

Empfehlungsliste für das Monitoring von Pflanzenschutzmittel-Metaboliten in deutschen Grundwässern

Banning H.¹⁾*, Bialek K.²⁾, Czub G.²⁾, Müller A.¹⁾, Pickl C.¹⁾, Scheithauer M.³⁾, Straus G.³⁾, Tüting W.²⁾

1) Umweltbundesamt (UBA)

2) Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL)

3) Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU)

* helena.banning@uba.de

Die vorliegende Empfehlungsliste für das Monitoring pflanzenschutzrechtlich (nicht) relevanter Metaboliten in deutschen Grundwässern (Anlage 1) enthält 52 Metaboliten in drei Prioritätsstufen, die zur Erweiterung von Grundwassermonitoringprogrammen in landwirtschaftlich geprägten Gegenden vorgeschlagen werden. Diese Auswahl resultierte aus einer Datenbasis von ca. 300 Metaboliten mit abgeschätzten Grundwassereinträgen von $> 0,1 \mu\text{g/L}$. Sie ist als generelle Empfehlung zu verstehen, die ggf. regional je nach dominierenden Anbaukulturen angepasst werden kann. Die Empfehlungsliste ist geeignet zur Erweiterung von Monitoringprogrammen der Länder, z.B. gemäß Anlage 4 der Grundwasserverordnung (GrwV, 2017), sowie für andere Akteure, die Grundwassermonitoring durchführen (z.B. Wasserversorger, lokale Behörden).

Erläuterungen zu Auswahl und Priorisierung

Die Metabolitenliste in Anlage 1 entstand aus einer grundlegenden Überarbeitung der bestehenden Empfehlungsliste des UBA (Müller und Banning, 2017). In Kooperation mit dem Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) und dem Bayerischen Landesamt für Umwelt (LfU) konnte eine erweiterte Datenbasis in Auswahl und Priorisierung der Metaboliten einbezogen werden. Außerdem haben sich im Laufe von Wirkstoffverfahren kleinere Änderungen durch neue Daten ergeben wie etwa die Relevanzbewertung einzelner Metaboliten.

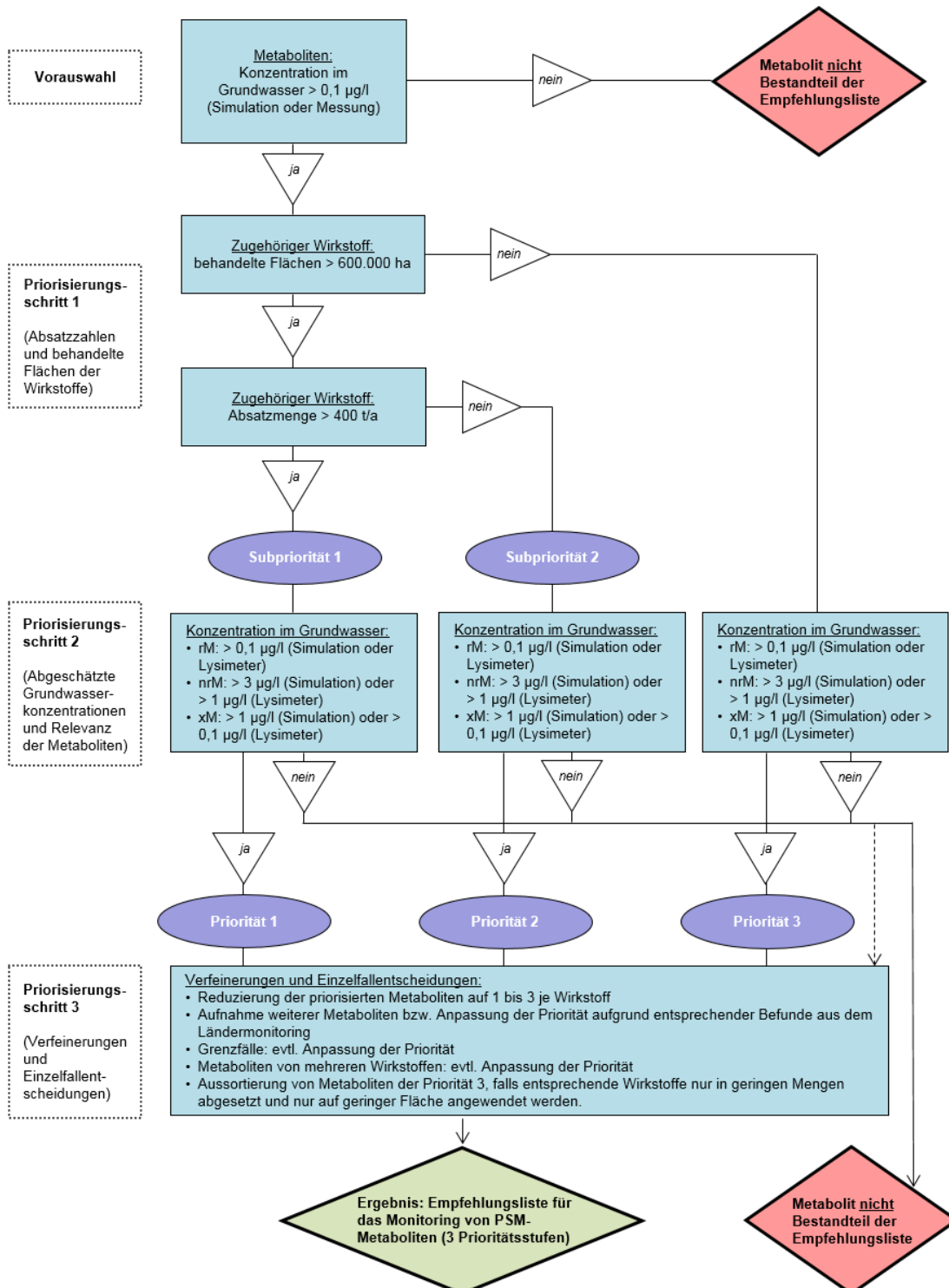
Prinzipiell wurde der größte Teil der in Deutschland derzeit zugelassenen und einige bedeutende nicht mehr zugelassene Wirkstoffe herangezogen. Deren Metaboliten, für die Konzentrationen im Grundwasser in Höhe von $> 0,1 \mu\text{g/L}$ simuliert und/oder gemessen wurden, bildeten die Basis und wurden nach aktuellem Sachstand wie im Folgenden beschrieben priorisiert. Wegen der Fülle an Wirkstoffen und der Komplexität im Umgang mit Metaboliten ist jedoch nicht auszuschließen, dass einzelne Wirkstoffe

oder Metaboliten, die Berücksichtigung finden müssten, hier nicht oder nicht entsprechend ihres aktuellen Status einbezogen wurden. Es ist geplant, diese Empfehlungsliste regelmäßig zu aktualisieren, wobei je nach Wissensstand sowohl der Relevanzstatus angepasst als auch Metaboliten entfernt oder hinzugenommen werden können. Insbesondere aufgrund der aufgezeigten Dynamik soll dieses Dokument nicht als Grundlage für regulatorische Entscheidungen dienen (siehe „Ergänzende Hinweise“ am Textende).

