

Nicht relevante Metaboliten von Pflanzenschutzmitteln

Daten und Fakten zu einer unterschätzten Stoffgruppe

Hinweise zum Begriff

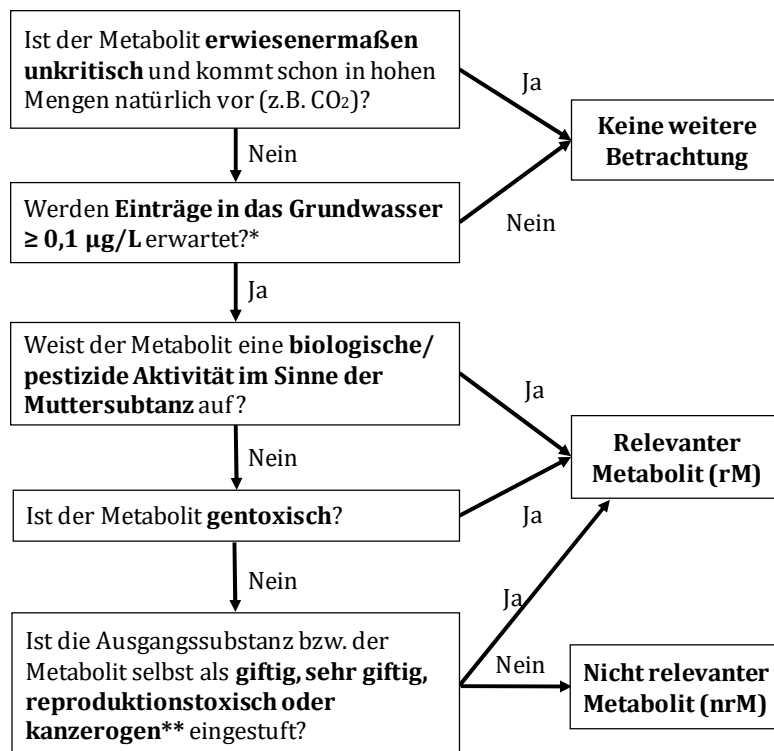
Wenn Pflanzenschutzmittel im Boden abgebaut werden, können dabei verschiedene Abbauprodukte, sogenannte Metaboliten, entstehen. Nach dem Pflanzenschutzrecht gelten einige von ihnen aufgrund ihrer Eigenschaften als gleichwertig zu Wirkstoffen und werden analog bewertet. Diese Metaboliten werden als „relevant“ bezeichnet. Andere hingegen fallen nicht unter die Kriterien für relevante Metaboliten und werden in Abgrenzung umgangssprachlich „nicht relevante Metaboliten“ genannt. Dieser Begriff ist jedoch irreführend. Er impliziert, dass von diesen sogenannten „nicht relevanten Metaboliten“ keine Gefahr ausgeht und sie nicht adressiert werden müssen. Dies ist jedoch falsch. Inzwischen ist bekannt, dass mit Einträgen nicht relevanter Metaboliten in das Grundwasser spezifische Risiken für Mensch und Umwelt einhergehen. Gerade in den letzten Jahren ist diese Stoffgruppe in den Fokus von Behörden, Wasserversorgung und Zivilgesellschaft geraten, wobei sich der Begriff „nicht relevante Metaboliten“ etabliert hat. Deshalb verwenden wir diesen eigentlich unpassenden Begriff auch in diesem Factsheet. Zugleich möchten wir der Verharmlosung dieser Stoffgruppe entgegenwirken und für einen angemessenen Umgang mit ihr eintreten.

Überblick – wie wird ein Stoff zum nicht relevanten Metaboliten?

