



Bundesamt für
Verbraucherschutz und
Lebensmittelsicherheit

Untersuchung von Pflanzenschutz- mittelproben

Jahresbericht 2013



Kontaktanschrift:

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

Referat 206 – Labor für Formulierungschemie
Telefon: +49 531 299-3501
E-Mail: 200@bvl.bund.de

www.bvl.bund.de

Januar 2014

Untersuchung von Pflanzenschutzmittelproben

Jahresbericht 2013

Im Labor für Formulierungschemie des Referats 206 „Produktchemie und Analytik“ wurden im Jahr 2013 Pflanzenschutzmittel auf folgenden Aufgabenstellungen experimentell untersucht:

- Überwachung der Zusammensetzung und Eigenschaften im Handel befindlicher Pflanzenschutzmittel im Rahmen des Pflanzenschutz-Kontrollprogramms des Bundes und der Länder (Untersuchung von Planproben und Verdachtsproben)
- Überprüfung der Eigenschaften von Pflanzenschutzmitteln im Rahmen des Zulassungsverfahrens für Pflanzenschutzmitteln gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1107/2009
- Überprüfung der Zusammensetzung und Eigenschaften von Pflanzenschutzmitteln im Genehmigungsverfahren für den Parallelhandel gemäß Artikel 52 der Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 und § 46 Pflanzenschutzgesetz
- Erstellung von Gutachten in Gerichtsverfahren
- Teilnahme an Ringversuchen zur Methodenentwicklung und internationalen Standardisierung sowie an Laborvergleichsuntersuchungen zur Überprüfung der Qualität der ermittelten Analyseergebnisse

1 Überwachung der Zusammensetzung und der physikalischen, chemischen und technischen Eigenschaften von Pflanzenschutzmitteln im Rahmen des Pflanzenschutz-Kontrollprogramms

Die Pflanzenschutzdienste der Bundesländer entnehmen Pflanzenschutzmittelproben im Handel, die durch das BVL analysiert werden. Untersucht wird, ob Wirkstoffgehalt, Gehalte an Beistoffen, Verunreinigungen und Fremdstoffen sowie physikalische, chemische und technische Eigenschaften den bei der Zulassung bzw. bei der Genehmigung für den Parallelhandel zugrunde gelegten Angaben zur Zusammensetzung und den einzuhaltenden Bedingungen entsprechen. Dadurch soll geprüft werden, ob die im Handel befindlichen Pflanzenschutzmittel zulassungskonform sind bzw. von der Genehmigung für den Parallelhandel abgedeckt sind und ob produktionsbedingte oder lagerungsbedingte Qualitätsmängel auftreten.

1.1 Pflanzenschutzmittel, die bestimmte Wirkstoffe enthalten (Planproben)

Im Bereich der Verkehrskontrollen wurde für das Jahr 2013 festgelegt, dass stichprobenartig die Zusammensetzung von Pflanzenschutzmitteln im Handel untersucht wird, die die Wirkstoffe Prothioconazol oder S-Metolachlor enthalten. Die Länder Berlin, Hamburg und Bremen sollten Proben eines bestimmten Thiamethoxam-haltigen Pflanzenschutzmittels aus dem Handel entnehmen und an das BVL senden.

Es sollten dabei sowohl zugelassene Originalmittel als auch parallel gehandelte Pflanzenschutzmittel überprüft werden. Für diese Kontrollen wurden Pflanzenschutzmittelpackungen im Groß- und Einzelhandel entnommen, an das Referat „Produktchemie und Analytik“ des BVL gesandt und im dortigen Labor für Formulierungschemie untersucht. Die Planproben wurden auf die folgenden Prüfparameter untersucht:

- Wirkstoffgehalte
- Gehalt der Beistoffsubstanz Naphthalin
- Gehalt der relevanten Verunreinigungen Atrazin, Propazin, Simazin und Toluol
- Gehalt des Fremdstoffes Benzol
- bei flüssigen Formulierungen: Dichte als aussagekräftiges Identitätskriterium
- bei Emulsionskonzentraten: Emulsionsstabilität als aussagekräftiges Kriterium
- Farbe

Von den insgesamt 132 untersuchten Planproben stammten 3 Proben aus dem Parallelhandel (2,3 %). Im Jahr 2012 betrug der Anteil des Parallelhandels am Inlandsabsatz von Pflanzenschutzmitteln 6,3 %.

Ergebnis der Untersuchungen: Bei den untersuchten Pflanzenschutzmitteln wurden weder Abweichungen in den Gehalten der analysierten Wirkstoffe, Beistoffe, Verunreinigungen und Fremdstoffe noch bei den untersuchten physikalischen, chemischen und technischen Prüfparametern festgestellt. Die Zusammensetzung aller untersuchten Planproben entsprach auf Basis der analysierten Prüfparameter den Vorgaben (siehe Tabellen 1 und 2).

