



Bundesamt für
Verbraucherschutz und
Lebensmittelsicherheit

Untersuchung von Pflanzenschutzmittelproben

Jahresbericht 2009



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

März 2010

Untersuchung von Pflanzenschutzmittelproben

Jahresbericht 2009

Im Labor für Formulierungschemie des Referats 206 „Produktchemie und Analytik“ wurden im Jahr 2009 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 für Parallelimporte von Pflanzenschutzmitteln im Bescheinigungsverfahren (§ 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 der Bundesländer 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 verkehrsfähig sind und ob lagerungsbedingte Qualitätsverluste auftreten.

Pflanzenschutzmittel, die bestimmte Wirkstoffe enthalten (Planproben)

Im Bereich der Verkehrskontrollen wurde von der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft „Pflanzenschutzmittel-Kontrollen“ für das Jahr 2009 festgelegt, dass stichprobenartig die Zusammensetzung von Pflanzenschutzmitteln im Handel untersucht wird, die einen der folgenden Wirkstoffe enthalten:

- Terbutylazin
- Captan
- Dimethoat

Es sollten dabei sowohl zugelassene Originalmittel als auch parallelimportierte 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:

- Wirkstoffgehalt
- bei flüssigen Formulierungen: Dichte als aussagekräftiges Identitätskriterium

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

- Gehalt der Verunreinigung Atrazin in terbuthylazinhaltigen Pflanzenschutzmitteln
- Gehalt der Verunreinigung Folpet in captanhaltigen Pflanzenschutzmitteln

Von den insgesamt 88 untersuchten Planproben stammten 6 Proben aus dem Parallelimport (6,8 %).

Von den 22 untersuchten Planproben, die den Wirkstoff Captan enthielten, stimmten sämtliche mit den Vorgaben der Zulassung überein.

Bei 4 der 10 untersuchten Planproben dimethoathaltiger Pflanzenschutzmittel lag der ermittelte Wirkstoffgehalt außerhalb des vorgegebenen FAO-Streubereichs. Der Wirkstoffgehalt war in allen Fällen zu niedrig. Ursache war das Inverkehrbringen von überlagerten Pflanzenschutzmitteln (Produktionsdatum 2006 oder früher).

Bei 14 der 56 untersuchten terbuthylazinhaltigen Planproben wurden Wirkstoffgehalte und/oder Gehalte an der relevanten Wirkstoffverunreinigung Atrazin festgestellt, die von den im Zulassungsbescheid festgelegten Bedingungen abweichen. Bei insgesamt 4 Proben von terbuthylazinhaltigen Pflanzenschutzmitteln lag der Wirkstoffgehalt außerhalb des vorgegebenen FAO-Streubereichs. Bei einer dieser abweichenden Proben war die Ursache das Inverkehrbringen eines überlagerten Pflanzenschutzmittels. Bei 2 Proben eines untersuchten terbuthylazinhaltigen Pflanzenschutzmittels mit abweichendem Wirkstoffgehalt traten während der analytischen Untersuchungen Konsistenzveränderungen auf, die die Homogenisierung der Probe erschwerten. Dieses Problem wurde auch vom Zulassungsinhaber festgestellt, so dass er bereits im März 2009 eine Umformulierung des Mittels vorgenommen hat. Bei 11 der 12 untersuchten Proben eines bestimmten terbuthylazinhaltigen Pflanzenschutzmittels lag der Gehalt an der relevanten Wirkstoffverunreinigung Atrazin aufgrund von Produktionsfehlern oberhalb der zulässigen Maximalgrenze.