Der Begriff „nicht relevante Metaboliten (nrM)“ stammt aus der Regulierung von Pflanzenschutzmitteln hinsichtlich möglicher Einträge in das Grundwasser. Abbauprodukte von Pflanzenschutzmitteln (pflanzenschutzrechtlich als „Metaboliten“ bezeichnet) werden in den Genehmigungs- und Zulassungsverfahren anhand ihrer Wirksamkeit und ihren (öko)toxikologischen Eigenschaften bewertet. Dies geschieht gemäß der EU-weit gültigen Leitlinie (EC 2003) und Michalski et al. (2004) in mehreren Schritten (Abbildung 1).

Der Stand des Wissens entwickelt sich immer weiter und so ist auch der Relevanzstatus eines Metaboliten nicht konstant. Wenn Wirkstoffe erneut geprüft werden, können kritische Eigenschaften sichtbar werden, die vorher unbekannt waren. Dies kann auch Einfluss auf die Relevanzbewertung von Metaboliten nehmen. Ehemals nicht relevante Metaboliten können als relevant bewertet werden und unterliegen dann praktisch über Nacht anderen Grenzwerten. Andersrum können relevante Metaboliten (wieder) zu nicht relevanten Metaboliten werden, wenn angenommene Risiken durch neue Erkenntnisse widerlegt werden. Für einige Metaboliten fehlen toxikologische Daten, sodass der Relevanzstatus über einige Zeit ungeklärt bleibt – weder eindeutig relevant noch eindeutig nicht relevant. Der Umgang mit solchen Stoffen in der Praxis ist noch ungeklärt.

Abbildung 1: Unterscheidung zwischen relevanten und nicht relevanten Metaboliten in der Regulierung von Pflanzenschutzmitteln in Anlehnung an die EU-weit gültige Leitlinie (EC 2003) und Michalski et al. (2004).



* Ergebnis aus Modellierung, Freilandlysimeter, Monitoring. ** Mit reproduktionstoxisch und karzinogen sind gemäß EC (2003) Stoffe gemeint, die als R40, R45, R60, R61, R62, R63 und R64 eingestuft sind. Diese R-Sätze beziehen sich auf die inzwischen nicht mehr gültige Richtlinie 67/548/EWG. Diese wurde nun ersetzt durch Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 (CLP-VO) mit den analogen Einstufungen H350, H351, H360, H361.

Quelle: eigene Darstellung

Risiko – warum sind nicht relevante Metaboliten interessant?

Wenngleich sie keine vergleichbare Wirkung wie der Ausgangsstoff (Wirkstoff) aufweisen, haben nicht relevante Metaboliten dennoch ein Potenzial für kritische Eigenschaften und Risiken für Umwelt und Mensch:

- Anders als bei Wirkstoffen liegen bei ihnen **für viele Prüfbereiche der Risikobewertung nicht ausreichend Daten** vor, um unannehmbare Risiken im Vorfeld weitgehend auszuschließen. Wenn eine Firma eine Genehmigung für einen Pestizidwirkstoff beantragt, muss sie für Metaboliten weniger Studien vorlegen, etwa zu Abbau, Adsorption, ökologischen und gesundheitlichen Risiken. Neue Erkenntnisse zu späteren Zeitpunkten können die Bewertung eines nicht relevanten Metaboliten somit grundlegend ändern. **Nicht relevante Metaboliten können so durch neue Daten zu relevanten Metaboliten werden.**
- Um als nicht relevanter Metabolit zu gelten, muss die **pestizide (biologische) Aktivität eines Stoffes bei < 50 %** des Wirkstoffs liegen. Einige nicht relevante Metaboliten können somit nicht in Höhe des Wirkstoffs, aber **dennoch schädlich auf Ökosysteme** einwirken.

