



Bundesamt für
Verbraucherschutz und
Lebensmittelsicherheit

Untersuchung von Pflanzenschutz- mittelproben

Jahresbericht 2018



Zusammenfassung

Im Labor für Formulierungschemie des Referats 206 „Produktchemie und Analytik“ wurden im Jahr 2018 Pflanzenschutzmittel auf folgende Aufgabenstellungen analytisch untersucht:

- Überwachung der Zusammensetzung und Eigenschaften im Handel befindlicher Pflanzenschutzmittel sowie Klärung von Fragestellungen bei 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 Pflanzenschutzmittel 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
- Teilnahme an Ringversuchen zur Methodenentwicklung und internationaler Standardisierung sowie an Laborvergleichsuntersuchungen zur Überprüfung der Qualität der ermittelten Analyseergebnisse

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

Bildnachweis Titel: © BVL/Gloger

Inhaltsverzeichnis

1	Überwachung der Zusammensetzung und der physikalischen, chemischen und technischen Eigenschaften von Pflanzenschutzmitteln im Rahmen des Pflanzenschutz-Kontrollprogramms	4
1.1	Pflanzenschutzmittel, die bestimmte Wirkstoffe enthalten (Planproben)	4
	Ergebnis der Untersuchungen.....	4
1.2	Verdachtsproben	5
	Ergebnis der Untersuchungen.....	6
1.3	Tabellarische Übersicht der Analysen und Ergebnisse	6
2	Überprüfung der Eigenschaften von Pflanzenschutzmitteln im Rahmen des Zulassungsverfahrens für Pflanzenschutzmittel.....	7
	Ergebnis der Untersuchungen.....	9
3	Überprüfung der Identität im Genehmigungsverfahren für den Parallelhandel mit Pflanzenschutzmitteln	9
	Ergebnis der Untersuchungen.....	9
4	Ringversuche, Laborvergleichsuntersuchungen	9
5	Zusammenfassung.....	11

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 im BVL-Labor für Formulierungschemie 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 2018 festgelegt, dass stichprobenartig die Zusammensetzung von Pflanzenschutzmitteln im Handel untersucht wird, die die Wirkstoffe Epoxiconazol und Diflufenican enthalten.

Es wurden dabei sowohl zugelassene Originalmittel als auch parallel gehandelte Pflanzenschutzmittel überprüft. 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:

- Wirkstoffgehalt
- Gehalt an Beistoffen wie z.B. Frostschutzmittel
- Dichte als aussagekräftiges Identitätskriterium
- Aussehen/Farbe
- Homogenisierbarkeit

Von den insgesamt 183 untersuchten Planproben stammten 17 Proben aus dem Parallelhandel (9,3 %). Die Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die als Planproben untersuchten Pflanzenschutzmittel.

Ergebnis der Untersuchungen

Bei zwei der 95 untersuchten Diflufenican-haltigen Pflanzenschutzmittel wurde ein Wirkstoffgehalt ermittelt, der unterhalb des festgelegten FAO/WHO-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 5 von 6 Proben eines Epoxiconazol-haltigen Pflanzenschutzmittels trotz auffällig hohen Arbeitsaufwands nicht homogenisiert werden konnten.

Des Weiteren wurde bei 4 der 83 untersuchten Epoxiconazol-haltigen Pflanzenschutzmittel ein Frostschutzmittelgehalt ermittelt, der unterhalb des Toleranzbereichs lag.

Zu allen oben aufgeführten Abweichungen und sonstigen Auffälligkeiten wurden Anhörungsverfahren gestartet.

Lediglich hinsichtlich des abweichenden Gehaltes an Frostschutzmittel in einem bestimmten Epoxiconazol-haltigen Pflanzenschutzmittel gibt es zum Zeitpunkt der Erstellung dieses Berichtes ein abschließendes Ergebnis. Der Zulassungsinhaber bestätigt die Abweichung im Frostschutzmittelgehalt bei einer der drei betreffenden Produktchargen. Dem BVL gegenüber hat er versichert, zukünftig Maßnahmen zu ergreifen. Zum einen soll die Zugabe des Frostschutzmittels besser kontrolliert werden und zum anderen soll die Analytik des Gehaltes an Frostschutzmittel in das Qualitätskontrollsystem integriert werden.

Die Zusammensetzung von 172 der untersuchten 183 Planproben entsprach auf Basis der analysierten Prüfparameter den gesetzlichen Vorgaben (siehe Tabelle 1 und 2).

