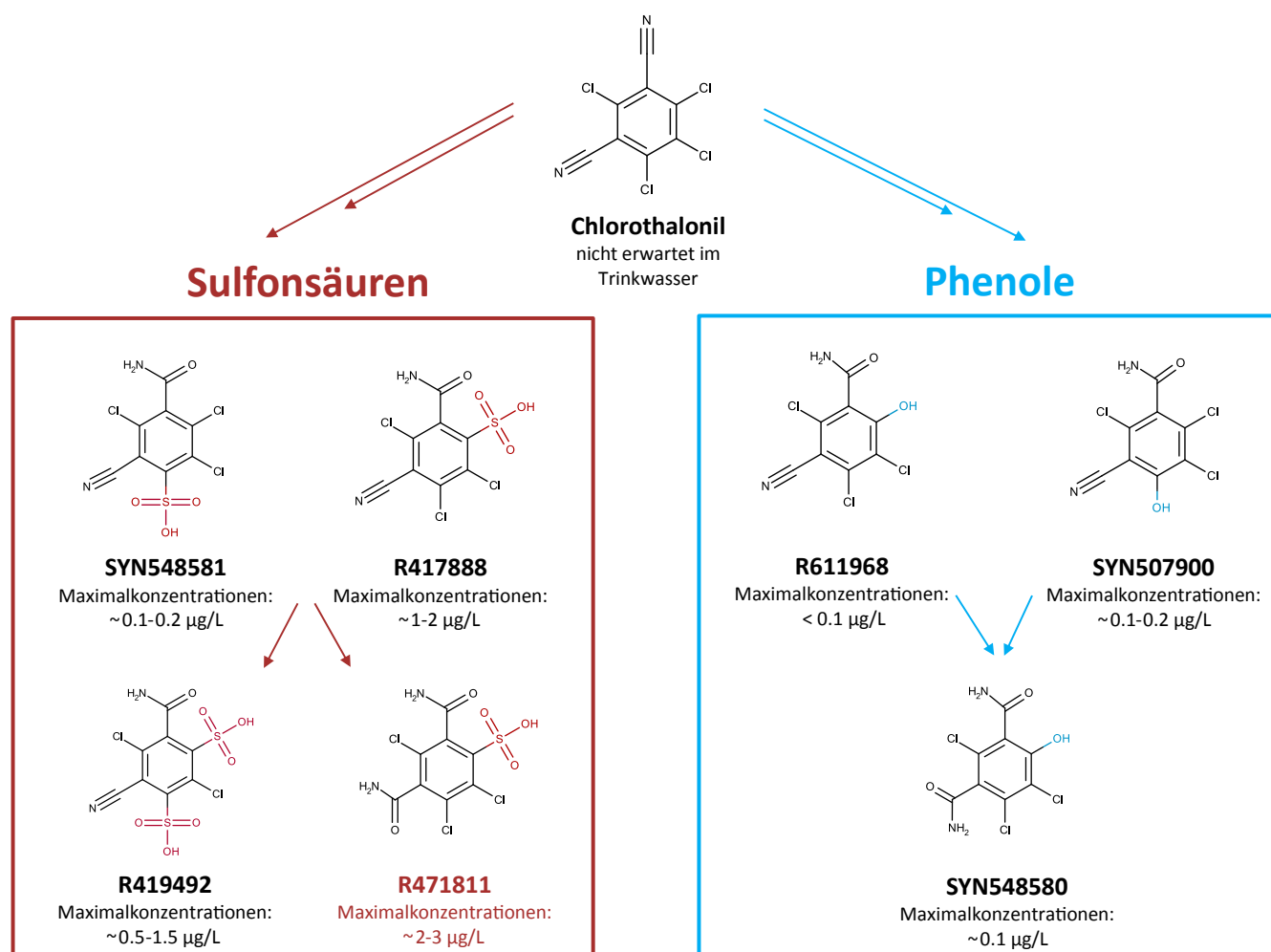
Nach unserer Einschätzung, basierend auf über 100 Proben aus Grund-, Oberflächen- und Trinkwasser, kann die Analyse in Trinkwasserproben auf die beiden Metaboliten R471811 und R417888 beschränkt werden. Eine Beanstandung des Trinkwassers erfolgt vor allem aufgrund des Metaboliten R471811, da dieser Metabolit in der Regel mit der höchsten Konzentration auftritt, gefolgt von den Metaboliten R417888 und R419492 (Tabelle). Die Quantifizierung des Metaboliten R419492 erfordert jedoch einen grösseren analytischen Auf-

wand. Soweit bekannt, tritt R419492 in geringeren Konzentrationen auf als R471811. Die Phenole (SYN507900, R611968, SYN548580) überschreiten den Trinkwasser-Höchstwert nur selten. Falls weder R471811 noch R417888 den Höchstwert von 0.1 µg/L überschreiten, ist eine Überschreitung des Höchstwerts für die Summenkonzentration (0.5 µg/L) unwahrscheinlich. Diese Einschätzung muss in den nächsten Monaten aber noch überprüft werden.