- Geprüft wird ein Metabolit v. a. in Bezug auf seine humantoxikologischen Eigenschaften. **Ob ein Metabolit über die pestizide Wirksamkeit hinaus gefährlich für die Umwelt ist, wird nicht konsequent berücksichtigt.** In Deutschland wird zwar die Wirkung auf Grundwasserorganismen geprüft (Michalski et al. 2004), doch fehlen dazu häufig Daten. In anderen EU-Mitgliedsstaaten wird auf diese Prüfung überwiegend verzichtet.
- **Nicht relevante Metaboliten können Wirkungen hervorrufen, die zunächst nicht absehbar sind.** Beispielsweise wurde aus dem nicht relevanten Metaboliten NN-Dimethylsulfamid des Wirkstoffs Tolyfluanid bei der Trinkwasseraufbereitung mittels Ozonung der für den Menschen wahrscheinlich krebserregende Stoff N-Nitroso-Dimethylamin (NDMA) gebildet (Schmidt, Brauch 2008). Der Einsatz des Wirkstoffs Tolyfluanid wurde daraufhin verboten.

Darüber hinaus sind einige negative Auswirkungen nicht relevanter Metaboliten bereits bekannt, werden aber in der Überwachung von Gewässern und der Regulierung von Pflanzenschutzmitteln nur unzureichend berücksichtigt.

- **Viele Metaboliten sind im Boden sehr mobil.** So gelangen sie schnell und in relativ hohen Mengen ins Grundwasser.
- **Einige Metaboliten bauen im Boden nur langsam ab, im Wasser kaum.** So reichern sie sich bei einem kontinuierlichen Eintrag in Gewässern an.
- **Manche Vertreter dieser Stoffgruppe sind nicht mit den herkömmlichen Methoden der Wasseraufbereitung zu entfernen.** Sie verbleiben entweder im Trinkwasser oder erfordern die Einrichtung weitergehender und kostenintensiver Aufbereitungsmethoden.
- **Für einige Metaboliten gibt es keine etablierten Messverfahren.** Teils fehlen analytische Standards, teils erfordern sie eine spezifische Messmethode. Da es keine Verpflichtung zur Messung spezieller Metaboliten gibt, fallen sie oft schon aus praktischen Gründen aus den Messprogrammen. Von den ca. 300 aus den Pflanzenschutzmittelzulassungen bekannten nicht relevanten Metaboliten werden nur ca. 50 regelmäßig untersucht.

Nicht relevante Metaboliten sind im Grundwasser sehr präsent – vielfältig, teils in hohen Konzentrationen und teils völlig unbemerkt. Sie verbleiben häufig langfristig oder sogar dauerhaft in der Umwelt, breiten sich entlang des Wasserkreislaufs aus und mischen sich mit anderen Stoffen. **Wenn bisher unerkannte ökologische und gesundheitliche Auswirkungen eintreten, können viele der Stoffe nicht zurückgeholt werden.** Auch unabhängig von eventuellen Effekten sind synthetische Spurenstoffe in Gewässern, dem Grundwasser und Trinkwasser unerwünscht und sollten – am besten direkt an der Eintragsquelle – möglichst minimiert werden.

Regulierung – relevante und nicht relevante Metaboliten in den Rechtsbereichen

Bei der Bewertung des Grundwasserrisikos werden relevante Metaboliten aufgrund der vergleichbaren Eigenschaften wie Wirkstoffe behandelt: Für sie gilt in der Regel ein Grenzwert von 0,1 µg/L pro Anwendungsjahr – für besonders toxische Stoffe kann dieser Wert deutlich geringer sein (EU-Pflanzenschutzmittelverordnung 1107/2009). Im Trinkwasserrecht beträgt der Grenzwert in der Regel ebenfalls 0,1 µg/L (Trinkwasserrichtlinie 2020/2184), während für den Schutz des Grundwassers eine sogenannte Grundwasserqualitätsnorm Anwendung findet, die ebenfalls bei 0,1 µg/L liegt (Grundwasserrichtlinie 2006/118/EC) (Tabelle 1).

