



Bundesamt für
Verbraucherschutz und
Lebensmittelsicherheit

Untersuchung von Pflanzenschutz- mittelproben

Jahresbericht 2014



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

April 2015

Untersuchung von Pflanzenschutzmittelproben

Jahresbericht 2014

Im Labor für Formulierungschemie des Referats 206 „Produktchemie und Analytik“ wurden im Jahr 2014 Pflanzenschutzmittel auf folgende 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 internationaler 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 zum einen geprüft werden, ob die im Handel befindlichen Pflanzenschutzmittel zulassungskonform sind, bzw. von der Genehmigung für den Parallelhandel abgedeckt sind, und zum anderen ob produktionsbedingte oder lagerungsbedingte Qualitätsmängel auftreten.

1.1 Pflanzenschutzmittel, die bestimmte Wirkstoffe enthalten (Planproben)

Im Bereich der Verkehrskontrollen wurde für das Jahr 2014 festgelegt, dass stichprobenartig die Zusammensetzung von Pflanzenschutzmitteln im Handel untersucht wird, die die Wirkstoffe Flufenacet oder Boscalid enthalten. Zusätzlich wurde auch die Untersuchung eines bestimmten Terbutylazin-haltigen und eines bestimmten Fluoroxypyr-1-methyl-heptylester-haltigen Pflanzenschutzmittels vereinbart, das in einem der früheren Kontrolljahre auffällig war. Es sollten dabei sowohl zugelassene Originalmittel als auch parallel gehandelte Pflanzenschutzmittel mit den Wirkstoffen Flufenacet oder Boscalid überprüft werden. Die Kontrollen des Terbutylazin-haltigen und des Fluoroxypyr-1-methyl-heptylester-haltigen Pflanzenschutzmittels sollten sich nur auf das jeweilige Originalmittel beziehen, welche zu einem früheren Zeitpunkt auffällig geworden waren.

Für diese Kontrollen wurden von den Bundesländern 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 je nach Formulierung auf die folgenden Prüfparameter untersucht:

- Wirkstoffgehalte
- Gehalt der Beistoffsubstanz Naphthalin
- Gehalt der relevanten Verunreinigungen Atrazin
- Aussehen/Farbe
- Homogenisierbarkeit
- bei flüssigen Formulierungen: Dichte als aussagekräftiges Identitätskriterium
- bei Emulsionskonzentraten: Emulsionsstabilität als aussagekräftiges Kriterium

Von den insgesamt 199 untersuchten Planproben stammten 7 Proben aus dem Parallelhandel (3,5 %). Im Jahr 2013 betrug der Anteil des Parallelhandels am Inlandsabsatz von Pflanzenschutzmitteln 7,1 %.

Ergebnis der Untersuchungen

Sowohl bei den 109 untersuchten Flufenacet-haltigen Pflanzenschutzmitteln als auch bei den 7 untersuchten Fluoroxypyr-1-methylheptylester-haltigen Pflanzenschutzmitteln wurden weder Abweichungen im Wirkstoffgehalt noch im Gehalt der untersuchten Beistoffe und Verunreinigungen oder bei den untersuchten physikalischen, chemischen oder technischen Prüfparametern festgestellt.

Bei den 69 untersuchten Boscalid-haltigen Pflanzenschutzmitteln wurde bei einer Probe eine Abweichung im Wirkstoffgehalt festgestellt.

Eine weitere Boscalid-haltige Pflanzenschutzmittelprobe konnte nicht homogenisiert werden, wobei entsprechend der BVL-Veröffentlichung „[Homogenisierbarkeit von Pflanzenschutzmitteln](#)“ verfahren wurde (BVL-Homepage www.bvl.bund.de > Pflanzenschutzmittel > Aufgaben

im Bereich Pflanzenschutzmittel > Produktchemie > Labor für Formulierungschemie). Da eine repräsentative Probenahme aus dem Pflanzenschutzgebilde nicht möglich war, erfolgten an dieser Probe keine weiteren Untersuchungen.

Bei den 14 untersuchten Terbutylazin-haltigen Pflanzenschutzmitteln wurde bei einer Probe eine Abweichung im Gehalt der untersuchten Wirkstoffverunreinigung Atrazin festgestellt.

Die Zusammensetzung von 196 der untersuchten Planproben entsprach auf Basis der analysierten Prüfparameter den gesetzlichen Vorgaben (siehe Tabelle 1 und 2). Daraus ergibt sich eine Mängelquote von 1,5 % (siehe Tabelle 1).

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 auch bei der Prüfung von Beschwerden Auffälligkeiten oder Unregelmäßigkeiten festgestellt, können im Zusammenhang mit der amtlichen Überwachung Verdachtsproben genommen und zur Untersuchung an das BVL geschickt werden. Im Jahr 2014 wurden insgesamt 15 Verdachtsproben im BVL analysiert. Die Pflanzenschutzmittel enthielten 15 verschiedene Wirkstoffe: Thiacloprid, Ethephon, Cyproconazol, Propiconazol, Clomazone, Imidacloprid, Chlorsulfuron, Thifensulfuron, Glyphosat, Dithianon, Prohexadion (als Kalziumsalz), Folpet, Pendimethalin, Flufenacet und Chlormequatchlorid.

