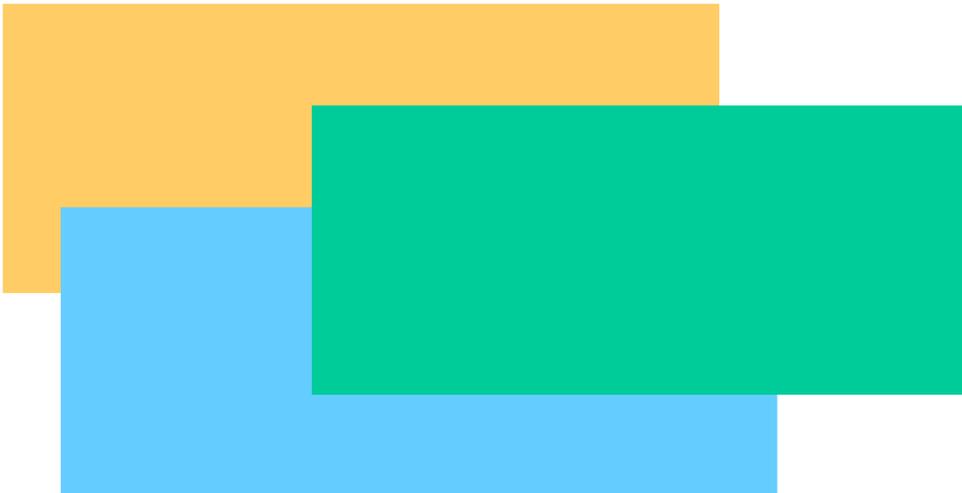




Bundesamt für
Verbraucherschutz und
Lebensmittelsicherheit

Untersuchung von Pflanzenschutzmittelproben

Jahresbericht 2008



Kontaktanschrift:

Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit
Dienststelle Braunschweig
Messeweg 11/12
38104 Braunschweig

Referat 206 – Labor für Formulierungschemie
Telefon: +49 531 2993501
E-Mail: 200@bvl.bund.de

www.bvl.bund.de

Mai 2009

Untersuchung von Pflanzenschutzmittelproben

Jahresbericht 2008

Im Labor für Formulierungschemie des Referats 206 „Produktchemie und Analytik“ wurden im Jahr 2008 Pflanzenschutzmittel mit folgenden Fragestellungen experimentell untersucht:

- Überwachung der Zusammensetzung und Eigenschaften von im Handel befindlichen Pflanzenschutzmitteln im Rahmen des Pflanzenschutz-Kontrollprogramms des Bundes und der Länder (Untersuchung von Planproben und Verdachtsproben)
- Überprüfung der Eigenschaften von Pflanzenschutzmitteln im Rahmen des Antragsverfahrens zur Zulassung von Pflanzenschutzmitteln (§ 15 PflSchG)
- Überprüfung der Identität im Bescheinigungsverfahren für Parallelimporte von Pflanzenschutzmitteln (§ 16c PflSchG)
- Gutachten zur Zusammensetzung von Pflanzenschutzmitteln für Gerichte

Außerdem arbeitet das Labor durch Teilnahme an Ringversuchen und Arbeitskreisen an der Methodenentwicklung und internationalen Standardisierung mit.

1 Überwachung der Zusammensetzung und der physikalischen, chemischen und technischen Eigenschaften von Pflanzenschutzmitteln im Pflanzenschutz-Kontrollprogramm

Die Pflanzenschutzdienste entnehmen Pflanzenschutzmittel-Proben im Handel, die durch das BVL analysiert werden. Untersucht wird, ob Wirkstoffgehalt, Gehalte an Beistoffen und Verunreinigungen sowie physikalische, chemische und technische Eigenschaften den bei der Zulassung zugrunde gelegten Angaben zur Zusammensetzung und den einzuhaltenden Bedingungen entsprechen. Dadurch soll geprüft werden, ob die im Handel befindlichen Pflanzenschutzmittel zulassungskonform sind und ob lagerungsbedingte Qualitätsverluste auftreten.