Belastung unterschiedlicher Trinkwasserressourcen

Überschreitungen des Trinkwasser-Höchstwerts sind vor allem in Grundwasservorkommen zu erwarten, in deren Einzugsgebiet Ackerbau betrieben wird. So wurde Chlorothalonil hauptsächlich auf Ackerkulturen angewendet, in geringeren Mengen jedoch auch auf Zierpflanzen und Rasenflächen. Grundwasser mit höher gelegenem Einzugsgebiet (ohne Ackerbau) ist vermutlich nicht oder nur geringfügig belastet. In Rohwasser aus grösseren Oberflächengewässern (z.B. Rhein, Zürichsee) liegen die Konzentrationen an Chlorothalonil-Metaboliten in der Regel unter 0.1 µg/L.

Das Gewässerschutzrecht verlangt, dass bei einer Gewässer-Verunreinigung die Ursachen beseitigt werden [8]. Dies ist mit dem Anwendungsverbot erfolgt. Wie schnell das Anwen-



Übersicht über Chlorothalonil-Metaboliten, welche im Roh- und Trinkwasser eindeutig nachgewiesen wurden sowie Grössenordnung der maximal gemessenen Konzentrationen. R471811 (rot) zeigt in der Regel die höchste Konzentration.

dungsverbot zu einer Verbesserung der Rohwasserqualität führen wird, ist kaum vorherzusagen. Die Konzentrationsentwicklung kann von Ort zu Ort verschieden sein, je nach Grundwasserneubildung, Reservoiren im Boden, Grundwasserverweilzeit oder anderen Faktoren. Aufgrund der Langlebigkeit der Metaboliten und der Erfahrung mit anderen Pestiziden, wie z.B. Chloridazon, ist allerdings nicht mit einer deutlichen Absenkung der Konzentrationen innerhalb der nächsten Jahre zu rechnen. Dies zeigt, wie wichtig frühzeitige und konsequente Massnahmen zur Verhinderung von Stoffeinträgen ins Grundwasser sind, darunter die zuverlässige Ausscheidung und der Schutz von Zuströmbereichen.

Aufbereitung des Rohwassers

Um die Höchstwerte möglichst bald einzuhalten, können andere Vorkommen aus Einzugsgebieten ohne ackerbauliche Nutzung erschlossen, die belasteten Rohwässer verdünnt oder technische Aufbereitungsmöglichkeiten in Betracht gezogen werden. In der Tabelle sind verschiedene Aufbereitungsverfahren bewertet, gestützt auf Erkenntnisse aus Untersuchungen in Wasserwerken, Pilotanlagen sowie Laborversuchen. Wir haben uns dabei auf die Eignung der Verfahren zur Entfernung der Chlorothalonil-Metaboliten beschränkt. **Weitere wichtige Faktoren wie Erstellungs- und Betriebskosten neuer Anlagen oder Energieverbrauch sind nicht in die Bewertung eingeflossen.**

Während die gängigen Aufbereitungsverfahren wie UV-Desinfektion, Ozonung und Aktivkohle eingeschränkt bis gut geeignet sind zur Entfernung/Abbau der Phenole, eignen sich diese Verfahren nicht oder nur eingeschränkt zur Entfernung/Abbau der Sulfonsäuren. Bei der Wahl des Aufbereitungsverfahrens sollte aber das primäre Ziel sein, die Sulfonsäure R471811 zu entfernen, da diese in der Regel die höchsten

Konzentrationen im Rohwasser aufweist. Gelingt es, die Konzentration von R471811 unter den Höchstwert zu senken, so ist zu erwarten, dass die übrigen Chlorothalonil-Metaboliten den Höchstwert ebenso einhalten.

R471811 verhält sich stabil in der UV-Desinfektion, Ozonung sowie gegenüber erweiterten Oxidationsverfahren mit OH-Radikalen (Advanced Oxidation Processes, AOPs). Frische Aktivkohle adsorbiert die Sulfonsäure R471811, jedoch erfolgt der Durchbruch bereits nach einem spezifischen Durchsatz von 25-50 m³/kg. Dies ist vergleichbar mit dem schlecht zu entfernenden Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure. Zur Entfernung von R471811 muss die Aktivkohle daher häufig ausgetauscht bzw. regeneriert werden, was mit hohen Kosten verbunden ist.