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 und physikalische, chemische und technische Eigenschaften wie Emulsionsstabilität, pH-Wert, Oberflächenspannung, Suspendierbarkeit oder Schaumbeständigkeit untersucht.

Ergebnis der Untersuchungen

Von den untersuchten 15 Pflanzenschutzmittelgebinden wiesen 10 Gebinde Mängel auf.

Ein Pflanzenschutzmittel wurde wegen nicht bekannter Kulturunverträglichkeit bei der Anwendung untersucht. Es konnten Abweichungen in der Zusammensetzung gegenüber den Bedingungen der Zulassung festgestellt werden. Ob diese Abweichungen für die festgestellte Kulturunverträglichkeit verantwortlich waren, konnte nicht abschließend eruiert werden.

Ein weiteres Pflanzenschutzmittel wurde aufgrund von Schädigungen von Bienen untersucht. Hier konnten keine unzulässigen Abweichungen gegenüber der Zulassung festgestellt werden.

Zudem wurden dem BVL 5 zugelassene Mittel aufgrund eines Verdachtes auf fehlerhafte Zusammensetzung übergeben. Bei diesen Proben waren die Wirkstoffgehalte sowie Gehalte an Verunreinigungen zu untersuchen. Dabei wurde bei Captan-haltigen Mitteln die Verunreinigung an Folpet bestimmt. Bei einem Herbizid wurde auf Verunreinigung mit anderen Herbiziden untersucht sowie bei 2 weiteren Pflanzenschutzmitteln auf Verunreinigung mit Chlorpyrifos und Iprodion. Eines der untersuchten Pflanzenschutzmittel erwies sich wegen eines überhöhten Wirkstoffgehaltes als nicht verkehrsfähig.

Eine Verdachtsprobe betraf ein parallel gehandeltes Mittel, von dem Ware im Handel festgesetzt worden war. Das Mittel war als solches nicht verkehrsfähig, da die aufgedruckte GP-Nummer nicht mehr gültig war. Bei dieser Probe wurde zudem ein zu hoher Gehalt an der relevanten Verunreinigung 1,2-Dichlorethan festgestellt.

Ein Bündel von 6 Pflanzenschutzmitteln sowie ein weiteres Pflanzenschutzmittel wurden zur Untersuchung eingeschickt, weil die Mittel in Deutschland weder zugelassen noch genehmigt waren. Da die 6 Pflanzenschutzmittel ursprünglich aus Polen kommen sollten, wurde von der polnischen Zulassungsbehörde die jeweilige dort registrierte Zusammensetzung zur Verfügung gestellt. In einem Fall war das Pflanzenschutzmittel nicht mehr homogenisierbar, weshalb die Probe nicht untersucht werden konnte. Die Untersuchungen von 2 der Proben ergaben keine unzulässigen Abweichungen von den deklarierten Wirkstoffgehalten. Auch die Höchstgrenzen der untersuchten Verunreinigungen wurden eingehalten. Bei den drei weiteren Proben wurden zwar ebenfalls keine Abweichungen von den deklarierten Wirkstoffgehalten festgestellt, jedoch unzulässig hohe Gehalte für verschiedene Fremdstoffe sowie teilweise Abweichungen bei den Beistoffen sowie den physikalischen, chemischen und technischen Parametern. Bei dem einzeln eingeschickten Pflanzenschutzmittel wurden keine Abweichungen im Wirkstoffgehalt gegenüber den Angaben auf der Verpackung festgestellt. Insgesamt sind jedoch alle 7 Proben als nicht verkehrsfähig einzustufen, da sie über keine Zulassung bzw. Parallelhandelsgenehmigung verfügen.

1.3 Tabellarische Übersicht der Analysen und Ergebnisse

In Tabelle 1 ist aufgeschlüsselt, wie sich die 214 kontrollierten Pflanzenschutzmittelgebinde auf die unterschiedlichen Probenarten verteilen. Den größeren Anteil bilden die Planproben, die die Wirkstoffe Fluroxypyr-1-methyl-heptylester, Flufenacet, Boscalid oder Terbutylazin enthielten. Aufgrund eines Verdachts oder konkreten Anlasses wurden 15 Pflanzenschutzmittel untersucht. Tabelle 2 gibt einen Überblick über durchgeführte Analysen und beanstandete Parameter.