Daraus ergibt sich eine Mängelquote von 6,0 % (siehe Tabelle 1).

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, 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 2018 wurden insgesamt 8 Verdachtsproben im Labor für Formulierungsschemie analysiert. Die Pflanzenschutzmittel enthielten 11 verschiedene Wirkstoffe bzw. Wirkstoffvarianten: Diflufenican, Florasulam, Flufenacet, Glyphosat, Isoxaflutole, Lambda-Cyhalothrin, MCPA, Metsulfuron, Pendimethalin, Thienacarbazone und Tribenuron.

Weiterhin wurde seitens der EU erstmals ein Pilotprojekt zur Hersteller- und Importkontrolle von Pflanzenschutzmitteln, die in erster Linie für andere Mitgliedstaaten bestimmt sind, initiiert. In diesem Zusammenhang wurden dem BVL 8 Proben zugesandt, die formal als Verdachtsproben geführt wurden. Bei diesen Proben handelt es sich jedoch nicht um Verdachtsproben im eigentlichen Sinne, da zum Zeitpunkt der Probenahme kein konkreter Verdacht eines Verstoßes vorlag. Die zugesandten Proben enthielten 8 verschiedenen Wirkstoffe: beta-Cyfluthrin, Clothianidin, Cymoxanil, Imidacloprid, Mancozeb, Tebuconazol, Thiacloprid, Trifloxystrobin.

Im Einzelfall wurde entschieden, welche Parameter zur Klärung des Sachverhaltes 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 Farbe, Emulsionsstabilität, pH-Wert, Oberflächenspannung, Suspendierbarkeit, Dispersionsstabilität, Staubbildung, Nasssiebtest oder Schaumbeständigkeit untersucht. Weiterhin wurde ein Teil der Proben mittels einer GC/MS- und/oder einer LC/MS- sowie LC/UV-Screeningmethode auf das Vorliegen weiterer Substanzen untersucht.

Ergebnis der Untersuchungen

Aufgrund von aufgetretenen Schäden an Kulturpflanzen wurde im Jahr 2018 nur 1 Verdachtsprobe untersucht. Allerdings handelte es sich bei der Probe nicht um das angewandte Gebinde, sondern um ein weiteres Gebinde des gleichen Pflanzenschutzmittels identischer Chargennummer. Es konnten keine Hinweise identifiziert werden, mit denen die aufgetretenen Schäden erklärt werden können.

Beim Ansetzen einer Tankmischung trat ein beißender Geruch auf, der zunächst nach der Anwendung bei Anwohnerinnen und Anwohnern zu Kopfschmerzen führten. Daher wurden Proben der beiden vermischten Pflanzenschutzmittel zur Untersuchung geschickt. Bei einer Probe konnten keine Hinweise auf eine unzulässige Zusammensetzung identifiziert werden. Bei der zweiten Probe jedoch wurde ein zu niedriger Gehalt eines zugesetzten Parfüms nachgewiesen, so dass diese Probe als nicht verkehrsfähig einzuordnen ist.

Aufgrund einer Notifizierung nach Artikel 44 der Verordnung (EU) 1107/2009 aus Ungarn wurde eine Probe eines Pflanzenschutzmittels zur Untersuchung eingeschickt, da der Verdacht bestand, dass Terbutylazine als Fremdstoff enthalten ist. Dieser Verdacht wurde nicht bestätigt und es wurden auch keine anderen Hinweise auf eine Nicht-Verkehrsfähigkeit identifiziert.

Es wurden zwei weitere Proben eingeschickt, bei denen der Verdacht auf eine fehlerhafte Zusammensetzung bestand. Dieser Verdacht konnte bei einer Probe bestätigt werden, da Propylenglykol als Fremdstoff nachgewiesen wurde. Bei der weiteren Proben konnte der Verdacht nicht bestätigt werden.

Bei einem Privatkunden wurde eine Probe eines Glyphosat-haltigen Pflanzenschutzmittels entnommen, der die Ware über das Internet bezogen hat. Das Pflanzenschutzmittel war allein aufgrund der fehlenden Zulassung in Deutschland nicht verkehrsfähig. Weiterhin wurde festgestellt, dass der Gehalt an Glyphosat nicht der ausgewiesenen Menge entsprach.