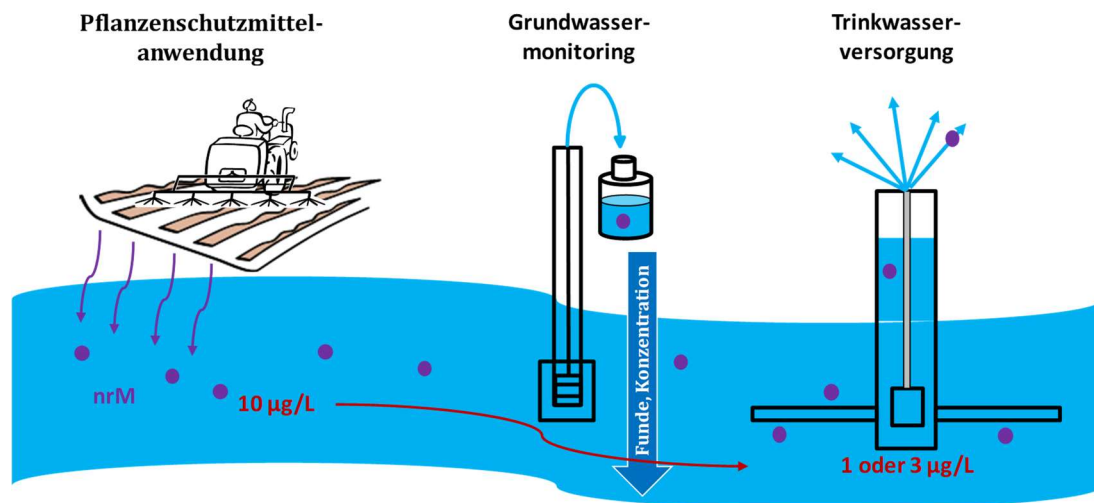
Die Regulierung von nicht relevanten Metaboliten in Pflanzenschutz-, Trinkwasser- und Grundwasserrecht ist nicht harmonisiert. So gibt es für sie im Pflanzenschutzrecht keinen verbindlichen Grenzwert, sondern gemäß der Leitlinie (EC 2003) und Michalski et al. (2004) lediglich einen Richtwert von 10 µg/L. Für den Trinkwasserbereich gelten vom UBA herausgegebene gesundheitliche Orientierungswerte (GOW). Diese betragen in Abhängigkeit von der experimentell-toxikologischen Datenlage entweder 1 oder 3 µg/L. In der deutschen Grundwasserverordnung ist bislang kein Schwellenwert festgelegt, doch verpflichtet sie die Länder, nicht relevante Metaboliten in ihre Grundwassermonitoringprogramme aufzunehmen. Allerdings benennt die Verordnung nur die Stoffgruppe. Welche Stoffe genau gemessen werden sollten, ist dort nicht formuliert (Tabelle 1).

Tabelle 1: Regelungen zu Grenz- bzw. Höchstwerten relevanter und nicht relevanter Metaboliten in den Bereichen Pflanzenschutz, Grundwasser und Trinkwasser.

Stoffgruppe	Pflanzenschutz	Grundwasser	Trinkwasser
Relevanter Metabolit	Grenzwert für Grundwassereinträge: i.d.R. 0,1 µg/L (EC) No. 1107/2009)	Grundwasserqualitäts-norm(en): 0,1 µg/L für Einzelstoffe bzw. 0,5 µg/L als Summenwert (Grundwasserrichtlinie 2006/118/EC, deutsche Grundwasserverordnung)	Grenzwert(e): 0,1 µg/L für Einzelstoffe bzw. 0,5 µg/L als Summenwert (Trinkwasserrichtlinie 2020/2184, deutsche Trinkwasserverordnung)
Nicht relevanter Metabolit	Richtwert für Grundwassereinträge: 10 µg/L (EC (2003))	Kein Schwellenwert, aber Verpflichtung zum Monitoring (Novelle der Grundwasserverordnung)	GOW: 1 oder 3 µg/L je nach experimentell-toxikologischer Datenlage (UBA 2021b)