Abbildung 1 fasst die im Folgenden beschriebenen Priorisierungsschritte zusammen.

Abbildung 1: Schema zur Auswahl und Priorisierung von Metaboliten für die Empfehlungsliste

gestrichelter Pfeil – Einzelfallentscheidungen

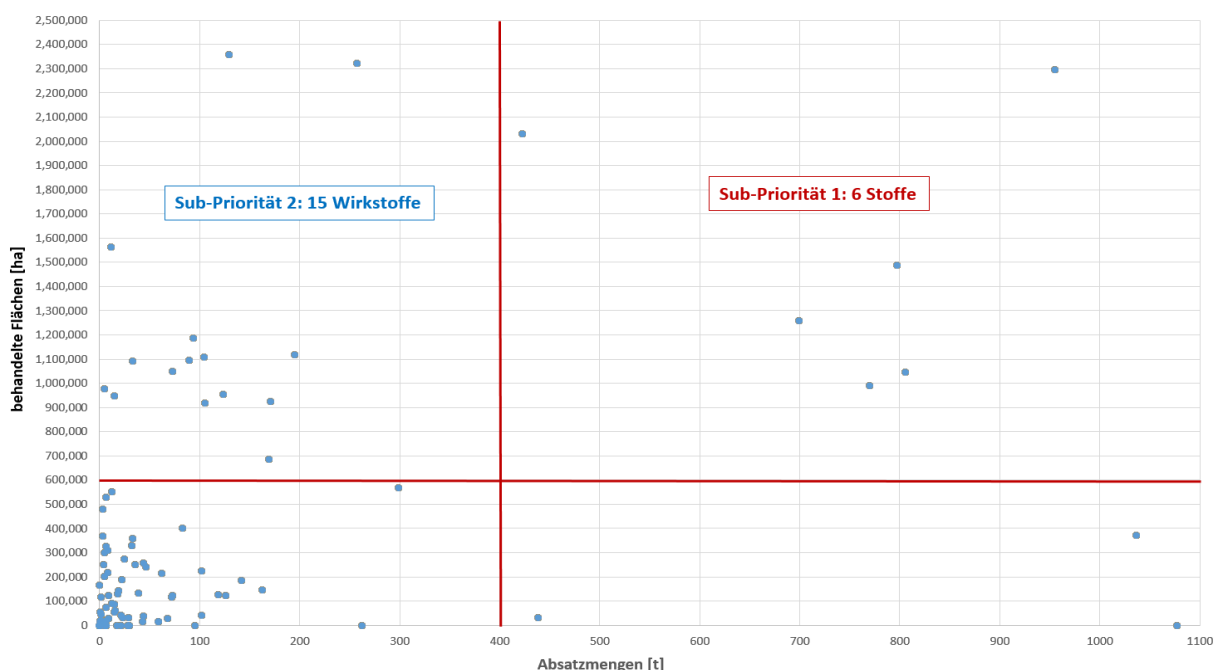


Priorisierungsschritt 1: Absatzzahlen und behandelte Flächen der Wirkstoffe

Die Wirkstoffe wurden zunächst anhand ihrer Bedeutung für die landwirtschaftliche Praxis priorisiert, indem sowohl die Absatzzahlen von Wirkstoffen in Deutschland (BVL, 2017) als auch extrapolierte Daten zu behandelten Flächen (JKI, 2014) herangezogen wurden. Die Absatzzahlen wurden über sechs Jahre gemittelt (2010-2016). Für Einzelfallentscheidungen bzgl. Metaboliten wurden zusätzlich die Absatztrends seit 2006 verwendet. Abbildung 2 stellt die Absatzmengen der Wirkstoffe in Abhängigkeit zu deren extrapolierten behandelten Flächen dar. Vor allem aufgrund sehr unterschiedlicher wirkstoffspezifischer Aufwandmengen pro Anwendung ergibt sich keine lineare Beziehung. Die Punktwolke konnte allerdings auf Basis visueller Einschätzung in vier Sektoren aufgeteilt werden, indem bei einer Absatzmenge von 400 t und einer behandelten Fläche von 600.000 ha eine Grenze gezogen wurde (Abbildung 2). Im unteren linken Feld ist eine Vielzahl an Wirkstoffen verortet, die jeweils eher weniger häufig verwendet werden. In der oberen rechten Ecke finden sich die sechs Stoffe, die in sehr hohen Mengen verkauft und angewendet werden und deshalb mit Subpriorität 1 versehen werden. Glyphosat gehört auch zu diesen Stoffen und findet hier weiterhin Beachtung, wurde aus Gründen der Skalierung allerdings aus der Abbildung entfernt (Absatz > 5000 t). Der Sektor oben links enthält Wirkstoffe mit hohem Grad an behandelten Flächen, aber eher moderaten Absatzmengen, was auf Stoffe hindeutet, die eine hohe spezifische Wirksamkeit haben und mit geringen Aufwandmengen (g/ha) auskommen. Abhängig von ihren Stoffeigenschaften können diese Stoffe hinsichtlich des Risikos für Grundwassereinträge jedoch eine hohe Bedeutung haben. Aufgrund von Datenunsicherheiten der extrapolierten behandelten Flächen (JKI, 2014) sowie der Bedeutung absoluter Absatzmengen wird diesen Stoffen die Subpriorität 2 zugeordnet. Der Sektor unten rechts beinhaltet lediglich drei Wirkstoffe, die an dieser Stelle zunächst keine Berücksichtigung finden, aber aufgrund ihrer Stoffeigenschaften in späteren Priorisierungsschritten wieder einbezogen wurden.

Abbildung 2: Behandelte Flächen und Absatzmengen von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen

Extrapolierte behandelte Flächen (JKI, 2014) in Abhängigkeit zu Absatzmengen (Jahresmittelwert aus 2010-2016, BVL, 2017) von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen (blaue Punkte) in Deutschland (Glyphosat wurde aus Skalierungsgründen entfernt (Absatzmenge > 5000 t)).



Priorisierungsschritt 2: Abgeschätzte Grundwasserkonzentrationen und Relevanz der Metaboliten

Für den zweiten Priorisierungsschritt wurden die Metaboliten in drei Gruppen aufgeteilt:

- 1) Relevante Metaboliten (rM)
- 2) Nicht relevante Metaboliten (nrM)
- 3) Metaboliten, die von der Europäischen Lebensmittelbehörde (EFSA) auf Grundlage der Eigenschaften des Wirkstoffs als relevant zwischenbewertet wurden und für die keine entlastenden metabolitenspezifischen Daten vorliegen (xM)

Diese Gruppierung ist sinnvoll, weil die pflanzenschutzrechtliche Bewertung von Metaboliten als „relevant“ abhängig von der Datenbasis zu Wirkstoff und Metabolit sowie dem Stand der Wirkstoffprüfung auf EU-Ebene einen unterschiedlichen Status aufweisen kann (Laabs et al., 2015). Die folgende Erläuterung der Kategorien verdeutlicht dies.