Insgesamt wichen 18 der untersuchten 88 Pflanzenschutzmittelprouben hinsichtlich eines oder mehrerer der oben genannten Prüfparameter ab. Daraus ergibt sich eine Mängelquote von 20,5 % (siehe Tabelle 1 und Tabelle 2). Hauptursachen für die hohe Abweichungsquote waren das Inverkehrbringen von überlagerten Pflanzenschutzmitteln und Produktionsfehler, die von der Qualitätskontrolle des betroffenen Zulassungsinhabers nicht erkannt wurden. Die

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

Verdachtsproben

Bei Beschwerden, bei von der amtlichen Überwachung festgestellten Auffälligkeiten oder Unregelmäßigkeiten werden von den Bundesländern im Rahmen von Anlasskontrollen im Großhandel, im Einzelhandel oder auf der Erzeugerstufe Verdachtsproben genommen. Es wurden insgesamt 75 Verdachtsproben gezogen und davon 61 Proben im BVL 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 als weitere Parameter der Gehalt an ausgesuchten Beistoffen und physikalische, chemische und technische Eigenschaften wie pH-Wert, Oberflächenspannung und Schaumbeständigkeit, untersucht. Teilweise wurde als Screening-Verfahren ein GC/MS-Chromatogramm der Probe aufgenommen und dieses mit dem einer Referenzprobe verglichen.

Bei 14 weiteren Proben wurde festgestellt, dass aufgrund von Kennzeichnungsmängeln, z. B. nicht vorhandener oder fehlerhafter Zulassungs- oder Parallelimport-Nr., keine Verkehrsfähigkeit gegeben war. Diese Proben wurden nicht weiter analysiert.

6 Verdachtsproben waren aufgrund von Schäden im Pflanzenbestand, bei Bienen oder wegen Hautreizungen genommen worden. Es konnten durch die Untersuchungen keine Hinweise auf eine fehlerhafte Zusammensetzung als Ursache für die Schäden gefunden werden.

3 Proben von zugelassenen Pflanzenschutzmitteln wurden aufgrund eines Verdachtes auf Einsatz nicht geprüfter generischer Wirkstoffe und auf fehlerhafte Zusammensetzung entnommen. Bei einer Probe konnte nachgewiesen werden, dass die Mindestreinheit des generischen Wirkstoffs nicht den Zulassungsbedingungen entsprach. Bei den beiden anderen Pflanzenschutzmittelproben konnten keine Abweichungen gegenüber den bei der Zulassung festgelegten Bedingungen festgestellt werden. Außerdem wurden 2 Proben von technischen Wirkstoffen untersucht, die nicht mit den rechtlichen Vorgaben übereinstimmten.

42 Verdachtsproben betrafen importierte Mittel, bei denen der Verdacht bestand, dass der Vertrieb nicht auf legale Weise erfolgt. Bei 17 dieser Proben stimmten die untersuchten Parameter mit denen des Referenzprodukts überein bzw. eine Abweichung konnte nicht eindeutig nachgewiesen werden. Bei 25 Proben wurden Abweichungen festgestellt.

Bei 6 importierten Proben, die als Re-Import gekennzeichnet waren, war 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 Deutsch-

land ausgeführt und anschließend wieder zurückimportiert 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 keiner dieser Proben wurden zusätzlich unzulässige Abweichungen gegenüber den Sollwerten nachgewiesen.

Bei 4 Pflanzenschutzmitteln, die nicht mit einer Zulassungs- oder PI-Nr. gekennzeichnet waren, wurde der Wirkstoffgehalt untersucht. In zwei Fällen wurden unzulässige Abweichungen von der Angabe auf dem Etikett festgestellt.

3 weitere Proben wurden wegen Problemen bezüglich der Mischung von Pflanzenschutzmitteln mit Zusatzstoffen untersucht. Es konnten keine Hinweise auf eine fehlerhafte Zusammensetzung als Ursache für die Probleme gefunden werden.

Bei der Untersuchung eines Granulats wurde der in Deutschland nicht zulässige Wirkstoff Phorat nachgewiesen.

Tabellarische Übersicht der Analysen und Ergebnisse

In Tabelle 1 ist aufgeschlüsselt, wie sich die 163 kontrollierten Pflanzenschutzmittelgebilde auf die unterschiedlichen Probenarten verteilen. Den größten Anteil bilden die Planproben, die die Wirkstoffe Terbutylazin, Captan oder Dimethoat enthielten. Aufgrund eines Verdachts oder konkreten Anlasses wurden 75 Pflanzenschutzmittel zur Untersuchung eingeschickt. Tabelle 2 gibt einen Überblick über durchgeführte Analysen und beanstandete Parameter.