Pflanzenschutzmittel, die bestimmte Wirkstoffe enthalten (Planproben)

Im Bereich der Verkehrskontrollen wurde für das Jahr 2008 festgelegt, dass stichprobenartig die Zusammensetzung von Pflanzenschutzmitteln im Handel untersucht wird, die einen der folgenden Wirkstoffe enthalten:

- Pendimethalin
- Dimethoat

Es sollten dabei sowohl zugelassene Originalmittel als auch parallelimportierte Pflanzenschutzmittel überprüft werden. Für diese Kontrollen wurden von den zuständigen Länderbehörden Pflanzenschutzmittelpackungen im Groß- und Einzelhandel entnommen, an die

Abteilung Pflanzenschutzmittel des BVL gesandt und im dortigen Labor für Formulierungschemie untersucht. Alle Planproben wurden auf die folgenden Prüfparameter untersucht:

- Wirkstoffgehalt
- formulierungstypische physikalische, chemische und technische Eigenschaften wie Dichte, Emulsionsstabilität, Schaumbeständigkeit, Suspendierbarkeit, pH-Wert

In Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Pflanzenschutzmittel wurden zusätzlich folgende Parameter ermittelt:

- Gehalt an bestimmten Lösungsmitteln
- Gehalt der toxischen Beistoff-Verunreinigung Naphthalin

Von den insgesamt 116 untersuchten Planproben stammten 2 Proben aus dem Parallelimport (1,7%).

Von den 54 untersuchten Planproben, die den Wirkstoff Pendimethalin enthielten, stimmten 2 Proben (3,7 %) nicht mit den Vorgaben der Zulassung überein. Bei 24,2 % der 62 Planproben der in Deutschland zugelassenen dimethoathaltigen Mittel wurden jedoch Abweichungen von den bei der Zulassungsentscheidung zugrunde gelegten Daten und Bedingungen festgestellt (siehe Tabellen 1 und 2).

Bei 8 Proben dimethoathaltiger Pflanzenschutzmittel lag der ermittelte Wirkstoffgehalt außerhalb des vorgegebenen FAO-Streubereichs. Bei 3 dieser Proben war der Wirkstoffgehalt überhöht. Weiterhin enthielten 6 Proben ein Lösungsmittel in deutlich niedrigerer Menge als vorgegeben. Bei 3 Proben lag der Gehalt an der Beistoffverunreinigung Naphthalin deutlich über dem bei der Zulassung festgelegten Höchstgehalt. Und bei einer Probe entsprach die Emulsionsstabilität nicht den Vorgaben. Außerdem war bei einer weiteren Probe die bestimmungsgemäße Anwendbarkeit als Pflanzenschutzstäbchen nicht gegeben.

Die Hauptursache für die hohe Abweichungsquote bei den Planproben 2008 war zum einen das Inverkehrbringen von überlagerten Pflanzenschutzmitteln. Zum anderen lagen Produktionsfehler oder Überformulierungen vor.

Insgesamt wichen 17 der 116 untersuchten Pflanzenschutzmittelproben hinsichtlich einer oder mehrerer der oben genannten Prüfparameter ab. Daraus ergibt sich eine Mängelquote von 14,7 %. Die genannten Quoten haben wegen der zu Grunde gelegten geringen Probenzahlen keine statistische Aussagekraft, sondern geben nur einen Trend wieder.

Verdachtsproben

Es wurden insgesamt 26 Verdachtsproben analysiert. Im Einzelfall wurde entschieden, welche Parameter zur Klärung des Verdachtes zu untersuchen sind. In den meisten Fällen waren dies der Wirkstoffgehalt und bei flüssigen Formulierungen die Dichte. Je nach Fragestellung wurden aber auch weitere Parameter wie der Gehalt an ausgesuchten Beistoffen und physikalische, chemische und technische Eigenschaften wie pH-Wert, Oberflächenspannung und Schaumbeständigkeit untersucht. Relativ häufig wurde als Screening-Verfahren

ein GC/MS-Chromatogramm der Probe aufgenommen und dieses mit dem einer Referenzprobe verglichen.