Zu 1 (rM): Metaboliten, für die eine biologische Wirksamkeit oder eine besondere (gen-)toxikologische, ökotoxikologische, gesundheitsschädliche oder mutagene Wirkung nachgewiesen wurden, sind pflanzenschutzrechtlich als relevante Metaboliten (rM) zu bewerten. Solche rM wurden in die Empfehlungsliste aufgenommen, wenn für sie eine Grundwasserkonzentration von $> 0,1 \mu\text{g/L}$ in einer Simulation abgeschätzt oder in einer Lysimeterstudie gemessen worden ist.

Zu 2 (nrM): Metaboliten, für die sowohl biologische Wirksamkeit als auch (öko-)toxikologische Relevanz ausgeschlossen werden konnten, sind als nicht relevante Metaboliten (nrM) zu betrachten. Solche Metaboliten wurden nur dann für die Empfehlungsliste vorpriorisiert, wenn für sie in einer Simulation eine Grundwasserkonzentration von $> 3 \mu\text{g/L}$ abgeschätzt oder in einer Lysimeterstudie $> 1 \mu\text{g/L}$ gemessen worden ist. Dieses Auswahlkriterium wurde in Anlehnung an das Konzept der Gesundheitlichen Orientierungswerte (Umweltbundesamt, 2008; Umweltbundesamt, 2019) gewählt. Gleichzeitig trägt es dem wissenschaftlichen Konsens darüber Rechnung, dass Lysimeterdaten i.d.R. realitätsnäher als Grundwassersimulationen sind (FOCUS, 2014).

Zu 3 (xM): Metaboliten, für die (noch) keine geeigneten entlastenden Daten vorliegen, werden im Rahmen der EU-Wirkstoff-Genehmigungsverfahren von der EFSA anhand der Eigenschaften des Wirkstoffs als toxikologisch relevant zwischenbewertet. Alle Metaboliten, die zum Zeitpunkt der Listenerstellung in einer solchen Zwischenbewertung von der EFSA als relevant kategorisiert waren, wurden in der vorliegenden Empfehlungsliste mit „xM“ gekennzeichnet. Diese Einordnung darf nicht mit der Einstufung „rM“ gleichgesetzt werden. Denn eine Reihe dieser Metaboliten wurde in der Vergangenheit zu einem späteren Zeitpunkt entweder durch die abschließende Legaleinstufung des Wirkstoffs durch die Europäischen Chemikalienagentur (ECHA) oder auf der Basis entlastender metabolitenspezifischer Daten als nrM klassifiziert. Um dem Vorsorgeprinzip Rechnung zu tragen, wurden hier alle als xM eingeordneten Metaboliten, für die Konzentrationen $> 1 \mu\text{g/L}$ im Grundwasser durch Simulation abgeschätzt oder $> 0,1 \mu\text{g/L}$ in Lysimeterstudien gemessen wurden, ebenfalls vorpriorisiert. Die Kategorie „xM“ wurde nur zur Priorisierung der Messempfehlung herangezogen. Sie hat keine unmittelbaren regulatorischen Konsequenzen in der Pflanzenschutzmittelzulassung und bedingt auch keine entsprechenden Handlungsempfehlungen (siehe „Ergänzende Hinweise“ am Textende).

Sobald sich der Relevanzstatus durch metabolitenspezifische Daten oder eine Legaleinstufung des Wirkstoffs durch ECHA ändert, können die betroffenen Metaboliten einer der beiden Relevanzgruppen (rM oder nrM) zugeordnet und die Liste entsprechend angepasst werden.

Aus den beiden beschriebenen Priorisierungsschritten ergeben sich drei Gesamtprioritäten:

- **Priorität 1:** erfüllt Kriterien des Prioritätsschritts 1 (-> Subpriorität 1) sowie des Prioritätsschritts 2
- **Priorität 2:** erfüllt Kriterien des Prioritätsschritts 1 (-> Subpriorität 2) sowie des Prioritätsschritts 2
- **Priorität 3:** erfüllt Kriterien des Prioritätsschritts 2

Daraus resultierte eine immer noch große Zahl an Metaboliten, weshalb für eine praktikable Empfehlungsliste weitere Verfeinerungen notwendig waren.

Priorisierungsschritt 3: Verfeinerungen und Einzelfallentscheidungen

Um die Gesamtzahl empfohlener Metaboliten zu begrenzen und ein möglichst großes Wirkungsspektrum abzudecken, wurde die Anzahl priorisierter Metaboliten auf 1-3 pro Wirkstoff reduziert. Im Falle von Nachweisen können lokal sukzessive weitere Metaboliten des betreffenden Wirkstoffs hinzugezogen werden. Diese 1-3 Metaboliten wurden anhand ihrer abgeschätzten Grundwasserkonzentrationen aus Simulation und Lysimeter ausgewählt, außerdem wurden ggf. Informationen aus LAWA (2015), NLWKN (2016) und LfU (2018) hinzugezogen. Falls vorhanden, wurden jeweils diejenigen Metaboliten bevorzugt, die schon in einem der letztgenannten Berichte berücksichtigt worden sind, da die Verfügbarkeit von Analysemethoden und -standards vorausgesetzt und der Aufwand zur Aufnahme in ein Monitoringprogramm als geringer eingestuft wurde. LAWA (2015), NLWKN (2016) und LfU (2018) wurden darüber hinaus mit den hier ausgewählten Metaboliten der Prioritäten 1-3 verglichen, um weitere Stoffe zu identifizieren, die ein potenzielles Grundwassereintragsrisiko darstellen. Außerdem wurden Grenzfälle, auch unter Berücksichtigung weiterer Informationen, identifiziert, ggf. neu einbezogen oder in ihrer Priorität angepasst. Metaboliten, die in Abweichung von den Priorisierungsschritten 1 und 2 eingeordnet wurden, sind im Folgenden dokumentiert und erläutert:

- Der simulierte Grundwasserwert des **Metaboliten M44 von Bixafen** liegt knapp unterhalb der Schwelle von 3 µg/L, weshalb er zuvor keiner Priorität zugeordnet wurde. Jedoch wird Bixafen auf einer sehr großen Fläche angewendet. Daher wurde M44 in Priorität 2 hinzugefügt.
- Der Wirkstoff **Metamitron** wurde in Priorisierungsschritt 1 herausgefiltert, sein Metabolit **Desamino-Metamitron** wurde in Priorisierungsschritt 2 aussortiert. Allerdings wurde der Metabolit aufgrund sehr hoher Absatzmengen von Metamitron trotz eines eher geringen simulierten Grundwasserwerts von ca. 1 µg/L in Priorität 3 hinzugefügt.
- Die **Metaboliten von Pethoxamid** wurden gemäß oben beschriebenem Vorgehen Priorität 3 zugeordnet. Allerdings ist die Größe der behandelten Fläche nur knapp unterhalb der Grenze von 600.000 ha. Außerdem sind hohe abgeschätzte Grundwasserkonzentrationen aus Simulationen verschiedener Anwendungen und

Lysimetern bekannt. Darüber hinaus könnte Pethoxamid künftig häufiger als Ersatz für Metazachlor angewendet werden, da es sich aus Sicht des Pflanzenschutzmanagements sehr gut eignet (Wolber et al., 2015) und vermehrt in Wasserschutzstrategien und für Metazachlor-Verbotsgebiete (NG 301) von Pflanzenschutzdiensten empfohlen wird. Daher wurden die Metaboliten **Met42** und **Met101** von Pethoxamid Priorität 2 zugeordnet.