Die Inkonsistenzen in der Regulierung von nicht relevanten Metaboliten können zu Konflikten führen. Gemäß Pflanzenschutzmittelzulassung dürfen sie unter Beachtung des Richtwertes bis zu einer Konzentration von 10 µg/L in das Grundwasser eingetragen werden. An der Rohwasserentnahmestelle für die Trinkwassergewinnung können sie folglich in Konzentration über dem GOW von 1 oder 3 µg/L vorliegen. Dies wiederum wird von Gesundheitsämtern und Kunden nicht akzeptiert, sodass weitergehende und teure Wasseraufbereitungstechniken eingesetzt werden müssen (siehe Abbildung 2).

Abbildung 2: Schematische Abbildung eines Grundwasserleiters mit Belastungen durch nicht relevante Metaboliten (nrM) und mögliche Konflikte durch unterschiedliche Nutzung und Bewertungskonzepte.

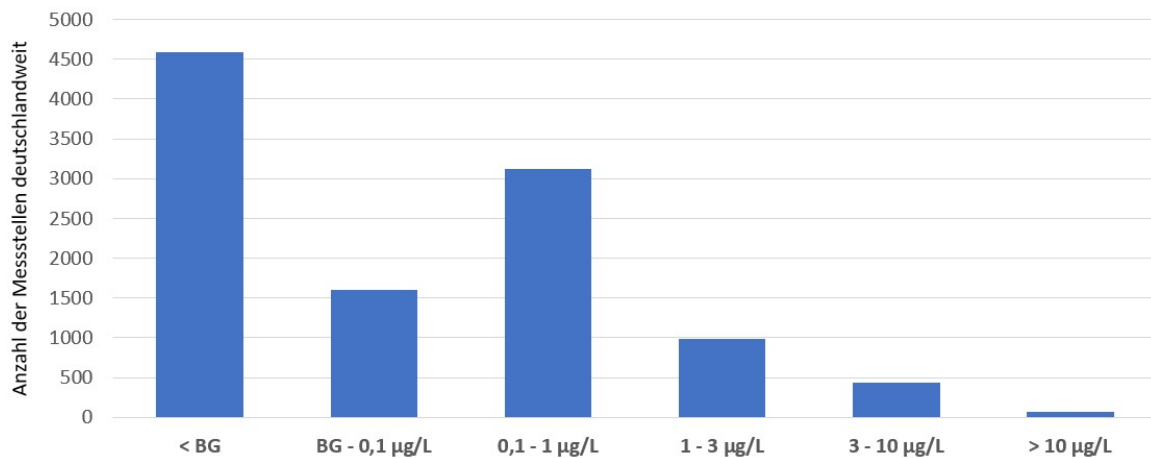


Quelle: eigene Darstellung

Exposition – nicht relevante Metaboliten im Grund- und Trinkwasser

Ehemals kaum berücksichtigt und lange unterschätzt, wächst seit einigen Jahren das Bewusstsein für diese Stoffgruppe und damit die Bedeutung von nicht relevanten Metaboliten in den Monitoringprogrammen der deutschen Bundesländer. Die Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) setzt in ihrem letzten Bericht zu Pflanzenschutzmitteln im Grundwasser einen Fokus auf diese Stoffgruppe, deren Belastungen häufig deutlich höher sind als die von Wirkstoffen und relevanten Metaboliten (LAWA, 2019). Der Bericht zeigt auf, dass die Konzentrationen von Wirkstoffen und relevanten Metaboliten eher stagnieren, während die Belastung mit nicht relevanten Metaboliten tendenziell ansteigt. Laut LAWA (2019) werden an 58 % aller Grundwassermessstellen solche Metaboliten nachgewiesen, teils in Konzentrationen oberhalb des GOW (Abbildung 3). Dies ist unter anderem auf die wachsende Datenbasis und höhere Sensibilität für solche Stoffe zurückzuführen. Auch auf europäischer Ebene steigt das Interesse an nicht relevanten Metaboliten. Andere europäische Länder implementieren solche Stoffe nach und nach in ihre Monitoringsysteme. Jedoch werden viele der bekannten Stoffe bisher weiterhin weder in Deutschland noch in anderen europäischen Ländern gemessen (siehe Infobox 1).