Tabelle 1: Prüfung auf Produktqualität im Jahr 2009 – Übersicht der Proben mit Mängeln in der Zusammensetzung, Beschaffenheit und Kennzeichnung

| | Kontrollen (Anzahl) | Mängel (Anzahl, prozentual) |
|--|------------------------|--------------------------------|
| Anzahl kontrollierter Pflanzenschutzmittel, Summe | 163 | 63 (38,7%) |
| davon systematische Kontrollen (Planproben) | 88 | 18 (20,5 %) |
| - davon zugelassene Mittel | 82 | 18 (22,0 %) |
| - davon Parallelimporte | 6 | 0 (0 %) |
| davon Anlasskontrollen (Verdachtsproben) | 75 | 45 (60,0 %) |
| - davon aufgrund von Schäden | 6 | 0 (0 %) |
| - davon Verdacht auf fehlerhafte Zusammensetzung zugelassener Mittel | 5 | 3 (60,0 %) |
| - davon Verdacht illegaler Importe | 42 | 25 (59,5 %) |
| - davon sonstige | 8 | 3 (37,5 %) |
| - davon Kennzeichnungsprüfung ohne Analytik | 14 | 14 (100 %) |

Tabelle 2: Durchgeführte Analysen und festgestellte Abweichungen von den Zulassungsdaten bei Proben aus dem Pflanzenschutz-Kontrollprogramm im Jahr 2009

| Analysenparameter | Planproben Captan, Terbutylazin, Dimethoat | | Verdachtsproben | |
|--|---|--------|------------------|--------|
| | Analysen | Mängel | Analysen | Mängel |
| Art des Wirkstoffs | 88 | 0 | 56 | 1 |
| Gehalt des Wirkstoffs | 88 | 8 | 55 | 2 |
| Verunreinigungen | 78 | 11 | 3 | 0 |
| Beistoffe | 0 | 0 | 66 | 17 |
| vergleichende Chromatographie ¹ | 0 | 0 | 49 | 20 |
| phys., chem., techn. Eigenschaften | 154 | 0 | 236 | 25 |
| insgesamt | 320 ² | 19 | 465 ² | 65 |

¹ GC/MS-Untersuchung

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

Die Bearbeitung von Zulassungsanträgen nach § 15 Pflanzenschutzgesetz beinhaltet auch die Prüfung der physikalischen, chemischen und technischen Eigenschaften von Pflanzenschutzmitteln. Diese Eigenschaften wurden im Jahr 2009 für 90 Anträge bewertet. 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.

Im Jahr 2009 gingen 39 Proben zum Zulassungsverfahren nach § 15 PflSchG ein, davon konnten 15 Proben bis zum Jahresende untersucht werden. Außerdem wurden 11 Proben von Anträgen aus dem Jahr 2008 bearbeitet. Die 26 im Jahr 2009 untersuchten Proben stammten von 12 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-Kriterien bzw. existierenden Spezifikationen entsprechen

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

- Oberflächenspannung (EWG A5)
- pH-Wert (CIPAC MT 75.3)
- 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)

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 (CIPAC MT 39.3) durchgeführt und anschließend die physikalischen, chemischen und technischen Parameter bestimmt. Von den 26 Proben handelte es sich in 4 Fällen um Beizmittel. Hier wurde auch das Beizverhalten (Haftfestigkeit CIPAC MT 194, Verteilung über dem Saatgut CIPAC MT 175) untersucht. Weiterhin wurden 4 Proben auf den Wirkstoffgehalt vor und nach Lagerung hin untersucht.

Insgesamt wurden 390 Analysen durchgeführt.

Bei 17 Proben (65 %) wurden keine signifikanten Abweichungen von den Angaben der Antragsteller festgestellt. Deutliche Unterschiede zu den Angaben der Antragsteller wurden bei 9 Proben (35 %) gefunden. Während bei 5 Proben die Abweichung (pH-Wert, Aussehen, Staubentwicklung) noch zu einer insgesamt positiven Beurteilung führten, ist bei 4 Mitteln noch nicht abschließend über die Bewertung entschieden. Es handelte sich hier um Abweichungen bezüglich Benetzbarkeit, Schaumvolumen, Abrieb, Fließfähigkeit und Dichte.