Bei einer Probe handelte es sich um ein Düngemittel, welches nicht als Pflanzenschutzmittel zugelassen ist, aber als ein solches ausgelobt wurde. Daher wurde die Probe mittels verschiedener Screening-Verfahren auf das Vorliegen von Wirkstoffen untersucht. Es konnten keine identifiziert werden.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse ist den Tabellen 1 und 2 zu entnehmen. Die in Tabelle 2 genannten Quoten haben aufgrund der zugrunde gelegten geringen Probenzahlen keine statistische Aussagekraft, sondern geben nur einen Trend wieder.

1.3 Tabellarische Übersicht der Analysen und Ergebnisse

In Tabelle 1 ist aufgeschlüsselt, wie sich die 199 kontrollierten Pflanzenschutzmittelgebände auf die unterschiedlichen Probenarten verteilen. Den größeren Anteil bilden die Planproben, die die Wirkstoffe Epoxiconazol und Diflufenican enthielten. Aufgrund eines Verdachts oder konkreten Anlasses wurden 8 Proben untersucht. Ebenso kamen im Rahmen des Pilotprojektes Kontrolle Herstellung und Import 8 Proben zur Untersuchung ins Labor. Tabelle 2 gibt einen Überblick über durchgeführten Analysen und beanstandeten Parameter.

Tabelle 1: Prüfung auf Produktqualität im Jahr 2018 – Übersicht der Proben mit Mängeln in der Zusammensetzung und Beschaffenheit

	Kontrollen (Anzahl)	Mängel (Anzahl, prozentual)
Anzahl kontrollierter Pflanzenschutzmittel, Summe	199	15 (7,5 %)
davon systematische Kontrollen (Planproben)	183	11 (6,0 %)
- davon zugelassene Mittel	166	10 (6,0 %)
- davon parallel gehandelte Mittel	17	1 (5,9 %)
Davon Herstellungs- und Importkontrollen (Pilotprojektproben)	8	1 (12,5)
davon Anlasskontrollen (Verdachtsproben)	8	3 (37,5 %)
- aufgrund von Schäden/Minderwirkung	1	0 (0 %)
- Verdacht auf fehlerhafte Zusammensetzung zugelassener Mittel	5	2 (40 %)
- Verdacht auf illegalen (Parallel-)Handel	1	1 (100 %)
- Auslobung als PSM, keine Zulassungsnummer	1	Nicht relevant

Tabelle 2: Durchgeführte Analysen und festgestellte Abweichungen von den Zulassungsdaten bei Proben aus dem Pflanzenschutz-Kontrollprogramm im Jahr 2018

Analysenparameter	Planproben		Herstellung und Import		Verdachtsproben	
	Analysen	Mängel	Analysen	Mängel	Analysen	Mängel
Art des Wirkstoffs ¹	178	0	10	0	11	0
Gehalt des Wirkstoffs ¹	178	2	10	0	11	1
Verunreinigungen/ Fremdstoffe	0	0	188	0	164	1
Beistoffe	97	4	5	1	8	1
phys., chem., techn. Ei- genschaften	333	0	41	0	39	1
Homogenisierbarkeit	172	5	5	0	6	0
Screening (GC/MS)	0	0	8	0	8	0
Screening (HPLC/UV)					1	0
Screening (HPLC/MS)					1	0
Sonstiges	0	0	0	0	0	0
insgesamt ¹	780	11	257	1	238	3 ²

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

² einzelne Proben weisen Abweichungen in zwei Prüfparametern auf

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, werden 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 letzte Untersuchung im Labor für Formulierungschemie schon sehr lange zurückliegt.

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/WHO-Kriterien bzw. den existierenden Spezifikationen entsprechen.

Im Jahr 2018 gingen 19 Proben zum Zulassungsverfahren nach Artikel 28 Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 ein, davon konnten 16 Proben bis zum Jahresende untersucht werden. Außerdem wurde 1 Probe von Anträgen aus dem Jahr 2017 bearbeitet. Insgesamt wurden 324 Analysen durchgeführt.