- **Chloridazon und seine Metaboliten** wurden gemäß Priorisierungsschritten 1 und 2 der Priorität 3 zugeordnet. Die Absatzzahlen sind gering und seit 10 Jahren rückläufig, auch sind die behandelten Flächen eher gering. Allerdings sind speziell für die Metaboliten dieses Wirkstoffs sehr hohe gemessene Konzentrationen in vielen Gebieten bekannt (siehe auch LAWA, 2015; NLWKN, 2016; LfU, 2018; BVL, 2018). Die Genehmigung des Wirkstoffes läuft Ende 2018 aus, dennoch ist es sinnvoll, die kontaminierten Grundwasserleiter und deren Konzentrationsentwicklungen weiter zu beobachten. Daher wurden die Metaboliten von Chloridazon der Priorität 1 zugeordnet.
- Der Wirkstoff **Tolyfluanid** wurde im ersten Priorisierungsschritt aussortiert. Allerdings sind analog zu Chloridazon viele Funde des Metabolit **NN-DMS** sowie dessen Potenzial zur Bildung toxischer Substanzen bei der Trinkwasseraufbereitung bekannt (Schmidt und Brauch, 2008), weshalb NN-DMS ebenfalls der Priorität 1 zugeordnet wurde.
- Die Wirkstoffe **Dichlobenil** und **Fuopicolide** wurden im ersten Priorisierungsschritt aussortiert. Allerdings gibt es viele Nachweise in teils hohen Konzentrationen des Metaboliten **2,6-Dichlorbenzamid**, der aus beiden Wirkstoffen gebildet wird. Deshalb wurde 2,6-Dichlorbenzamid der Priorität 2 zugeordnet.
- Der Wirkstoff **Glyphosat** wurde aufgrund seiner hohen Absatzzahlen und behandelten Flächen in Subpriorität 1 eingestuft, sein Metabolit **AMPA** weist allerdings geringe simulierte Konzentrationen im Grundwasser auf, sodass er zunächst herausgenommen wurde. Aufgrund der besonderen Bedeutung des Wirkstoffs Glyphosat als flächendeckend angewandter Wirkstoff und aufgrund einzelner Funde des Metaboliten AMPA in LAWA (2015), NLWKN (2016) und LfU (2018) wurde AMPA in Priorität 3 hinzugefügt.
- Für den Wirkstoff **Terbuthylazin** wurden gemäß Priorisierungsschritt 2 die Metaboliten **MT13** und **MT14** ausgewählt. Beide Metaboliten wurden zusätzlich in Lysimeter- und Monitoringstudien nachgewiesen (EFSA, 2017a). Für **MT13**, **LM5** und **LM6** wurden mehrere Funde in LAWA (2015) und LfU (2018) dokumentiert, weshalb diese drei Stoffe in die Empfehlungsliste mit Priorität 1 aufgenommen werden.
- Für den Wirkstoff **Dimethachlor** wurden u.a. der Metabolit **CGA 50266** gemäß Priorisierungsschritt 2 ausgewählt. Allerdings wurden in LfU (2018) viele Funde für den Dimethachlor-Metaboliten **CGA 369873** dokumentiert, weshalb dieser statt **CGA 50266** herangezogen wurde. Aufgrund dieser hohen Zahl an Funden wurden die Dimethachlor-Metaboliten der Priorität 1 zugeordnet.
- Die hohe Anzahl an Metaboliten, die Priorität 3 zugeordnet waren, ließen es sinnvoll erscheinen, weitere Verfeinerungen vorzunehmen. So wurden auf Grundlage von hier dokumentierten Einzelfallentscheidungen Wirkstoffe aussortiert, die in sehr geringen Mengen abgesetzt werden und nur auf sehr geringer Fläche angewendet werden. Es wird davon ausgegangen, dass solche Wirkstoffe für Spezialanwendungen herangezogen werden und somit lokal, nicht jedoch regional oder national, einen signifikanten Einfluss auf die Grundwasserqualität ausüben. Folgende Wirkstoffe und deren Metaboliten wurden aus diesem Grund aussortiert:

- Ametoctradin (geringe Absatzmenge und behandelte Fläche)
- Clethodim (äußerst geringe Absatzmenge und behandelte Fläche)
- Fluazifop-P (geringe Absatzmenge und behandelte Fläche)
- Flupyrsulfuron-methyl-Na-Metabolit (äußerst geringe Absatzmenge und geringe behandelte Fläche)
- Iprodion (Genehmigung ausgelaufen, geringe Absatzzahlen)
- Iprovalicarb (äußerst geringe Absatzmenge, relativ geringe simulierte Konzentration)
- Isoxaben (äußerst geringe Absatzmenge und behandelte Fläche)
- Kresoxim-methyl (geringe Absatzmenge und behandelte Fläche)
- Meptyldinocap (äußerst geringe Absatzmenge und behandelte Fläche, zurzeit keine Zulassungen in Deutschland)
- Metribuzin (geringe Absatzzahlen und Flächen)
- Penoxsulam (äußerst geringe Absatzmengen und Flächen)
- Pirimicarb (geringe Absatzzahlen und Flächen, relativ geringe simulierte Grundwasserkonzentration)
- Propyzamid (geringe Absatzzahlen und Flächen, v.a. Anwendungen in Sonderkulturen)
- Sedaxane (keine Zulassung in Deutschland, keine Informationen über frühere Absatzzahlen oder behandelte Flächen)
- Silthiofam (äußerst geringe Absatzmengen)
- Thifensulfuron-methyl (äußerst geringe Absatzmengen und geringe Flächen, abgedeckt durch Metabolit IN-A4098)
- Triflursulfuron-methyl (äußerst geringe Absatzmengen und geringe Flächen, abgedeckt durch Metabolit IN-A4098)

Zusätzlich wurden folgende Metaboliten, die von mehreren Wirkstoffen in signifikanten Mengen gebildet werden und von denen ein bekanntes Grundwassereintragspotenzial ausgeht, in Priorität 1 hinzugefügt:

- **1,2,4-Triazol** – relevanter Metabolit, der von vielen Azolfungiziden gebildet wird und sehr mobil ist. Eine andere bekannte und quantitativ bedeutende Eintragsquelle sind Düngemittel.
- **TFA** – Metabolit, der von Flurtamone und Flufenacet sowie möglicherweise von weiteren Wirkstoffen mit einer CF₃-Gruppe gebildet wird und sehr mobil und persistent ist. Andere Eintragsquellen können Industriechemikalien, Pharmazeutika u.a. sein. TFA wurde in mehreren Grundwasserleitern in relativ hohen Konzentrationen nachgewiesen (z.B. Steverkooperation, 2017; Brauch et al., 2017). Der Metabolit wurde aufgrund der Stoffeigenschaften von Flurtamone als relevant zwischenbewertet (EFSA, 2017b) und wäre hier folgerichtig als xM zu klassifizieren. Die umfassende Datenlage zu TFA rechtfertigt allerdings eine Einordnung als nrM in diesem Einzelfall. So wird auch TFA in der GOW-Liste des UBA als nrM geführt (Umweltbundesamt, 2019).
- **IN-A4098** – Metabolit, der von mehreren Sulfonylharnstoffen gebildet wird, z.B. Iodosulfuron, Metsulfuron, Thifensulfuron-methyl und Tribenuron-methyl. IN-A4098 wurde aufgrund der Stoffeigenschaften von Thifensulfuron-methyl von der EFSA als relevant zwischenbewertet (EFSA, 2015). Diese Zwischenbewertung wurde durch die ECHA-Legaleinstufung entlastet, womit IN-A4098 als nrM eingeordnet werden kann.
- **IN-00581** – nicht relevanter Metabolit, der von mehreren Sulfonylharnstoffen gebildet wird, z.B. Triflursulfuron-methyl, Iodosulfuron, Metsulfuron und Tribenuron-methyl.

Abschließend wurde für alle Stoffe mit hohen Absatzmengen und behandelten Flächen, aber geringen simulierten oder gemessenen Grundwassereinträgen überprüft, ob es zusätzliche Indizien für Grundwassereintragsrisiken gibt. Dies war nicht der Fall, da alle betroffenen Stoffe durch die aufgeführten Einzelfallentscheidungen bereits abgedeckt waren.

Ergänzende Hinweise

Aus den Priorisierungsschritten 1-3 ergibt sich die Liste in Anhang 1, die als Messempfehlung konzipiert wurde. Diese ist nicht mit einer Handlungsempfehlung zum weiteren Umgang mit evtl. gemessenen Grundwasserkonzentrationen wie beispielsweise die Ableitung von Managementmaßnahmen gleichzusetzen. Die Bewertung einer Grundwasserkonzentration kann in verschiedenen Regelungsbereichen unterschiedlich sein, wie sich beispielhaft an den nicht relevanten Metaboliten zeigt. Während in der prospektiven Risikobewertung von Pflanzenschutzmitteln für nrM derzeit ein Leitwert von 10 µg/L angenommen wird, werden in der Trinkwasserhygiene häufig Gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) von 1 bzw. 3 µg/L verwendet (SANCO/221/2000, rev. 10, 2003; Umweltbundesamt, 2019). Zur Bewertung der chemischen Qualität von Grundwasserkörpern gibt es bisher keinen Schwellenwert für nrM (GrwV, 2017). Auch die Dynamik in der Relevanzklassifikation von Metaboliten innerhalb des EU-Wirkstoffverfahrens (siehe Priorisierungsschritt 2) verdeutlicht, dass Stoffe nicht immer eindeutig bekannten Kategorien zuzuordnen sind. Für jene Metaboliten, die von der EFSA als relevant zwischenbewertet wurden, bei denen sich aber die Klassifikation noch ändern kann (in Priorisierungsschritt 2 als xM bezeichnet), kann eine kontextabhängige Einzelfallbetrachtung sinnvoll sein, falls erhöhte Konzentrationen gemessen werden.

Wenn Sie Überschreitungen der im Pflanzenschutzrecht geltenden Grenz- und Leitwerte detektieren, können Sie diese dem BVL zum Zweck der Veranlassung einer Fundaufklärung melden (BVL, 2019). Dies ist möglich für Befunde von relevanten Metaboliten oberhalb von 0,1 µg/L und für Befunde von nicht relevanten Metaboliten oberhalb von 10 µg/L, allerdings nur, wenn Pflanzenschutzmittel mit dem verursachenden Wirkstoff in Deutschland zugelassen sind (Informationen zum Zulassungsstatus sind verfügbar in der Online-Datenbank Pflanzenschutzmittel, BVL, o.J.). Befunde oberhalb des GOW können seitens des BVL zur Kenntnis an den Zulassungsinhaber weitergeleitet werden.

Referenzen

- Brauch, H.-J., Nödler, K. und Scheurer, M. (2017): Vorkommen und Bedeutung von Triflouracetat (TFA) für die Wasserversorgung. In: TZW aktuell, Ausgabe 42, 04/2017, S. 2:
<http://www.tzw.de/pdf/newsletter/tzwaktuell42.pdf>
- BVL (2017): Absatzzahlen von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen in Deutschland, 2006-2016 (interne Daten).
- BVL (2018): Anwendungsbeschränkungen für bestimmte Pflanzenschutzmittel zum Schutz von Grundwasservorkommen, die zur Trinkwassergewinnung herangezogen werden (Anwendungsbestimmung NG301-1): <https://www.bvl.bund.de/ng301>
- BVL (o.J.): Online-Datenbank Pflanzenschutzmittel <https://www.bvl.bund.de/psmdb>
- BVL (2019): Fundaufklärung bei Grenz- und Leitwertüberschreitungen von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen bzw. deren relevanter und nicht relevanter Metaboliten im Grundwasser: www.bvl.bund.de/fundaufklaerung
- EFSA (2015): EFSA Conclusion zu Thifensulfuron-methyl: EFSA Journal 2015;13(7):4201
- EFSA (2017a): EFSA Conclusion zu Terbutylazin: EFSA Journal 2017;15(6):4868
- EFSA (2017b): EFSA Conclusion zu Flurtamone: EFSA Journal 2017;15(8):4976
- EFSA (2017c): EFSA Conclusion zu Pethoxamid: EFSA Journal 2017;15(9):4981
- EFSA (2017d): EFSA Conclusion zu Trifloxystrobin: EFSA Journal 2017;15(10):4989
- EFSA (2018): EFSA Conclusion zu Chlorthalonil: EFSA Journal 2018;16(1):5126
- FOCUS (2014): Assessing Potential for Movement of Active Substances and their Metabolites to Ground Water in the EU. The Final Report of the Ground Water Work Group of FOCUS. Sanco/13144/2010, version 3, 10 October 2014 (S. 59ff und S. 142ff):
http://esdac.jrc.ec.europa.eu/public_path/projects_data/focus/gw/NewDocs/focusGWReportOct2014.pdf
- GrwV (2017): Auszug aus Grundwasserverordnung (GrwV) Anlage 4: „Um die Auswirkungen der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln auf das Grundwasser beurteilen zu können, sind die betroffenen Grundwasserkörper auch auf pflanzenschutzrechtlich nicht relevante Metabolite hin zu überwachen.“
- JKI (2014): Statistische Erhebungen zur Anwendung von Pflanzenschutzmitteln in der Praxis (PAPA). Behandlungsflächen: <https://papa.julius-kuehn.de/index.php?menuid=53>
- Laabs, V., Leake, C., Botham, P., Melching-Kollmuss, S. (2015): Regulation of non-relevant metabolites of plant protection products in drinking and groundwater in the EU: Current status and way forward. Regulatory Toxicology and Pharmacology, DOI 10.1016/j.yrtph.2015.06.023
- LAWA (2015): Bund/Länder Arbeitsgemeinschaft Wasser. Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit. Pflanzenschutzmittel. Berichtszeitraum 2009-2012.
- LfU (2018): Landesamt für Umwelt, Bayern. Entwicklung der PSM-Belastung in bayerischen Gewässern – Bilanz nach 30 Jahren PSM-Monitoring:
http://www.bestellen.bayern.de/shoplink/lfu_all_00146.htm.