12 Verdachtsproben wurden aufgrund von Schäden im Pflanzenbestand, bei Bienen oder bei Hunden genommen. Bei 3 der 12 Proben konnten Verunreinigungen mit anderen Wirkstoffen (Carbaryl und Chlorpyrifos) nachgewiesen werden, die als Ursache für die aufgetretenen Schäden durchaus in Betracht kommen könnten. In einer weiteren Probe wurde ein Mangel im Bereich der Beistoffe festgestellt. Dieser Mangel konnte jedoch nicht die aufgetretenen Schäden erklären. Bei der Analytik der anderen Proben ergaben die untersuchten Parameter keinen Hinweis auf die Ursache für die festgestellten Schäden.

13 weitere Verdachtsproben betrafen importierte Mittel, bei denen der Verdacht bestand, dass der Vertrieb nicht auf legale Weise erfolgt. Es wurden 11 dieser Proben aus dem Bereich Parallelimport untersucht. Für 4 Proben stimmten die untersuchten Parameter mit denen des Referenzprodukts überein. Bei 6 Proben parallel importierter Mittel wurden Beanstandungen festgestellt; dies entspricht einer Beanstandungsquote von 54,5 %. Bei einer der 11 Proben konnte keine abschließende Entscheidung über die Identität des Parallelimportes getroffen werden, da aufgrund der fehlenden PI-Nummer keine Informationen darüber vorlagen, aus welchem Herkunftsland der Import stammte.

Zwei importierte Proben waren als Re-Import gekennzeichnet, es war aber eine Umverpackung vorgenommen worden. Nach Rechtsauffassung des BVL handelt es sich bei umverpackter Importware, auch wenn diese ursprünglich vom deutschen Markt stammt, begrifflich nicht um einen verkehrsfähigen Re-Import. Zwar ist nach dem Willen des Gesetzgebers für Re-Importe die Feststellung der Verkehrsfähigkeit nicht erforderlich (BT-Drs. 16/645, S. 7). Ein Re-Import liegt jedoch nur dann vor, wenn ein in Deutschland zugelassenes und für den deutschen Markt bestimmtes und etikettiertes Pflanzenschutzmittel zunächst aus Deutschland ausgeführt und anschließend wieder (zurück)importiert wird, denn (nur) in diesen Fällen ist offensichtlich, dass es sich bei dem Produkt um das in Deutschland zugelassene Pflanzenschutzmittel handelt. Eine nochmalige Prüfung ist entbehrlich. Die Offensichtlichkeit ist jedoch bei umverpackter Ware nicht mehr gegeben. Insofern kann solche nicht ohne Weiteres frei verkehrsfähig sein. Daher sind diese Proben bereits ohne analytische Untersuchung als nicht verkehrsfähig einzustufen. Bei einer der beiden Proben wurden zusätzlich unzulässige Abweichungen gegenüber den Sollwerten nachgewiesen.

Eine Probe eines zugelassenen Pflanzenschutzmittels wurde aufgrund eines Verdachtes auf fehlerhafte Zusammensetzung entnommen. Es handelte sich um das Pflanzenschutzmittel, bei dem Abweichungen im Bereich der Beistoffe nachgewiesen werden konnten, die zu einer anderen Einstufung und Kennzeichnung des Mittels führen.

Tabellarische Übersicht der Analysen und Ergebnisse

In Tabelle 1 ist aufgeschlüsselt, wie sich die 142 kontrollierten Pflanzenschutzmittelgebinde auf die unterschiedlichen Probenarten verteilen. Den größten Anteil bilden die Planproben, die die Wirkstoffe Pendimethalin oder Dimethoat enthielten. Aufgrund eines Verdachts oder konkreten Anlasses wurden 26 Pflanzenschutzmittel analysiert. Tabelle 2 gibt einen Überblick über durchgeführte Analysen und beanstandete Parameter.