Tabelle 1: Prüfung auf Produktqualität im Jahr 2014 – Übersicht der Proben mit Mängeln in der Zusammensetzung und Beschaffenheit

	Kontrollen (Anzahl)	Mängel (Anzahl, prozentual)	
Anzahl kontrollierter Pflanzenschutzmittel, Summe	214	13	(6,1 %)
davon systematische Kontrollen (Planproben)	199	3	(1,5 %)
- davon zugelassene Mittel	192	3	(1,6 %)
- davon parallel gehandelte Mittel	7	0	(0 %)
davon Anlasskontrollen (Verdachtsproben)	15	10	(66,7 %)
- davon aufgrund von Schäden	2	1	(50 %)
- davon Verdacht auf fehlerhafte Zusammensetzung zugelassener Mittel	5	1	(20 %)
- davon Verdacht auf illegalen (Parallel)handel	8	8	(100 %)

Tabelle 2: Durchgeführte Analysen und festgestellte Abweichungen von den Zulassungsdaten bei Proben aus dem Pflanzenschutz-Kontrollprogramm im Jahr 2014

Analysenparameter	Planproben		Verdachtsproben	
	Analysen	Mängel	Analysen	Mängel
Art des Wirkstoffs ¹	198	0	17	0
Gehalt des Wirkstoffs ¹	198	1	17	1
Verunreinigungen/ Fremdstoffe	14	1	209	15
Beistoffe	49	0	5	4
phys., chem., techn. Eigenschaften	339	0	48	3
Homogenisierbarkeit	110	1	8	1
Screening (GC/MS)	0	0	3	0
insgesamt ¹	710	3	282	23

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

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

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, bei denen Deutschland der berichterstattende Mitgliedstaat ist, wurden vom BVL Proben angefordert, um die Bewertung durch eine experimentelle Untersuchung zu ergänzen. Auch bei umformulierten Pflanzenschutzmitteln oder bei Anträgen auf Wiedezulassung werden Proben angefordert, wenn die letzte Untersuchung 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 2014 gingen 72 Proben zum Zulassungsverfahren nach Artikel 28 Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 ein, davon konnten 36 Proben bis zum Jahresende untersucht werden. Außerdem wurden 12 Proben von Anträgen aus dem Jahr 2013 bearbeitet. Insgesamt wurden 859 Analysen durchgeführt.

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)
- Suspensierbarkeit (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

Die Ergebnisse der Untersuchungen werden an den internen Auftraggeber gegeben, welcher im Rahmen des Zulassungsverfahrens für Pflanzenschutzmittel eine Bewertung vornimmt. Diese erfolgt immer mit zeitlicher Verzögerung, so dass bisher noch keine Auswertung bezüglich Abweichungen der im Jahr 2014 ermittelten Ergebnisse gegenüber den im Rahmen des Zulassungsverfahrens eingereichten Studien vorgenommen werden konnte.

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 2014 wurden 784 Genehmigungen für den Parallelhandel beantragt. Vom BVL können im Rahmen der Antragsbearbeitung Proben der einzuführenden Mittel zur Überprüfung der Identität angefordert werden. Im Jahr 2014 wurde jedoch keine Untersuchung in Auftrag gegeben.

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 2014 wurden vom Labor für Formulierungsschemie für Gerichtsgutachten 4 Proben und insgesamt 16 Parameter untersucht.

5 Laborvergleichsuntersuchungen, Ringversuche

Zur Kontrolle der eigenen Leistungsfähigkeit nahm das Labor 2014 an einer Laborvergleichsuntersuchung der Association of American Control Offices (AAPCO) teil, in dessen Rahmen 4 Pflanzenschutzformulierungen auf den Gehalt an 5 Wirkstoffen untersucht wurden. Das Labor lag bei allen Parametern im Bereich der einwandfreien Qualität (z-scores im Bereich von -0,441 bis 1,075).

Das Labor für Formulierungsschemie nahm außerdem an einer Laborvergleichsuntersuchung der Federal Agency for the Safety of the Food Chain (FASFC) teil, in dessen Rahmen eine Formulierung auf den Wirkstoffgehalt sowie auf pH-Wert, Schaumbeständigkeit und Verdünnungsstabilität untersucht wurde. Auch hier lag das Labor bei allen Parametern im Bereich der einwandfreien Qualität (z-scores im Bereich von -0,27 bis 0,27).

6 Zusammenfassung

In Tabelle 3 ist aufgeschlüsselt, wie sich die Untersuchungen der im Jahre 2014 kontrollierten Pflanzenschutzmittelgebinde auf die unterschiedlichen Aufgabenstellungen verteilen. Außerdem ist die Mängelquote angegeben.

Tabelle 3: Untersuchung von Pflanzenschutzmittelproben durch das Labor für Formulierungschemie des Referates 206 (BVL) im Jahre 2014

Aufgabenstellung	Probenzahl	Mängel (probenbezogen)	Analysen
Planproben (Pflanzenschutz- Kontrollprogramm)	199	3	710
Verdachtsproben (Pflanzenschutz- Kontrollprogramm)	15	10	282
Zulassungsverfahren für Pflanzenschutzmittel	48	offen	859
Genehmigungsverfahren Parallelhandel	0	0	0
Gerichtsgutachten	4	keine Angabe	16
Laborvergleichsuntersuchungen, Ringversuche	5	nicht relevant	9
Insgesamt	271	13	1.876