Alternativen bieten dichte Membranen (Nanofiltration, Umkehrosmose). Dabei wird das Rohwasser unter hohem Druck durch die Membran gepresst. Salze und organische Mikroverunreinigungen können die Membran nicht oder nur in geringem Mass passieren und verbleiben im Konzentrat. Das gefilterte Wasser muss zur Remineralisierung mit Salzen angereichert oder in ausreichendem Mass mit unbelastetem Rohwasser vermischt werden. Für das Konzentrat – rund 25% des aufbereiteten Wassers – muss eine weitergehende Aufbereitung in Betracht gezogen werden, bevor es in den Vorfluter eingeleitet wird (abhängig von einer Bewilligung durch die zuständigen Behörden). Verbrennen ist aus ökologischen und wirtschaftlichen Gründen fragwürdig. Zum Einsatz von Anionenaustauschern für die Entfernung der Metaboliten, wie sie z.B. für Sulfonate von perfluorierten Substanzen getestet werden, liegen noch keine experimentellen Daten vor.

	Sulfonsäuren				Phenole		
	R471811	R417888	R419492	SYN548581	SYN507900	SYN548580	R611968
Maximalkonzentrationen (Grössenordnung)	2-3 µg/L	1-2 µg/L	0.5-1.5 µg/L	0.1-0.2 µg/L	0.1-0.2 µg/L	~0.1 µg/L	<0.1 µg/L
Grundwasseranreicherung/ Uferfiltration	Stark abhängig von der Belastung des Oberflächengewässers, v.a. Verdünnungseffekt						
UV-Desinfektion	-	-	-	-	+/-	+/-	+/-
Ozonung	-	-	-	-	++	++	++
Erweiterte Oxidationsverfahren (OH-Radikale)	-	-	-	-	+	+	+
Aktivkohle	+/-	+	+/-	+	+	+	++
Umkehrosmose	++	++	++	++	++	++	++

- ungeeignet (keine Entfernung)
- +/- eingeschränkt geeignet
- + geeignet
- ++ gut geeignet

Chlorothalonil-Metaboliten und deren Maximalkonzentrationen im Roh- und Trinkwasser (soweit bekannt) sowie grundsätzliche verfahrenstechnische Eignung verschiedener Aufbereitungsverfahren für deren Entfernung aufgrund von Untersuchungen in Wasserwerken, Pilotanlagen und Laborversuchen. Weitere wichtige Faktoren wie Erstellungs- und Betriebskosten neuer Anlagen oder Energieverbrauch sind nicht in die Bewertung eingeflossen.

Quellen:

- ¹ Bundesamt für Lebensmittelsicherheit und Veterinärwesen (2019): Chlorothalonil. Abgerufen am: 03/01/2020; blv.admin.ch/blv/de/home/lebensmittel-und-ernaehrung/lebensmittelsicherheit/stoffe-im-fokus/pflanzenschutzmittel/chlorothalonil.html
- ² Bundesamt für Landwirtschaft (2019): Verkaufsmengen je Pflanzenschutzmittel-Wirkstoff. Abgerufen am: 03/01/2020; blw.admin.ch/blw/de/home/nachhaltige-produktion/pflanzenschutz/pflanzenschutzmittel/verkaufsmengen-der-pflanzenschutzmittel-wirkstoffe.html
- ³ Bundesamt für Landwirtschaft (2019): Zulassung für Chlorothalonil wird mit sofortiger Wirkung entzogen. Abgerufen am: 30/01/2020; blw.admin.ch/blw/de/home/services/medienmitteilungen.msg-id-77491.html
- ⁴ Verband der Kantonschemiker der Schweiz (2019): Pflanzenschutzmittel in Trinkwasser (Kampagnenbericht). Abgerufen am: 03/01/2020; kantonschemiker.ch/mm/VKCS%20Kampagne%202019%20Bericht_2019_09_09_D.pdf
- ⁵ EFSA (2018): Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance chlorothalonil. EFSA Journal, 16(1): 1-40.
- ⁶ Kiefer, K.; Müller, A.; Singer, H.; Hollender, J. (2019): New Relevant Pesticide Transformation Products in Groundwater Detected Using Target and Suspect Screening for Agricultural and Urban Micropollutants with LC-HRMS. Water Research, 165.
- ⁷ Kiefer, K.; Müller, A.; Singer, H.; Hollender, J.; Reinhardt, M. (2019): Pflanzenschutzmittel-Metaboliten im Grundwasser. Ergebnisse aus der NAQUA-Pilotstudie "Screening". Aqua & Gas, 99(11): 14-23.
- ⁸ SR 814.201: Gewässerschutzverordnung (GSchV) vom 28. Oktober 1998 (Stand am 1. Juni 2018). admin.ch/opc/de/classified-compilation/19983281/201806010000/814.201.pdf

Mehr Informationen: eawag.ch

Kontakt: Karin Kiefer und Prof. Dr. Juliane Hollender, Abteilung Umweltchemie, +41 58 765 54 93, juliane.hollender@eawag.ch
Prof. Dr. Urs von Gunten, Abteilung Wasserressourcen und Trinkwasser, +41 58 765 52 70, urs.vongunten@eawag.ch
Andri Bryner, Medienverantwortlicher, +41 58 765 51 04, andri.bryner@eawag.ch