Tabelle 1: Prüfung auf Produktqualität im Jahr 2008 – Übersicht der Proben mit Mängeln in der Zusammensetzung und Beschaffenheit

	Kontrollen (Anzahl)	Mängel (Anzahl, prozentual)
Anzahl kontrollierter Pflanzenschutzmittel, Summe	142	29 (20,4%)
davon systematische Kontrollen (Planproben)	116	17 (14,7 %)
- davon zugelassene Mittel	114	17 (14,9 %)
- davon Parallelimporte	2	0 (0 %)
davon Anlasskontrollen (Verdachtsproben)	26	12 (46,2 %)
- davon aufgrund von Schäden	12	4 (33,3 %)
- davon Verdacht auf fehlerhafte Zusammensetzung zugelassener Mittel	1	1 (100 %)
- davon Verdacht illegaler Importe	13	7 (53,8 %)

Tabelle 2: Durchgeführte Analysen und festgestellte Abweichungen von den Zulassungsdaten bei Proben aus dem Pflanzenschutz-Kontrollprogramm im Jahr 2008

Analysenparameter	Planproben (Pendimethalin, Dimethoat)		Verdachtsproben	
	Analysen	Mängel	Analysen	Mängel
Art des Wirkstoffs	109	0	23	0
Gehalt des Wirkstoffs	109	8	23	1
Verunreinigungen	43	3	11	8
Beistoffe	66	6	12	4
Screening-Verfahren ¹	–	–	23	6
phys., chem., techn. Eigenschaften	508	3	78	7
insgesamt	726 ²	20	147 ²	26

¹ z. B. GC/MS-Spektrum, LC/MS-Spektrum, IR-Spektrum, Dünnschichtchromatographie

² qualitative und quantitative Bestimmung des Wirkstoffs gilt als eine Bestimmung pro Probe

2 Überprüfung der Eigenschaften von Pflanzenschutzmitteln im Rahmen des Antragsverfahrens zur Zulassung von Pflanzenschutzmitteln

Bei Zulassungsanträgen für neue Formulierungen werden vom BVL Proben angefordert. Auch bei umformulierten Pflanzenschutzmitteln oder bei Anträgen auf Wiedenzulassung werden Proben angefordert, wenn die Erstuntersuchung im Labor schon sehr lange zurückliegt.

Im Jahr 2008 gingen 44 Proben zum Zulassungsverfahren nach § 15 PflSchG ein, bei zwei Proben handelte es sich dabei um umformulierte Produkte, zwei Proben wurden nachträglich auf das Beizverhalten untersucht. 33 Proben konnten bis zum Jahresende untersucht werden. Außerdem wurden 3 Proben von Anträgen aus dem Jahr 2007 bearbeitet. Die 36 im Jahr 2008 untersuchten Proben stammten von 21 Antragstellern.

Die durchgeführten Untersuchungen dienen verschiedenen Zielen:

- Überprüfung der Angaben des Antragstellers. Hier sind gewisse Abweichungen zwischen den im Labor gemessenen Werten und den vom Antragsteller in den eingereichten Studien angegebenen Werten tolerierbar. Die hier auftretenden Abweichungen liefern auch ein Kriterium bei der Bewertung von im Rahmen der späteren Überwachung gemessenen Werten.
- Überprüfung der Lagerstabilität sowie der sicheren Anwendbarkeit der Formulierungen
- Überprüfung, inwieweit die Formulierungen allgemeinen FAO/WHO-Kriterien bzw. existierenden Spezifikationen entsprechen.

