



Bundesamt für
Verbraucherschutz und
Lebensmittelsicherheit

Untersuchung von Pflanzenschutz- mittelproben

Jahresbericht 2015



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

korrigierte Version Juli 2016

Untersuchung von Pflanzenschutzmittelproben

Jahresbericht 2015

Im Labor für Formulierungschemie des Referats 206 „Produktchemie und Analytik“ wurden im Jahr 2015 Pflanzenschutzmittel auf folgende Aufgabenstellungen experimentell untersucht:

- Überwachung der Zusammensetzung und Eigenschaften im Handel befindlicher Pflanzenschutzmittel sowie Klärung von Fragestellungen im Rahmen von Einfuhrkontrollen 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 2015 festgelegt, dass stichprobenartig die Zusammensetzung von Pflanzenschutzmitteln im Handel untersucht wird, die die Wirkstoffe Isoproturon oder Fenpropimorph enthalten.

Die Länder Berlin, Hamburg und Bremen sollten Proben eines bestimmten Difenconazol-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 von den Bundesländern Pflanzenschutzmittelpackungen im Groß- und Einzelhandel entnommen, an das Referat „Produktchemie und Analytik“ des BVL gesandt und im dortigen Labor für Formulierungsschemie untersucht. Die Planproben wurden je nach Formulierung auf die folgenden Prüfparameter untersucht:

- Wirkstoffgehalt
- Gehalt an Frostschutzmitteln wie z.B. Ethylenglykol
- Dichte als aussagekräftiges Identitätskriterium
- Aussehen/Farbe
- Homogenisierbarkeit
- Emulsionsstabilität
- Nasssiebtest

Von den insgesamt 183 untersuchten Planproben stammten 17 Proben aus dem Parallelhandel (9,3 %). Im Jahr 2014 betrug der Anteil des Parallelhandels am Inlandsabsatz von Pflanzenschutzmitteln 7,3 %.

Ergebnis der Untersuchungen

Bei den 21 untersuchten Proben Difenconazol-haltiger Pflanzenschutzmittel wurden weder Abweichungen im Wirkstoffgehalt noch bei den untersuchten physikalischen, chemischen oder technischen Prüfparametern festgestellt.

Sowohl bei den 78 untersuchten Proben Fenpropimorph-haltiger Pflanzenschutzmittel als auch bei den 84 untersuchten Proben Isoproturon-haltiger Pflanzenschutzmittel wurden Abweichungen beim Wirkstoffgehalt sowie hinsichtlich der Art oder des Gehaltes an enthaltenen Frostschutzmittel festgestellt.

Bei 2 der 84 untersuchten Proben Isoproturon-haltiger Pflanzenschutzmittel und bei 1 der 78 untersuchten Proben Fenpropimorph-haltiger Pflanzenschutzmittel wurde ein Wirkstoffgehalt ermittelt, der oberhalb des festgelegten FAO/WHO-Toleranzbereichs lag. Dabei ist zu er-

wähnen, dass die betreffenden Isoproturon-haltigen Pflanzenschutzmittelproben bereits 2009 produziert wurden.

Des Weiteren wurde bei 5 der 84 untersuchten Proben Isoproturon-haltiger Pflanzenschutzmittel festgestellt, dass das in der jeweiligen Genehmigung für den Parallelhandel beschriebene Frostschutzmittel Ethylenglykol nicht enthalten war. In 4 der 5 Proben Isoproturon-haltiger Pflanzenschutzmittel wurde stattdessen ein anderes Frostschutzmittel nachgewiesen.

Bei 3 weiteren untersuchten Proben Isoproturon-haltiger Pflanzenschutzmittel wurde ein Gehalt an dem im Zulassungsbescheid benannten Frostschutzmittel Ethylenglykol analysiert, der unterhalb des festgelegten Toleranzbereichs lag. Alle 3 Pflanzenschutzmittelproben wurden 2008 und früher produziert.

Zudem wurde bei einer der 78 untersuchten Proben Fenpropimorph-haltiger Pflanzenschutzmittel ein Gehalt an dem im Zulassungsbescheid benannten Frostschutzmittel festgestellt, der unterhalb des festgelegten Toleranzbereichs lag.

Zusätzlich wurde im Rahmen der Überprüfung der Homogenisierbarkeit von flüssigen Pflanzenschutzmitteln (siehe BVL-Homepage unter Pflanzenschutzmittel/Aufgaben im Bereich Pflanzenschutzmittel/Produktchemie/Labor für Formulierungschemie) festgestellt, dass mehrere Proben eines Isoproturon-haltigen Pflanzenschutzmittels nur mit einem auffällig hohen Arbeitsaufwand homogenisiert werden konnten. Die betreffenden Proben wurden alle 2011 und früher produziert.

Die Zusammensetzung von 171 der untersuchten 183 Planproben entsprach auf Basis der analysierten Prüfparameter den gesetzlichen Vorgaben (siehe Tabelle 2 und 3).

Daraus ergibt sich eine Mängelquote von 6,6 % (siehe Tabelle 2).