Untersucht wurden neben dem Wirkstoffgehalt – 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, 2012)
- Emulsionsstabilität (CIPAC MT 36.3, 2003)
- Schaumbeständigkeit (CIPAC MT 47.2, 1995)
- Partikelgrößenverteilung (Lasergrenulometer)
- 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)

- Haftfähigkeit (CIPAC MT 194)
- Verteilung Saatgut (CIPAC MT 175)

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 2018 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 auf eine Genehmigung für den Parallelhandel stellen. Die Genehmigung berechtigt den Genehmigungsinhaber, identische Pflanzenschutzmittel aus EU-Mitgliedstaaten in Deutschland zu vermarkten. Im Jahr 2018 wurden 638 Genehmigungen für den Parallelhandel beantragt. Vom BVL können im Rahmen der Antragsbearbeitung Proben der einzuführenden Mittel zur Überprüfung der Identität angefordert werden. Bei der 2018 angeforderten Probe wurden in Abhängigkeit von der Fragestellung folgende Parameter untersucht:

- Dichte
- Wirkstoffgehalt

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. In dem vorliegenden Fall gab es jedoch den Verdacht der Überformulierung des Wirkstoffs. Daraufhin wurde der Wirkstoffgehalt bestimmt.

2018 wurde 1 Probe untersucht. Dabei wurden 3 Analysen durchgeführt.

Ergebnis der Untersuchungen

Durch die Analyse konnte die offene Frage geklärt werden. Im genannten Fall konnte aufgrund des Laborergebnisses die Genehmigung für den Parallelhandel ausgestellt werden.

4 Ringversuche, Laborvergleichsuntersuchungen

Zur Kontrolle der eigenen Leistungsfähigkeit nahm das Labor 2018 an einer Laborvergleichsuntersuchung der Association of American Pesticide Control Officials (AAPCO) teil. Im Rahmen dieser Laborvergleichsuntersuchung wurden 4 Pflanzenschutzmittelformulierungen auf den Gehalt an 4 Wirkstoffen untersucht. Das Labor lag bei allen Parametern im Bereich der einwandfreien Qualität (z-Scores im Bereich von -0,06 und 0,78). Ein weiterer Ringversuch wurde von der FASFC (Belgien) angeboten, in dessen Rahmen eine Probe auf den Wirkstoffgehalt sowie auf 6 physikalische, chemische und technische Eigenschaften untersucht wurde. Auch hier lag das Labor mit z-Scores zwischen -0,93 und 0,60 im Bereich der einwandfreien Qualität. Weiterhin wurde für die akkreditierte GC/MS-Screening-Methode eine Laborvergleichsuntersuchung durch die AGES (Österreich) angeboten. Im Rahmen dieser war eine Pflanzenschutzmittelprobe auf das Vorliegen eines Fremdstoffes (qualitativ und quantitativ) sowie der Gehalt an der relevanten Verunreinigung Toluol zu untersuchen. Das Labor nahm auch an dieser Laborvergleichsuntersuchung erfolgreich teil (z-Score -0,15 bzw. 0,29). Erstmals bot das Überwachungslabor in Italien einen Ringversuch zur Qualitätsüberprüfung an. In dessen Rahmen wurden 3 Pflanzenschutzmittel auf den Gehalt an 3 Wirkstoffe untersucht. Die erreichten z-score zwischen -0,35 und 0,26 befanden sich auch hier im Bereich der einwandfreien Qualität.

Weiterhin nahm das Labor an 4 Ringversuchen zur Entwicklung von Methoden im Rahmen vom CIPAC (Collaborative International Pesticides Analytical Council) teil. In den 19 zugesandten Proben wurden die Gehalte an Wirkstoffen wie Propiconazol (5 Proben), Hexaconazol (6 Proben) und alpha-Cypermethrin und Chlorfenapyr (in 8 Proben) ermittelt.

5 Zusammenfassung

In Tabelle 3 ist aufgeschlüsselt, wie sich die Untersuchungen der im Jahr 2018 kontrollierten Pflanzenschutzmittelgebilde auf die unterschiedlichen Aufgabenstellungen verteilen. Außerdem ist, wo möglich, die Mängelquote angegeben.

Tabelle 3: Untersuchung von Pflanzenschutzmittelproben durch das Labor für Formulierungsschemie des Referates 206 (BVL) im Jahr 2018

Aufgabenstellung	Probenzahl	Mängel (probenbezogen)	Analysen
Planproben (Pflanzenschutz-Kontrollprogramm)	178	11	780
Verdachtsproben (Pflanzenschutz-Kontrollprogramm)	8	3	238
Pilotprojektproben Herstellung und Import (Pflanzenschutz-Kontrollprogramm)	8	1	257
Zulassungsverfahren für Pflanzenschutzmittel	17	offen	324
Genehmigungsverfahren Parallelhandel	1	0	3
Ringversuche, Laborvergleichsuntersuchungen	28	nicht relevant	35
Insgesamt	240	15	1635