Abbildung 3: Funde nicht relevanter Metaboliten an deutschlandweiten Messstellen, differenziert nach Konzentrationsspektren.



An ca. 58 % der Messstellen können solche Metaboliten nachgewiesen werden, an ca. 14 % der Messstellen über 1 µg/L (BG – Bestimmungsgrenze)

Quelle: eigene Darstellung, basierend auf Daten aus: LAWA (2019)

Auch untersuchen einige Wasserversorger nicht relevante Metaboliten. Hierzu gibt es jedoch keine zentrale Datenerfassung. Eine Initiative von Wasserwirtschaft und Pflanzenschutzmittelindustrie sammelt die Daten vieler Wasserversorger, wertet diese aus und veröffentlicht aggregierte Daten zu einzelnen Stoffen. Weitere Informationen finden Sie auf den Seiten der Rohwasserdatenbank, die vom Technologiezentrum Wasser (TZW) betreut wird (TZW, o.J.). Doch auch dies bildet die Belastung der Wasserkörper nur unvollständig ab.

Die Messung von nicht relevanten Metaboliten ist grundsätzlich freiwillig, da es keinen gesetzlich festgeschriebenen Grenzwert gibt. Dadurch ist die Datenbasis unvollständig und tendenziell verzerrt (siehe Infokasten 1).

So unvollständig die Daten auch sind, so klar geht aus dem bisherigen Wissen über diese Stoffgruppe die Besorgnis über mögliche unerwünschte Auswirkungen hervor. **Ein gesetzlicher Grenzwert für nicht relevante Metaboliten würde die Behörden und Wasserversorger legitimieren, diese Stoffgruppe stärker in den Fokus zu nehmen und dies auch mit Geld und Know-How zu hinterlegen.**

Was tun? – Aktuelles und Aktivitäten des UBA

Um einen guten Überblick über die Belastung der Wasserkörper mit nicht relevanten Metaboliten zu bekommen, ist eine **umfassendere und repräsentative Erhebung** notwendig. Ein erster Schritt ist unsere Empfehlungsliste für das Monitoring von Metaboliten im Grundwasser, die zurzeit aktualisiert wird (UBA, 2019; siehe Infobox 1).

Wir setzen uns zudem für eine **verbindliche Regulierung aller Metaboliten auf deutscher und europäischer Ebene** ein. Die neue EU-Trinkwasserrichtlinie (Richtlinie (EU) 2020/2184) hat hierfür einen Rahmen geschaffen, indem sie alle EU-Staaten auffordert, einen Leitwert für nicht relevante Metaboliten im Trinkwasser in ihren nationalen Gesetzen zu definieren. Dies wird in Deutschland derzeit unter Beteiligung des UBA umgesetzt. Auch im Bereich Pflanzenschutzmittelzulassung engagieren wir uns für eine Stärkung des Richtwerts von 10 µg/L. Wir haben Vorschläge hierfür in den laufenden Prozess eingebracht, in dem die Leitlinie (EC 2003) überarbeitet wird. Eine Aktualisierung der deutschen Guidance – analog zu Michalski et al. 2004 – wäre dann eine logische Folge.