Die in Tabelle 1 genannten Quoten haben aufgrund der zugrunde gelegten geringen Probenzahlen keine statistische Aussagekraft, sondern geben nur einen Trend wieder.

1.2 Verdachtsproben

Werden von den Bundesländern im Rahmen von Anlasskontrollen im Großhandel, im Einzelhandel oder auf der Erzeugerstufe oder bei der Prüfung von Beschwerden Auffälligkeiten oder Unregelmäßigkeiten festgestellt, können im Zusammenhang mit der amtlichen Überwa-

chung Verdachtsproben genommen und zur Untersuchung an das BVL geschickt werden. Im Jahr 2013 wurden insgesamt 28 Verdachtsproben im BVL analysiert. Im Einzelfall wurde entschieden, welche Parameter zur Klärung des Verdachtes zu untersuchen waren. In den meisten Fällen waren dies Wirkstoffgehalte, Wirkstoffverunreinigungen und Fremdstoffe sowie bei flüssigen Formulierungen die Dichte. Je nach Fragestellung wurden als weitere Parameter der Gehalt an ausgesuchten Beistoffen wie Lösungsmittel, Frostschutzmittel, Netzmittel und physikalische, chemische und technische Eigenschaften wie Emulsionsstabilität, pH-Wert, Oberflächenspannung, Suspendierbarkeit oder Schaumbeständigkeit untersucht.

Ergebnis der Untersuchungen: Von den untersuchten 28 Pflanzenschutzmittelgebinden wiesen 14 Gebinde Mängel auf. 2 Pflanzenschutzmittel wurden wegen phytotoxischen Schäden bei der Anwendung an Apfelbäumen untersucht. Bei den gemessenen Parametern konnten keine Abweichung zwischen der Verdachtsprobe und dem im BVL vorhandenen Referenzmittel festgestellt werden.

Es wurden 8 zugelassene Mittel aufgrund eines Verdachtes auf fehlerhafte Zusammensetzung dem BVL übergeben. Bei diesen Proben waren die Wirkstoffgehalte sowie bei Captan-haltigen Mitteln die Verunreinigungen an Folpet oder die Verunreinigungen verschiedener Pflanzenschutzmittel mit Atrazin, Simazin und Propazin zu untersuchen. Eines der untersuchten Pflanzenschutzmittel erwies sich wegen eines überhöhten Nicosulfurongehaltes als nicht verkehrsfähig.

12 Verdachtsproben betrafen parallel gehandelte Mittel, bei denen der Verdacht bestand, dass die erteilte Genehmigung missbraucht wurde, um ein anderes Pflanzenschutzmittel in Verkehr zu bringen als das genehmigte. Bei 5 dieser Proben konnten keine unzulässige Abweichung nachgewiesen werden. Bei den übrigen 7 Proben wurden Abweichungen von der zulässigen Zusammensetzung festgestellt, die insbesondere Wirkstoffe, Frostschutzmittel und organische Lösungsmittel betrafen. In einem Fall war das Pflanzenschutzmittel nicht mehr homogenisierbar.

5 Pflanzenschutzmittel wurden zur Untersuchung eingeschickt, weil sie in Deutschland weder zugelassen noch genehmigt waren. Die Untersuchungen ergaben keine unzulässigen Abweichungen bei den deklarierten Wirkstoffgehalten. Auch die Höchstgrenzen der untersuchten Verunreinigungen wurden eingehalten.

In einer Spraydose war der Wirkstoff 1-Methyl-cyclopropan zu untersuchen. Der Wirkstoff konnte nicht nachgewiesen werden.

1.3 Tabellarische Übersicht der Analysen und Ergebnisse

In Tabelle 1 ist aufgeschlüsselt, wie sich die 160 kontrollierten Pflanzenschutzmittelgebinde auf die unterschiedlichen Probenarten verteilen. Den größeren Anteil bilden die Planproben, die die Wirkstoffe Prothioconazol, S-Metolachlor oder Thiamethoxam enthielten. Aufgrund eines Verdachts oder konkreten Anlasses wurden 28 Pflanzenschutzmittel untersucht. Tabelle 2 gibt einen Überblick über durchgeführte Analysen und beanstandete Parameter.