Untersucht wurde in Abhängigkeit vom Formulierungstyp eine Auswahl folgender formulierungstypischer physikalischer, chemischer und technischer Eigenschaften vor und nach einem Lagertest bei erhöhten Temperaturen (CIPAC MT46):

- Oberflächenspannung (EWG A5)
- pH-Wert (CIPAC MT75.3)
- Dichte (EWG A3)
- Emulsionsstabilität (MT 36.3)
- Schaumbeständigkeit (CIPAC MT 47.2)
- Partikelgrößenverteilung (Lasergranulometer)
- Ausgießbarkeit (CIPAC MT 148)
- Suspendierbarkeit (CIPAC MT 184)
- Schütt-/Stampfvolumen (CIPAC MT 169)
- Staubanteil (CIPAC MT 171)
- Fließfähigkeit (CIPAC MT 172)
- Benetzbarkeit (CIPAC MT 53.3)
- Grad der Auflösung und Lösungsstabilität (CIPAC MT 41 bzw. MT 179)
- Abrieb (CIPAC MT 178.2)
- Dispersionsstabilität (CIPAC MT 180)

- Wasserlöslichkeit (CIPAC MT 179)
- Beizverhalten (Haftfestigkeit CIPAC MT 194, Verteilung über dem Saatgut CIPAC MT 175)

Bei flüssigen Proben wurden auch ein Lagertest bei niedrigen Temperaturen (CIPAC MT 39.3) durchgeführt und anschließend die physikalischen, chemischen und technischen Parameter bestimmt. Weiterhin wurden 3 Proben auf den Wirkstoffgehalt hin untersucht. Insgesamt wurden 461 Analysen durchgeführt.

Bei 29 Proben wurden keine Abweichungen von den Angaben der Antragsteller festgestellt. Deutliche Unterschiede zu den Angaben der Antragsteller wurden bei 4 Proben gefunden. Während bei 3 Proben die Abweichung noch zu einer insgesamt positiven Beurteilung führten, ist bei einem Mittel noch nicht abschließend über die Bewertung entschieden. Bei einem weiteren Mittel ist die im Labor gemessene Oberflächenspannung so niedrig, dass eine Einstufung mit R65 ("Gesundheitsschädlich: Kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen") nötig wäre.

Drei Anträge auf Zulassung eines Pflanzenschutzmittels wurden aufgrund der Ergebnisse der Laboruntersuchungen negativ bewertet (8,3 %). Es handelte sich um Abweichungen bezüglich der Re-Emulgierbarkeit, der Suspendierbarkeit sowie um das Auftreten von Partikeln größer als 75 µm nach Lagerung bei hoher Temperatur.

Es ist davon auszugehen, dass der Anwender im Haus- und Kleingartenbereich nicht in allen Fällen über die nötige Sachkenntnis im Umgang mit Pflanzenschutzmitteln verfügt. Deswegen sind an die Verpackungen in diesem Bereich besondere Anforderungen zu stellen. Eine sichere Handhabbarkeit sowie eine Dosiergenauigkeit von +/- 10 % (sofern nicht bereits anwendungsfertig formuliert) stehen dabei im Vordergrund. Es wurde bei 4 Proben aus dem Bereich Haus- und Kleingarten die Verpackung untersucht. Eine Verpackung wurde als nicht geeignet für die Lagerung der Formulierung eingestuft und negativ bewertet.

Zusammenfassend waren daher von den 36 untersuchten Proben aus dem Bereich Zulassung 4 Fälle (11,1 %) als negativ zu bewerten.

3 Überprüfung der Identität im Bescheinigungsverfahren für Parallelimporte von Pflanzenschutzmitteln

Parallelimporteure können beim BVL die Ausstellung einer Verkehrsfähigkeitsbescheinigung nach § 16c PflSchG beantragen. Im Jahre 2008 wurden 719 Bescheinigungen beantragt. Vom BVL kann eine Probe des einzuführenden Mittels zur Überprüfung der Identität angefordert werden. Bei diesen Proben wurden in Abhängigkeit von der Fragestellung folgende Parameter untersucht:

- Dichte
- Oberflächenspannung

- Schwebefähigkeit
- Gehalte ausgewählter Beistoffe

Insgesamt wurden 8 Proben untersucht. Dabei wurden 47 Analysen durchgeführt. Bei 3 der 2008 untersuchten Proben konnte aufgrund der Analysen eine Identität mit dem auf dem deutschen Markt erhältlichen Referenzmittel ausgeschlossen werden. Eine Verkehrsfähigkeitsbescheinigung wurde in diesen Fällen nicht erteilt. Die anderen Analysen ergaben, dass die von den Mitgliedstaaten übermittelte Zusammensetzung nicht mit der realen Ware am Markt übereinstimmt. Die analytisch ermittelten Zusammensetzungen entsprachen aber der Zulassung des Referenzmittels in Deutschland. In der Regel handelt es sich bei den Unterschieden um geringfügige Umformulierungen, welche möglicherweise im Ursprungsmitgliedstaat nicht angemeldet werden müssen oder nicht erfasst wurden. Eine Versagung der Verkehrsfähigkeitsbescheinigung ist in diesen Fällen unverhältnismäßig.

4 Gutachten zur Zusammensetzung von Pflanzenschutzmitteln für Gerichte

Zunehmend wird eine Beobachtung des Marktes für Pflanzenschutzmittel auch von Zulassungsinhabern betrieben. Im Rahmen dieser Beobachtungen werden auch Proben entnommen und untersucht. Auf Grundlage der Ergebnisse werden häufig Parallelimporteure von Zulassungsinhabern verklagt. Im Rahmen dieser zivilgerichtlichen Auseinandersetzungen wird das BVL durch die zuständigen Gerichte gebeten, Gutachten zur Zusammensetzung der betroffenen Proben zu erstellen. Die dabei zu untersuchenden Parameter sind stark von der durch das Gericht vorgegebenen Fragestellung abhängig und können neben der Untersuchung des Wirkstoffgehaltes auch die Untersuchung der Gehalte an Beistoffen, relevanten Verunreinigungen oder physikalischer, chemischer und technischer Eigenschaften umfassen.

Im Jahr 2008 wurden vom Labor für Formulierungskemie in drei Gerichtsfällen Gutachten erstellt. Zu diesem Zweck wurden bei 7 Proben insgesamt 15 Parameter bestimmt.

5 Ringversuche, Methodenentwicklung

Das Labor für Formulierungskemie nahm an vier internationalen Ringversuchen teil. Untersucht wurden die Wirkstoffe Boscalid (5 Proben), Indoxacarb (5 Proben), Cyprodinil (5 Proben), der pH-Wert, das spezifische Gewicht und die Schaumbeständigkeit einer Formulierung. Das Labor lag bei allen Ringversuchen im Bereich der einwandfreien Qualität.

6 Zusammenfassung

Tabellarische Übersicht sämtlicher Analysen und Ergebnisse des Jahres 2008

In Tabelle 3 ist aufgeschlüsselt, wie sich die Untersuchungen der 209 kontrollierten Pflanzenschutzmittelgebilde auf die unterschiedlichen Fragestellungen verteilen: Außerdem ist die Mängelquote angegeben.

Tabelle 3: Untersuchung von Pflanzenschutzmittel-Proben durch das BVL, Referat 206 im Jahre 2008

Fragestellung	Probenzahl	Mängel (probenbezogen)	Analysen
Planproben (Pflanzenschutz- Kontrollprogramm)	116	17 (14,7 %)	726
Verdachtsproben (Pflanzenschutz- Kontrollprogramm)	26	12 (46,2 %)	147
Zulassungsverfahren für Pflanzenschutzmittel (§ 15 PflSchG)	36	4 (11,1 %)	465
Parallelimportverfahren (§ 16c PflSchG)	8	3 (37,5 %)	47
Gerichtsgutachten	7	keine Angaben	15
Ringversuche	16	nicht relevant	18
Insgesamt	209	36	1418