Diese Prozesse dauern relativ lange. Daher bieten das Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) in Zusammenarbeit mit dem UBA spezielle Optionen für **lokal besonders belastete Grundwasserleiter**:

- Das **Fundaufklärungsverfahren** ermöglicht Wasserbehörden und Wasserversorgern, erhöhte Belastungen im Grundwasser mit nicht relevanten Metaboliten an das BVL zu melden. Das BVL – unter Beteiligung des UBA – kann die Firma, die die verursachenden Pflanzenschutzmittel vertreibt, zu einer Aufklärung der Ursachen vor Ort verpflichten. Je nach Ergebnis dieses Verfahrens können lokale Maßnahmen oder Anpassungen der Pflanzenschutzmittelzulassung die Einträge deutlich verringern. Das Fundaufklärungsverfahren kann ab Funden > 3 µg/L greifen. Weitere Informationen finden Sie unter: www.bvl.bund.de/fundaufklaerung
- Soforthilfe für Wasserversorger bietet die **Anwendungsbestimmung NG301**. Bei Belastungen > 3 µg/L können Wasserversorger ein fünfjähriges Verbot des verursachenden Wirkstoffs im Wasserschutzgebiet oder Trinkwassergewinnungsgebiet erwirken. Das Verbot wird vorsorgeorientiert – ohne eine detaillierte Aufklärung der Ursachen – erteilt und ist somit auch für Stoffe anwendbar, die zusätzlich aus anderen Quellen stammen können. Eine begleitende Ursachenaufklärung ist selbstverständlich hilfreich, um die Einträge effektiv zu minimieren. Weitere Informationen finden Sie unter: www.bvl.bund.de/ng301

Infobox 1: Wer nicht sucht, der findet nicht – Herausforderungen beim Monitoring nicht relevanter Metaboliten

Die Belastung der Wasserkörper mit nicht relevanten Metaboliten zu erfassen, ist in mehrfacher Hinsicht eine große Herausforderung.

Längst nicht alle Stoffe, die über die Zulassungsverfahren für Pflanzenschutzmittel bekannt sind, sind auch den Behörden und der Wasserwirtschaft bekannt. Ungefähr 300 nicht relevante Metaboliten werden in Grundwassersmodellen mit Einträgen $> 0,1 \mu\text{g/L}$ abgeschätzt:

- Davon werden ca. 50 regelmäßig durch Monitorings in den Gewässern analysiert.
- Für eine Reihe von Stoffen ist keine Methode zu deren Messung etabliert, da die Stoffeigenschaften eine Analytik kompliziert machen.
- Für weitere Stoffe existieren keine analytischen Standards.
- Die allermeisten Stoffe sind den Monitoringbehörden nicht bekannt, der Wissensaustausch ist unzureichend.

Es wird also nur ein Bruchteil der Stoffe überhaupt in Monitorings betrachtet. Häufig werden jene Stoffe analysiert, die bekannt sind, für die Methoden und Standards vorhanden sind. Und diese Stoffe werden in unterschiedlichen Häufigkeiten analysiert, je nach Kapazitäten und Entscheidungen in den einzelnen Bundesländern.

Die Daten aus LAWA (2019) zeigen eine klare Korrelation: Je öfter ein bestimmter Stoff im Monitoring untersucht wird, desto häufiger wird dieser gefunden und desto stärker wird er wiederum in den Monitoringprogrammen priorisiert (Abbildung 4). Selten oder gar nicht gemessene Stoffe können also durchaus die Gewässer belasten, was wir aus der bisherigen Datenbasis nicht erkennen können. So hat diese Datenbasis nur begrenzte Aussagekraft über die tatsächliche Belastung in den Gewässern.