- Müller, A. und Banning, H. (2017): Übersicht zu Wirkstoffen aus zugelassenen Pflanzenschutzmitteln sowie deren relevante (rM) und nicht relevante Metaboliten (nrM) für die eine Berücksichtigung im Grundwassermonitoring empfohlen wird, Stand 05/2017
- NLWKN (2016): Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz. Band 23 – Themenbericht Pflanzenschutzmittel, Wirkstoffe und Metaboliten im Grundwasser, Datenauswertung 1989 bis 2013.
- Sanco/221/2000 – rev. 10 – final (Feb. 2003): Guidance Document on the Assessment of the Relevance of Metabolites in Groundwater of Substances regulated under Council Directive 91/414/EEC. European Commission, Health & Consumer Protection Directorate – General.
- Schmidt, C. K. and Brauch, H.-J. (2008): *N,N*-Dimethylsulfamide as Precursor for *N*-Nitrosodimethylamine (NDMA) Formation upon Ozonation and its Fate During Drinking Water Treatment. Environ. Sci. Technol. 42 (2008), p. 6340–6343.
- Steuerkooperation (2017): Bericht 2016 - Kooperation Land- und Wasserwirtschaft im Einzugsgebiet der Stevertalsperre; Landwirtschaftskammer NRW:
www.gelsenwasser.de/fileadmin/gelsenwasser_de/content/aus_verantwortung/koop_bericht_2016.pdf
- Umweltbundesamt (2008): Trinkwasserhygienische Bewertung stoffrechtlich „nicht relevanter“ Metaboliten von Wirkstoffen aus Pflanzenschutzmitteln im Trinkwasser. Empfehlung des Umweltbundesamtes nach Anhörung der Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit beim Umweltbundesamt. Bundesgesundheitsbl - Gesundheitsforsch - Gesundheitsschutz 2008, 51:797–801:
https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/377/dokumente/nicht_relevante_metaboliten.pdf
- Umweltbundesamt (2019): Gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) für nicht relevante Metaboliten (nrM) von Wirkstoffen aus Pflanzenschutzmitteln (PSM), Fortschreibungsstand: Januar 2019:
<https://www.umweltbundesamt.de/dokument/gesundheitsliche-orientierungswerte-gow-fuer-nicht>
- Wolber, D., Niehoff, T.-K., Warnecke-Busch, G. (Landwirtschaftskammer Niedersachsen, Pflanzenschutzamt) (2015): Raps ohne Metazachlor? DLG-Mitteilungen 8/2015.

Anlage 1: Empfehlungliste für das Monitoring von Pflanzenschutzmittel-Metaboliten in deutschen Grundwässern

Wirkstoff	WB ⁽⁶⁾	Hauptkultur(en) der Wirkstoffanwendung ⁽⁷⁾	Metabolit					
			Bezeichnung	Chemische Bezeichnung	Relevanz ⁽¹⁰⁾	CAS-Nr.	LAWA-Nr.	Priorität
Priorität 1								
Chloridazon ⁽¹⁾	H	Rüben	Desphenyl-Chloridazon (B) *	5-amino-4-chloro-3(2H)-pyridazinone	nrM	6339-19-1		1
			Methyl-desphenyl-Chloridazon (B1) *	5-amino-4-chloro-2-methyl-3(2H)-pyridazinone	nrM	17254-80-7		1
Chlorthalonil	F	Getreide, Spargel	R419492 (M8) *	4-carbamoyl-2,5-dichloro-6-cyanobenzene-1,3-disulfonic acid	xM ⁽¹¹⁾			1
			Chlorthalonil-Sulfonsäure (R 417888/Vis-01, M12) *	2-carbamoyl-3,5,6-trichloro-4-cyanobenzene-1-sulfonic acid	xM ⁽¹¹⁾	1418095-02-9		1
Dimethachlor	H	Raps	CGA 354742 *	[(2,6-dimethylphenyl)-(2-methoxyethyl)carbamoyl]methanesulfonic acid sodium salt	nrM			1
			CGA 369873 *	(2,6-dimethylphenylcarbamoyl)-methanesulfonic acid sodium salt	nrM	1418095-08-5		1
Dimethenamid-P	H	Rüben, Raps, Mais, Soja, Gemüse, Obst, Futterpflanzen, Zierpflanzen	Dimethenamid-Sulfonsäure (M656PH027, M27) *	2-[(2,4-dimethylthiophen-3-yl)[(2S)-1-methoxypropan-2-yl]amino]-2-oxoethane-1-sulfonic acid	nrM			1
			M656PH054 (M54)	N-(2,4-dimethylthiophen-3-yl)-N-(sulfoacetyl)-L-alanine	nrM			1
Flufenacet	H	Kartoffeln, Mais, Getreide, Gemüse, Erdbeeren, Soja, Zierpflanzen	Flufenacet-Sulfonsäure (AE 0841914, M2) *	2-(4-fluoro-N-propan-2-ylanilino)-2-oxoethanesulfonic acid	nrM			1
Metazachlor	H	Raps, Gemüse, Zierpflanzen	Metazachlor-Säure (BH 479-4) *	N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)oxalamide	nrM	1231244-60-2		1
			Metazachlor-Sulfonsäure (BH 479-8) *	N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)aminocarbonylmethylsulfonic acid	nrM	172960-62-2		1
			BH 479-9 *	N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)aminocarbonylmethylsulfinyl acetic acid	rM			1
			BH 479-11 *	methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)aminocarbonylmethyl sulfoxide	rM			1
S-Metolachlor	H	Mais, Lupine	Metolachlor-Sulfonsäure (ESA, CGA 380168, CGA 354743) *	2-[2-ethyl-N-(1-methoxypropan-2-yl)-6-methylanilino]-2-oxoethanesulfonic acid	nrM	171118-09-5		1
			Metolachlor-Säure (OXA, CGA 51202, CGA 351916) *	2-[(2-ethyl-6-methylphenyl)(2-methoxy-1-methylethyl)amino]-2-oxoacetic acid	nrM	152019-73-3		1
			NOA413173 *	2-[[[(S)-1-Carboxyethyl](2-ethyl-6-methylphenyl)amino]-2-oxo-ethanesulfonic acid disodium salt	nrM	1418095-19-8		1