In zwei Fällen wurden die allgemeinen Kriterien laut FAO/WHO-Manual bezüglich des Schaumvolumens und der Benetzbarkeit nicht eingehalten. In 6 Fällen wurden von den Antragstellern Stellungnahmen angefordert.

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. Dabei gab es keine Beanstandungen.

3 Überprüfung der Identität im Bescheinigungsverfahren für Parallelimporte von Pflanzenschutzmitteln

Parallelimporteure können beim BVL die Ausstellung einer Verkehrsfähigkeitsbescheinigung nach § 16c PflSchG beantragen. Dies berechtigt sie, identische Pflanzenschutzmittel aus EU-Mitgliedstaaten in Deutschland zu vermarkten. Im Jahre 2009 wurden 625 Bescheinigungen beantragt. Vom BVL kann im Rahmen der Antragsbearbeitung eine Probe des einzuführenden Mittels zur Überprüfung der Identität angefordert werden. Bei diesen Proben wurden in Abhängigkeit von der Fragestellung folgende Parameter untersucht:

- Dichte
- Schaumbeständigkeit
- Gehalte ausgewählter Beistoffe
- Wirkstoffgehalt
- Identität mittels vergleichender Chromatographie

Insgesamt wurden 7 Proben untersucht. Dabei wurden 17 Analysen durchgeführt. Bei 3 der 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 oder dass die untersuchten Parameter denen der deutschen Zulassung entsprachen. Die unterschiedlichen Zusammensetzungen rühren von anderen Zulassungsmodalitäten in den Mitgliedstaaten im Bezug auf Umformulierungen oder von zusätzlichen Beistoffen her, welche aber bei der Beurteilung der Identität von Parallelimporten keine Bedeutung für das jeweilige Mittel haben. In diesen Fällen konnte eine Verkehrsfähigkeit erteilt werden.

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 2009 wurden vom Labor für Formulierungschemie in zwei Gerichtsfällen Gutachten erstellt. Zu diesem Zweck wurden bei 4 Proben insgesamt 10 Parameter bestimmt.

5 Ringversuche

Das Labor für Formulierungschemie nahm an einem internationalen und drei nationalen Ringversuchen zur Methodenentwicklung teil. Untersucht wurden die Wirkstoffe 1-MCP (3 Proben) und Dimoxystobin (5 Proben). In zwei weiteren Versuchen wurde die Lösungsstabilität von Tabletten (insgesamt 5 Proben) bestimmt.

Zur Kontrolle der eigenen Leistungsfähigkeit nahm das Labors an einem Ringversuch der Association of American Control Offices (AAPCO) teil, in dessen Rahmen 6 Pflanzenschutzformulierungen auf den Gehalt an 7 Wirkstoffen untersucht wurden.

Das Labor lag bei allen Parametern im Bereich der einwandfreien Qualität (z-sores im Bereich von -1,1 bis 1,4).

6 Zusammenfassung

In Tabelle 4 ist aufgeschlüsselt, wie sich die Untersuchungen der im Jahre 2009 kontrollierten Pflanzenschutzmittelgebinde auf die unterschiedlichen Fragestellungen verteilen. Außerdem ist die Mängelquote angegeben.

Tabelle 3: Untersuchung von Pflanzenschutzmittel-Proben durch das BVL, Referat 206 im Jahre 2009

| Fragestellung | Probenzahl | Mängel (probenbezogen) | Analysen |
|---|------------|---------------------------|-------------|
| Planproben (Pflanzenschutz- Kontrollprogramm) | 88 | 18 | 320 |
| Verdachtsproben (Pflanzenschutz- Kontrollprogramm) | 75 | 45 | 465 |
| Zulassungsverfahren für Pflanzenschutzmittel (§ 15 PflSchG) | 26 | 2 | 390 |
| Parallelimportverfahren (§ 16c PflSchG) | 7 | 3 | 17 |
| Gerichtsgutachten | 4 | keine Angaben | 10 |
| Ringversuche | 19 | nicht relevant | 35 |
| Sonderproben | 1 | 1 | 1 |
| Insgesamt | 220 | 69 | 1238 |