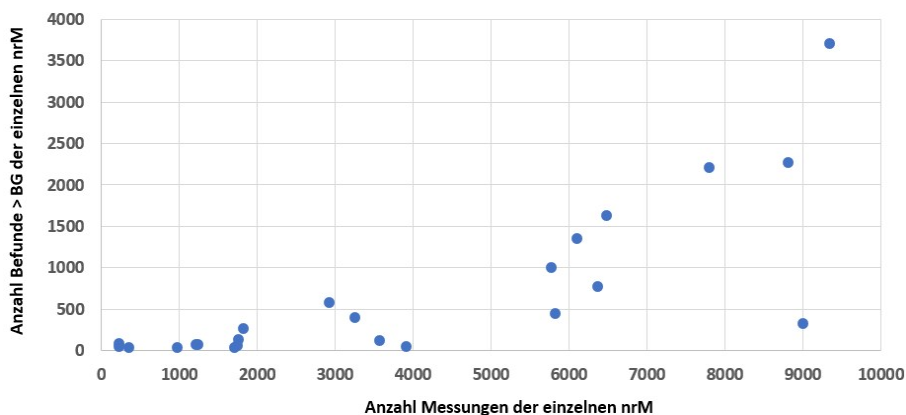


Abbildung 4: Anzahl der Befunde der einzelnen nicht relevanten Metaboliten (nrM) abhängig von der Anzahl ihrer Messungen – jeder blaue Punkt steht für einen bestimmten Stoff (eigene Darstellung, Daten aus: LAWA, 2019).

Um Licht ins Dunkel zu bringen, braucht es einen komplementären Ansatz, der neben Monitoringdaten weiteres Wissen berücksichtigt. Hierzu hat das UBA 2019 eine Messempfehlung für Metaboliten herausgegeben, die neben Befunden aus dem Monitoring folgende Aspekte einbezieht:

- Wissen aus dem Pflanzenschutzmittelzulassungsverfahren: Abgeschätzte Grundwasserkonzentrationen durch Modelle, Stoffeigenschaften, Feldstudien/Freilandlysimeter
- Absatzmengen und behandelte Flächen in Deutschland
- Bedeutung der landwirtschaftlichen Kulturen, in denen betroffene Mittel eingesetzt werden

Wir aktualisieren derzeit diese Empfehlungsliste. Im Fokus sind dabei auch die analytischen Herausforderungen, die einige Stoffe mit sich bringen.

Unsere Empfehlungsliste basiert auf einer bundesweiten Betrachtung. Um diese lokal anzupassen, sind idealerweise konkrete Anwendungsdaten aus der Landwirtschaft einzubeziehen.

Referenzen

- EC – European Commission (2003): SANCO 221/2000 – rev. 10, Guidance document on the assessment of the relevance of metabolites in groundwater of substances regulated under council directive 91/414/EEC.
- Michalski B., Stein B., Niemann L., Pfeil R., Fischer R. (2004): Beurteilung der Relevanz von Metaboliten im Grundwasser im Rahmen des nationalen Zulassungsverfahrens für Pflanzenschutzmittel. Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd. 56 (3), S. 53-59.
<https://core.ac.uk/download/pdf/235699085.pdf>
- LAWA (2019): Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit – Pflanzenschutzmittel – Berichtszeitraum 2013-2016. https://www.lawa.de/documents/lawa-bericht-zur-gw-beschaffenheit--psm_2_1558355266.pdf
- UBA (2019): Empfehlungsliste für das Monitoring von Pflanzenschutzmittel-Metaboliten in deutschen Grundwässern. www.umweltbundesamt.de/empfehlungsliste
- 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.
<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es7030467> (Stand: 20.08.2021) DOI: 10.1021/es7030467
- TZW (o.J.): Rohwasserdatenbank Wasserversorgung Pflanzenschutzmittel.
<https://tzw.de/projekte/projektdetails/detail/rohwasserdatenbank-wasserversorgung-pflanzenschutzmittel>

Impressum

Herausgeber

Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
buergerservice@uba.de
Internet:
www.umweltbundesamt.de
[f/umweltbundesamt.de](https://www.facebook.com/umweltbundesamt)
[t/umweltbundesamt](https://www.twitter.com/umweltbundesamt)

Autorenschaft, Institution

Helena Banning, Anne Osterwald
Fachgebiet Umweltexposition und
Grundwasserrisiken Pflanzenschutzmittel
Umweltbundesamt

Stand: März/2022