Wirkstoff	WB ⁽⁶⁾	Hauptkultur(en) der Wirkstoffanwendung ⁽⁷⁾	Metabolit					
			Bezeichnung	Chemische Bezeichnung	Relevanz ⁽¹⁰⁾	CAS-Nr.	LAWA-Nr.	Priorität
Terbutylazin	H	Mais, Lupine	Hydroxy-Terbutylazin (MT13)	4-(tert-butylamino)-6-(ethylamino)-1,3,5-triazin-2-ol	nrM	66753-07-9		1
			CGA 324007 (LM5, GS 16984, MT23) *	6-(tert-butylamino)-1,3,5-triazine-2,4-diol	nrM	309923-18-0		1
			SYN 545666 (LM6, SM6, CSCD648241) *	4-(tert-butylamino)-6-hydroxy-1-methyl-1,3,5-triazin-2(1H)-one	nrM			1
Tolyfluanid ⁽²⁾	F	Obst, Wein, Hopfen, Gemüse, Kartoffeln	N,N-Dimethylsulfamid (DMS) *	N,N-dimethylsulfamid	nrM	3984-14-3		1
Mehrere Wirkstoffe								1
Azolfungizide ⁽³⁾	F	-	1,2,4-Triazol (CGA 71019) ⁽⁸⁾	1H-1,2,4-triazole	rM	288-88-0		1
Wirkstoffe mit CF ₃ -Gruppe ⁽⁴⁾	H	-	Trifluoacetat (TFA, Trifluoressigsäure) * ⁽⁹⁾	2,2,2-trifluoroethanoic acid	nrM ⁽¹²⁾	76-05-1		1
Sulfonylharnstoffe ⁽⁵⁾	H	-	IN-A4098 (N-demethyl triazine amine, AE F059411, CGA 150829)	4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-amine	nrM ⁽¹³⁾	1668-54-8		1
			IN-00581 (CGA 27913, CGA 147087)	1,2-benzisothiazol-3(2H)-one,1,1-dioxide	nrM	81-07-2		1
Priorität 2								
Azoxystrobin	F	Getreide, Raps, Kartoffeln, Mais, Futterpflanzen, Gemüse, Erdbeeren, Wein, Hopfen, Rüben, Zierpflanzen	Azoxystrobin-Carbonsäure (R 234886, ICIA5504/021) *	(E)-2-(2-(6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yloxy)phenyl)-3-methoxyacrylic acid	nrM	1185255-09-7		2
Bixafen, Fluxapyroxad	F	Getreide, Obst, Wein	M44, M700F002	3-(difluoromethyl)-1H-pyrazole-4-carboxylic acid	nrM	151734-02-0		2
Dichlobenil ⁽²⁾ ; Fluopicolide	H, F	Kartoffeln, Gemüse, Hopfen, Obst, Wein	2,6-Dichlorbenzamid (2,6-D, BAM, M01, AE C653711) *	2,6-dichlorobenzamide	nrM	2008-58-4		2
Diflufenican	H	Getreide, Nichtkulturland, Zierpflanzen	AE B107137	2-[3-(trifluoromethyl)phenoxy]pyridine-3-carboxylic acid	nrM	36701-89-0		2
Nicosulfuron	H	Mais	ASDM	1.1.1-N,N-dimethyl-2-sulfamoylpyridine-3-carboxamide	nrM	112006-75-4		2
			AUSN	2-[(carbamimidoylcarbamoyl)sulfamoyl]-N,N-dimethylpyridine-3-carboxamide	nrM			2
Pethoxamid	H	Mais, Raps	Met 42 *	2-[(2-ethoxyethyl)(2-methyl-1-phenylprop-1-en-1-yl)amino]-2-oxoethanesulfonic acid	xM ⁽¹⁴⁾			2
			Met 101	N-(2-ethoxyethyl)-N-[(1Z)-3-hydroxy-2-methyl-1-phenylprop-1-en-1-yl]-2-mercaptoacetamide	xM ⁽¹⁴⁾			2
Quinmerac	H	Raps, Rüben, Soja	Quinmerac-Säure (BH2, BH 518-2) *	7-chloroquinoline-3,8-dicarboxylic acid	nrM	90717-07-0		2
			BH5, BH 518-5	7-chloro-2-hydroxy-3-methylquinoline-8-carboxylic acid	nrM			2
Thiacloprid	I	Getreide, Kartoffeln, Raps, Gemüse, Obst, Zierpflanzen	Thiacloprid-Sulfonsäure (M30) *	sodium 2-[[[(aminocarbonyl)amino]-carbonyl][(6-chloro-3-pyridinyl)-methyl]amino]ethanesulfonate	nrM			2