Die in Tabelle 2 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 2015 wurden insgesamt 15 Verdachtsproben im BVL analysiert. Die Pflanzenschutzmittel enthielten 15 verschiedene Wirkstoffe bzw. Wirkstoffvarianten: CCC, Flufenacet, Diflufenican, MCPA, Tribenuron-methyl, Thifensulfuron-methyl, Rimsulfuron, Ethamsulfuron-methyl, Furalaxyl (als Verunreinigung), Thiamethoxam, Fludioxonil, Metribuzin, Metalaxyl-M, Cyprodinil und Tebuconazol.

Im Einzelfall wurde entschieden, welche Parameter zur Klärung des Verdachts zu untersuchen waren. In den meisten Fällen waren dies Wirkstoffgehalte, Wirkstoffverunreinigungen und Fremdstoffe sowie bei flüssigen Formulierungen die Homogenität und 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, Staubbildung, Nasssiebttest oder Schaumbeständigkeit untersucht. Weiterhin wurde ein Großteil der Proben mittels einer GC/MS-Screeningmethode auf das Vorliegen weiterer Substanzen untersucht.

Ergebnis der Untersuchungen

Bei einer Pflanzenschutzmittelprobe war nicht erkennbar, ob es sich um einen genehmigten Parallelhandel (GP) handelte, da das Pflanzenschutzmittel durch einen Importeur ohne Etikett und Kennzeichnung geliefert wurde. Der Probeneinsender hatte Angaben zur GP-Nummer geliefert, die Grundlage für die Bewertung der Untersuchungsergebnisse war. Diese Probe war nicht nur wegen der unzureichenden Kennzeichnung zu beanstanden, sondern auch weil der Gehalt an der relevanten Wirkstoffverunreinigung 1,2-Dichlorethan überschritten war.

Es wurden 5 weitere Proben aus dem Bereich genehmigten Parallelhandels aufgrund eines Verdachts auf fehlerhafte Zusammensetzung eingesandt. Bei einer Probe wurde der Verdacht aufgrund eines Spritzschadens in Weizen sowie bei einer weiteren durch eine Minderwirkung trotz optimaler Einsatzbedingungen untermauert. Bei allen Proben konnten keine Hinweise auf fehlerhafte Zusammensetzung gefunden werden. Eine der Proben wurde auf das Vorhandensein eines Markers untersucht, der laut Aussage des Zulassungsinhabers bei allen Chargen dieses Produktes vorhanden sein muss. Das Testergebnis war negativ. Bei dem Nicht-Vorhandensein eines Markers handelt es sich jedoch nur um einen Hinweis auf Nicht-Verkehrsfähigkeit, zur Untermauerung müssen weitere Beweise gefunden werden, was bei dieser Probe nicht gelang.

Im Rahmen von Einfuhrkontrollen im Hamburger Hafen wurden 7 Proben von Pflanzenschutzmitteln entnommen und dem BVL zur Untersuchung geschickt. Keine der Proben verfügte über eine Zulassungs- oder GP-Nr., so dass hier keine Überprüfung der Verkehrsfähigkeit stattfand sondern lediglich analytisch untersucht wurde, ob die in den Lieferpapieren angegebenen Wirkstoffe, teilweise inklusive Gehalte, richtig und ob (öko)toxikologisch relevante Substanzen enthalten waren. Bei 4 Proben konnte aufgrund fehlender Angaben keine Bewertung der Untersuchungsergebnisse vorgenommen werden. Bei den 3 weiteren Proben konnten keine unzulässigen Abweichungen von den deklarierten Angaben festgestellt werden.

Zudem wurden 2 Proben eingesandt, die weder über eine Zulassungsnummer noch eine GP-Nummer verfügten. Entsprechend der Auslobung muss das eine Produkt als Pflanzenschutzmittel eingestuft werden. Daher wurde mittels Screening-Methoden untersucht, ob Wirkstoffe nachgewiesen werden können, was mittels der eingesetzten Methoden nicht gelang.

Das zweite Produkt kann entsprechend der Auslobung als Pflanzenstärkungsmittel oder Düngemittel angesehen werden, verfügt jedoch für beides nicht über eine entsprechende Genehmigung. Dieses Produkt wurde im Anbau von Gurken eingesetzt, und im Erntegut wurde Furalaxyl als Rückstand nachgewiesen. Die zu untersuchende Probe war jedoch nicht identisch mit der eingesetzten Charge und auch das Aussehen unterschied sich deutlich. Die Probe wurde auf Furalaxyl sowie auf das Vorliegen von organischen Lösemitteln untersucht und einem Screening unterzogen. Es konnten keine Hinweise auf das Vorliegen von Furalaxyl gefunden werden.