Tabelle 1: Prüfung auf Produktqualität im Jahr 2013 – Übersicht der Proben mit Mängeln in der Zusammensetzung und Beschaffenheit

	Kontrollen (Anzahl)	Mängel (Anzahl, prozentual)
Anzahl kontrollierter Pflanzenschutzmittel, Summe	160	14 (8,8 %)
davon systematische Kontrollen (Planproben)	132	0 (0 %)
- davon zugelassene Mittel	129	0 (0 %)
- davon parallel gehandelte Mittel	3	0 (0 %)
davon Anlasskontrollen (Verdachtsproben)	28	14 (50,0 %)
- davon aufgrund von Schäden	2	0 (0 %)
- davon Verdacht auf fehlerhafte Zusammensetzung zugelassener Mittel	8	1 (12,5 %)
- davon Verdacht auf illegalen Parallelhandel	12	7 (58,3 %)
- davon sonstige	6	6 (100 %)

Tabelle 2: Durchgeführte Analysen und festgestellte Abweichungen von den Zulassungsdaten bei Proben aus dem Pflanzenschutz-Kontrollprogramm im Jahr 2013

Analysenparameter	Planproben		Verdachtsproben	
	Analysen	Mängel	Analysen	Mängel
Art des Wirkstoffs ¹	132	0	30	0
Gehalt des Wirkstoffs ¹	132	0	30	4
Verunreinigungen/ Fremdstoffe	170	0	160	2
Beistoffe	11	0	17	10
phys., chem., techn. Eigenschaften	354	0	71	5
Screening (GC/MS)	0	0	2	0
insgesamt	667 ¹	0	280 ¹	21

¹ qualitative und quantitative Bestimmung des Wirkstoffs gilt als eine Bestimmung pro Probe

2 Überprüfung der Eigenschaften von Pflanzenschutzmitteln im Rahmen des Zulassungsverfahrens für Pflanzenschutzmitteln

Die Bearbeitung von Zulassungsanträgen nach dem Pflanzenschutzgesetz bzw. der Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 beinhaltet auch die Prüfung der physikalischen, chemischen und technischen Eigenschaften von Pflanzenschutzmitteln.

Bei Zulassungsanträgen für neue Formulierungen wurden vom BVL Proben angefordert, um die Bewertung durch eine experimentelle Untersuchung zu ergänzen. Auch bei umformulierten Pflanzenschutzmitteln oder bei Anträgen auf Wiederzulassung werden Proben angefordert, wenn die Erstuntersuchung im Labor schon sehr lange zurücklag.

Die durchgeführten Untersuchungen dienen verschiedenen Zielen:

- Überprüfung der Angaben des Antragstellers. Hier sind gewisse Abweichungen zwischen den im Labor des BVL gemessenen Werten und den vom Antragsteller in den eingereichten Studien angegebenen Werten tolerierbar.
- Überprüfung der Lagerstabilität sowie der sicheren Anwendbarkeit der Formulierungen
- Überprüfung, inwieweit die Formulierungen den allgemeinen FAO-Kriterien bzw. den existierenden Spezifikationen entsprechen

Im Jahr 2013 gingen 41 Proben zum Zulassungsverfahren nach § 15 PflSchG (alt) bzw. nach Artikel 28 Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 ein, davon konnten 33 Proben bis zum Jahresende untersucht werden. Außerdem wurden 17 Proben von Anträgen aus dem Jahr 2012 bearbeitet. Insgesamt wurden 948 Analysen durchgeführt.

Die im Labor ermittelten Eigenschaften wurden im Jahr 2013 für 32 Anträge im Rahmen des Zulassungsverfahrens mit den von den Antragstellern eingereichten Studien verglichen und bewertet.

Untersucht wurde – in Abhängigkeit vom Formulierungstyp – eine Auswahl folgender formulierungstypischer physikalischer, chemischer und technischer Eigenschaften:

- Oberflächenspannung (OECD Test 115, 1995)
- pH-Wert (CIPAC MT 75.3, 2000)
- Dichte (OECD Test 109,1995)
- Emulsionsstabilität (CIPAC MT 36.3, 2003)
- Schaumbeständigkeit (CIPAC MT 47.2, 1995)
- Partikelgrößenverteilung (Lasergranulometer)
- Ausgießbarkeit (CIPAC MT 148)
- Suspendierbarkeit (CIPAC MT 184, 2003)
- Schütt-/Stampfdichte (CIPAC MT 169, 186)
- 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)
- Flammpunkt (EG 9)
- Farbe (BVL_P-IN01)

Bei den meisten untersuchten Proben wurde eine Auswahl der genannten Parameter vor und nach einem Lagertest bei erhöhten Temperaturen (CIPAC MT 46.3) bestimmt. Bei flüssigen Proben wurde auch ein Lagertest bei niedrigen Temperaturen (in Anlehnung an CIPAC MT 39.3) durchgeführt und anschließend die physikalischen, chemischen und technischen Parameter bestimmt.