Wirkstoff	WB ⁽⁶⁾	Hauptkultur(en) der Wirkstoffanwendung ⁽⁷⁾	Metabolit						
			Bezeichnung	Chemische Bezeichnung	Relevanz ⁽¹⁰⁾	CAS-Nr.	LAWA-Nr.	Priorität	
Priorität 3									
Benalaxyl-M	F	Wein, Kartoffeln	BM-M7 *	methyl N-(malonyl)-N-(2,6-xylyl)-D-alaninate	nrM				3
			BM-M3 *	N-(malonyl)-N-(2,6-xylyl)-D-alanine	nrM				3
Captan	F	Obst	Tetrahydrophthalimide (THPI)	cis/trans 6-carbamoyl-2-3-cyclohexene-1-carboxylic acid	nrM	85-40-5			3
Carfentrazone-ethyl	H	Kartoffeln, Getreide, Wein	F8426-Benzolsäure (BA)	2-chloro-5-[4-(difluoromethyl)-3-methyl-5-oxo-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-1-yl]-4-fluorobenzoic acid	xM				3
Dimoxystrobin	F	Getreide, Raps	505M08 *	[E-O-(2-hydroxycarbonyl-5-methyl)phenoxy)methyl]-2-methoxyimino-N-methylphenyl acetamide	nrM				3
			505M09 *	[E-O-(5-hydroxycarbonyl-2-methyl)phenoxy)methyl]-2-methoxyimino-N-methylphenyl acetamide	nrM	1418095-11-0			3
Glyphosat	H	verschiedene	AMPA *	aminomethylphosphonic acid	nrM	1066-51-9			3
Isoproturon ⁽²⁾	H	Getreide	Didesmethyl-Isoproturon	1-(4-isopropylphenyl)urea	xM	56046-17-4			3
Isopyrazam	F	Getreide, Gemüse	Hydroxyl-Isopyrazam (SYN545364, CSCD459488)	3-(difluoromethyl)-1-methyl-N-[(1R,4S,9R)-1,2,3,4-tetrahydro-9-(2-hydroxypropan-2-yl)-1,4-methanonaphthalen-5-yl]pyrzasole-4-carboxamide	xM				3
Metalaxyl(-M)	F (I,A)	Kartoffeln, Mais, Gemüse, Hopfen, Wein, Futtererbse	CGA 62826 ^{*(15)}	(RS)-2-((2,6-Dimethyl-phenyl)-(2-methoxyacetyl)-amino)-propionic acid	nrM	87764-37-2			3
Metamitron	H	Rüben, Gemüse, Obst	Desamino-Metamitron	3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5(4H)-one	nrM	36993-94-9			3
Propiconazol ⁽¹⁶⁾	F	Mais, Getreide, Rüben, Zierpflanzen	NOA436613	(2-S,4-R)-2-(2,4-dichlorophenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1,3-dioxolane-4-carboxylic acid	xM				3
Pyroxsulam	H	Getreide	Pyroxsulam-Sulfonsäure (PSA)	2-methoxy-4-(trifluoromethyl)pyridine-3-sulfonic acid	n/a				3
Sulcotrion	H	Mais	CMBA	2-chloro-4-(methylsulfonyl)-benzoic acid	nrM	53250-83-2			3
Thiram ⁽¹⁷⁾	F	Rüben, Mais, Raps, Futterpflanzen, Gemüse	DMCS	N,N dimethyl carbamosulfonic acid	xM				3
Trifloxystrobin	F	Rüben, Tabak, Gemüse, Obst, Hopfen, Wein, Zierpflanzen	Trifloxystrobin-Dicarbonsäure (NOA 413161) *	(2Z)-[({(E)carboxy(methoxyimino)methyl}benzyl)oxy]imino][3-(trifluoromethyl)phenyl] acetic acid	xM ⁽¹⁸⁾				3
Tritosulfuron	H	Getreide, Mais	BH 635-4 (635M01)	1-(carbamoylamidino)-3-(2-trifluoromethyl-benzenesulfonyl) urea	nrM				3

(1) keine Genehmigung mehr in der EU, seit 01.01.2019 keine Zulassungen in Deutschland. Aufbrauchfrist bis 30.06.2020

(2) keine Genehmigung in der EU bzw. keine Zulassungen in Deutschland

(3) Azolfungizide: z.B. Cyproconazol, Difenconazol, Epoxiconazol, Fluquiconazol, Penconazole, Propiconazole, Triadimenol, Tebuconazol

(4) Wirkstoffe mit CF₃-Gruppe, insbesondere Flufenacet und Flurtamone sowie möglicherweise weitere wie Diflufenican, Tembotrione, Tritosulfuron, Prosulfuron, Pyroxsulam, Fluazifop-P, Haloxyfop-R, Flonicamid, Lambda-Cyhalotrin, Tau-Fluvalinate, Indoxacarb, Picoxystrobin, Cyflufenamid, Flupyram, Fluazinam, Fluopicolide, Flupyrsulfuronmethyl

(5) Sulfonylharnstoffe: z.B. Iodosulfuron, Metsulfuron, Thifensulfuron-methyl, Tribenuron-methyl

(6) Wirkungsbereich (WB) des Pflanzenschutzmittelwirkstoffs: A – Akarizid, F – Fungizid, H – Herbizid, I – Insektizid

(7) bezieht sich auf die häufigsten in Deutschland zugelassenen Produkte (kein Bezug zu tatsächlichen Anwendungsmengen) (BVL, o.J.)

(8) 1,2,4-Triazol kann zusätzlich aus signifikanten Quellen außerhalb des Pflanzenschutzes eingetragen werden, v.a. über Düngemittel

(9) TFA kann zusätzlich aus signifikanten Quellen außerhalb des Pflanzenschutzes eingetragen werden, z.B. Industriechemikalien, Pharmazeutika

(10) rM – relevanter Metabolit; nrM – nicht relevanter Metabolit (nach SANCO/221/2000, rev. 10 final, 2003)

n/a (not available) – Datenlücke zur Relevanzbewertung

xM – Metabolit, der von der EFSA auf Grundlage von Stoffeigenschaften als relevant zwischenbewertet wurde und für den keine entlastenden metabolitenspezifischen Daten vorliegen (siehe Erläuterungen im Text unter „Priorisierungsschritt 2“)

(11) über den Wirkstoff Chlorthalonil im Rahmen des erneuten Wirkstoffverfahrens von EFSA als relevant zwischenbewertet (EFSA, 2018). In der GOW-Liste des UBA wird der Metabolit als nrM geführt (Umweltbundesamt, 2019).

(12) über den Wirkstoff Flurtamone im Rahmen des erneuten Wirkstoffverfahrens von EFSA als relevant zwischenbewertet (EFSA, 2017b), für andere TFA-bildende Wirkstoffe ist eine analoge Wirkstoffbewertung nicht bekannt. Die umfassende Datenlage zu TFA rechtfertigt eine Einordnung als nrM, in der GOW-Liste des UBA wird der Metabolit als nrM geführt (Umweltbundesamt, 2019).

(13) über den Wirkstoff Thifensulfuron-methyl im Rahmen des erneuten Wirkstoffverfahrens von EFSA als relevant zwischenbewertet (EFSA, 2015). Diese Zwischenbewertung wurde mit der Legaleinstufung des Wirkstoffs durch die Europäische Chemikalienagentur ECHA entlastet, weshalb der Metabolit als nrM eingeordnet wird.

(14) über den Wirkstoff Pethoxamid im Rahmen des erneuten Wirkstoffverfahrens von EFSA als relevant zwischenbewertet (EFSA, 2017c). In der GOW-Liste des UBA wird der Metabolit als nrM geführt (Umweltbundesamt, 2019).

(15) Metabolit CGA 62826 ist ein Racemat des Metaboliten NOA 409045 ((R)-2-((2,6-Dimethyl-phenyl)-(2-methoxy-acetyl)-amino)-propionic acid; CAS-Nr. 467430-42-8) des Wirkstoffs Metalaxyl(-M)

(16) keine Genehmigung mehr in der EU, Zulassungen in Deutschland enden am 19.06.2019, Aufbrauchfrist bis 19.03.2020

(17) keine Genehmigung mehr in der EU, seit 01.02.2019 keine Zulassungen in Deutschland. Aufbrauchfrist bis 30.01.2020

(18) über den Wirkstoff Trifloxystrobin im Rahmen des erneuten Wirkstoffverfahrens von EFSA als relevant zwischenbewertet (EFSA, 2017d). In der GOW-Liste des UBA wird der Metabolit als nrM geführt (Umweltbundesamt, 2019).

* bereits im Grundwassermonitoringprogramm in mind. einem Bundesland (LAWA, 2015)