1.3 Tabellarische Übersicht der Analysen und Ergebnisse

In Tabelle 1 ist aufgeschlüsselt, wie sich die 198 kontrollierten Pflanzenschutzmittelgebinde auf die unterschiedlichen Probenarten verteilen. Den größeren Anteil bilden die Planproben, die die Wirkstoffe Isoproturon, Fenpropimorph oder Difenconazol 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 2015 – Übersicht der Proben mit Mängeln in der Zusammensetzung und Beschaffenheit

	Kontrollen (Anzahl)	Mängel (Anzahl, prozentual)
Anzahl kontrollierter Pflanzenschutzmittel, Summe	198	13 (6,6 %)
davon systematische Kontrollen (Planproben)	183	12 (6,6 %)
- davon zugelassene Mittel	166	7 (4,2 %)
- davon parallel gehandelte Mittel	17	5 (29,4 %)
davon Anlasskontrollen (Verdachtsproben)	15	1 (6,7 %)
- davon aufgrund von Schäden/Minderwirkung	2	0 (0 %)
- davon Verdacht auf fehlerhafte Zusammensetzung zugelassener Mittel	0	nicht relevant
- davon Verdacht auf illegalen (Parallel)handel	4	1 (25 %)
- im Rahmen von Einfuhrkontrollen (Hafen)	7	nicht relevant*
- sonstiges, z.B. Pflanzenstärkungsmittel	2	1 (50 %)

* Bei diesen Proben wurde analytisch untersucht, ob die in den Lieferpapieren angegebenen Wirkstoffe enthalten waren. Es ging nicht um die Bewertung in Hinsicht auf Verkehrsfähigkeit.

Tabelle 2: Durchgeführte Analysen und festgestellte Abweichungen von den Zulassungsdaten bei Proben aus dem Pflanzenschutz-Kontrollprogramm im Jahr 2015

Analysenparameter	Planproben		Verdachtsproben	
	Analysen	Mängel	Analysen	Mängel
Art des Wirkstoffs ¹	183	0	18	0
Gehalt des Wirkstoffs ¹	183	3	18	0
Verunreinigungen/ Fremdstoffe	-	-	243	1
Beistoffe	110	13	1	0
phys., chem., techn. Eigenschaften	427	0	46	0
Homogenisierbarkeit	183	0	6	0
Screening (GC/MS)	-	-	13	0
Screening (HPLC/UV)	-	-	1	
Marker	-	-	1	1
insgesamt ¹	903	16	329	2

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 Wiedenzulassung werden Proben angefordert, wenn die letzte Untersuchung im Labor für Formulierungsschemie 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 2015 gingen 47 Proben zum Zulassungsverfahren nach Artikel 28 Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 ein, davon konnten 33 Proben bis zum Jahresende untersucht werden. Außerdem wurden 10 Proben von Anträgen aus dem Jahr 2014 bearbeitet. Insgesamt wurden 890 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)
- 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 physikalische, chemische und technische 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 2015 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 2015 wurden 606 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
- Gehalte ausgewählter Beistoffe (z. B. Lösungsmittel)
- Wirkstoffgehalte

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.

Insgesamt wurden 2 Proben untersucht. Dabei wurden 5 Analysen durchgeführt.

Ergebnis der Untersuchungen

Es wurden keine Abweichungen von den Sollwerten festgestellt. Durch die Analysen konnten alle offenen Fragen geklärt werden. In keinem der Fälle konnte aufgrund der Ergebnisse eine Genehmigung für den Parallelhandel ausgestellt werden.

4 Gutachten zur Zusammensetzung von Pflanzenschutzmitteln für Gerichte

Eine Beobachtung des Marktes für Pflanzenschutzmittel wird 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 2015 wurden vom Labor für Formulierungsschemie für ein Gerichtsgutachten 4 Proben auf den Gehalt an einer relevanten Verunreinigung untersucht.

5 Laborvergleichsuntersuchungen, Ringversuche

Zur Kontrolle der eigenen Leistungsfähigkeit nahm das Labor 2015 an einer Laborvergleichsuntersuchung der Association of American Control Offices (AAPCO) teil, in dessen Rahmen 2 Pflanzenschutzformulierungen auf den Gehalt an 2 Wirkstoffen untersucht wurden. Das Labor lag bei allen Parametern im Bereich der einwandfreien Qualität (z-scores im Bereich von 0,096 und 0,44).

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, Benetzbarkeit, Nasssiebung, Spontaneität der Dispersion, Suspendierbarkeit, Schaumbeständigkeit und Fließfähigkeit untersucht wurde. Auch hier lag das Labor bei allen Parametern im Bereich der einwandfreien Qualität (z-scores im Bereich von -0,78 bis 0,23).

6 Zusammenfassung

In Tabelle 3 ist aufgeschlüsselt, wie sich die Untersuchungen der im Jahre 2015 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 2015

Aufgabenstellung	Probenzahl	Mängel (probenbezogen)	Analysen
Planproben (Pflanzenschutz- Kontrollprogramm)	183	12	903
Verdachtsproben (Pflanzenschutz- Kontrollprogramm)	15	1	329
Zulassungsverfahren für Pflanzenschutzmittel	48	offen	890
Genehmigungsverfahren Parallelhandel	2	0	5
Gerichtsgutachten	4	keine Angabe	4
Laborvergleichsuntersuchungen, Ringversuche	3	nicht relevant	40
Insgesamt	255	13	2.171