Ergebnis der Untersuchungen: Bei 25 Proben (78 %) wurden keine signifikanten Abweichungen von den Angaben der Antragsteller festgestellt. Deutliche Unterschiede zu den Angaben der Antragsteller wurden bei 7 Proben (22 %) gefunden. In diesen Fällen wurden von den Antragstellern Stellungnahmen angefordert. In 3 Fällen liegen noch keine Stellungnahmen des Antragstellers vor. Abweichungen gab es bei den Parametern Schaumbeständigkeit, Abrieb, Ausgießbarkeit, Oberflächenspannung, pH-Wert und Korngrößenverteilung. Abweichungen von den allgemeinen FAO/WHO- Spezifikationen wurden nicht festgestellt. Daher wurde kein Antrag wegen abweichender Untersuchungsergebnisse negativ bewertet.

3 Überprüfung der Identität im Genehmigungsverfahren für den Parallelhandel mit Pflanzenschutzmitteln

Parallelhändler können nach Artikel 52 der Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 Anträge für eine Genehmigung für den Parallelhandel stellen. Die Genehmigung berechtigt den Genehmigungsinhaber, identische Pflanzenschutzmittel aus EU-Mitgliedstaaten in Deutschland zu vermarkten. Im Jahre 2013 wurden 552 Genehmigungen für den Parallelhandel beantragt. Vom BVL können im Rahmen der Antragsbearbeitung Proben der einzuführenden Mittel zur Überprüfung der Identität angefordert werden. Bei diesen Proben wurden in Abhängigkeit von der Fragestellung folgende Parameter untersucht:

- Dichte
- Farbe
- Gehalte ausgewählter Beistoffe (z. B. Lösungsmittel)
- Fremdstoffe

Die gemäß Artikel 52 der Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 übermittelten Zusammensetzungen der Mitgliedstaaten geben nicht immer den aktuellen Stand der Zusammensetzung der dort am Markt erhältlichen Ware wieder. Die unterschiedlichen Zusammensetzungen rühren von anderen Zulassungsmodalitäten in den Mitgliedstaaten in Bezug auf Umformulierungen her. Weiterhin waren ungenaue Bezeichnungen von Beistoffen Ursache für die veranlassten Analysen.

Weiterhin wurden 3 Aufträge an das Labor für Formulierungschemie des BVL zum Nachweis des fortdauernden Vorliegens der Voraussetzungen einer Genehmigung für den Parallelhandel nach § 49 PflSchG gestellt. Es wurde nach einem Fremdwirkstoff als Verunreinigung im Mittel gesucht.

Insgesamt wurden 7 Proben untersucht. Dabei wurden 14 Analysen durchgeführt.

Ergebnis der Untersuchungen: Es wurden keine Abweichungen von den Sollwerten und keine unzulässigen Verunreinigungen festgestellt. Durch die Analysen konnten alle offenen Fragen geklärt werden. In allen Fällen konnte aufgrund der Ergebnisse eine Genehmigung für den Parallelhandel ausgestellt werden.

Auch die Überprüfung der bestehenden Genehmigung für den Parallelhandel ergab, dass diese weiterhin gültig sind.

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 Parallelhändler 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 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 2013 wurden vom Labor für Formulierungschemie für Gerichtsgutachten 4 Proben und insgesamt 16 Parameter untersucht.

5 Laborvergleichsuntersuchungen, Ringversuche

Zur Kontrolle der eigenen Leistungsfähigkeit nahm das Labor an einer Laborvergleichsuntersuchung der Association of American Control Offices (AAPCO) teil, in dessen Rahmen 3 Pflanzenschutzformulierungen auf den Gehalt an 6 Wirkstoffen bzw. Safener untersucht wurden. Das Labor lag bei allen Parametern im Bereich der einwandfreien Qualität (z-scores im Bereich von -0,624 bis 1,6).

Das Labor für Formulierungsschemie nahm außerdem an 3 internationalen Ringversuchen zur Methodenentwicklung teil. Untersucht wurde die Wirkstoffverunreinigung ETU (7 Proben), die Wirkstoffverunreinigung Toluol (5 Proben) sowie der Wirkstoff Flutriafol (7 Proben).

Zusammenfassung

In Tabelle 3 ist aufgeschlüsselt, wie sich die Untersuchungen der im Jahre 2013 kontrollierten Pflanzenschutzmittelgebinde auf die unterschiedlichen Aufgabenstellungen verteilen. Außerdem ist die Mängelquote angegeben.

Tabelle 3: Untersuchung von Pflanzenschutzmittelproben durch das Labor für Formulierungsschemie des Referates 206 (BVL) im Jahre 2013

Aufgabenstellung	Probenzahl	Mängel (probenbezogen)	Analysen
Planproben (Pflanzenschutz- Kontrollprogramm)	132	0	667
Verdachtsproben (Pflanzenschutz- Kontrollprogramm)	28	14	280
Zulassungsverfahren für Pflanzenschutzmittel	50	7	948
Genehmigungsverfahren Parallelhandel	8	0	21
Gerichtsgutachten	4	keine Angabe	16
Laborvergleichsuntersuchungen, Ringversuche	22	nicht relevant	50
Insgesamt	244	21	1.982