



Bundesamt für
Verbraucherschutz und
Lebensmittelsicherheit

Untersuchung von Pflanzenschutzmittelproben

Jahresbericht 2012



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

Juni 2013

Untersuchung von Pflanzenschutzmittelproben

Jahresbericht 2012

Im Labor für Formulierungschemie des Referats 206 „Produktchemie und Analytik“ wurden im Jahr 2012 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 gemäß PflSchG
- Überprüfung der Zusammensetzung und Eigenschaften von Pflanzenschutzmitteln im Genehmigungsverfahren für den Parallelhandel gemäß PflSchG

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 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 und Verunreinigungen 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 lagerungsbedingte Qualitätsverluste auftreten.

Pflanzenschutzmittel, die bestimmte Wirkstoffe enthalten (Planproben)

Im Bereich der Verkehrskontrollen wurde für das Jahr 2012 festgelegt, dass stichprobenartig die Zusammensetzung von Pflanzenschutzmitteln im Handel untersucht wird, die den Wirkstoff Chlorthalonil oder Metazachlor enthalten. Die Länder Berlin, Hamburg und Bremen sollten Pflanzenschutzmittel mit dem Wirkstoff Azoxystrobin 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:

- Wirkstoffgehalt
- Gehalt des Beistoffes Naphthalin
- Gehalt der relevanten Verunreinigung Toluol
- bei flüssigen Formulierungen: Dichte als aussagekräftiges Identitätskriterium
- bei Emulsionskonzentraten: Emulsionsstabilität als aussagekräftiges Kriterium
- Farbe

Von den insgesamt 125 untersuchten Planproben stammten 14 Proben aus dem Parallelhandel (11,2 %). Im Jahr 2011 betrug der Anteil des Parallelhandels am Inlandsabsatz von Pflanzenschutzmitteln 9,0 %.

Ergebnis der Untersuchungen von Planproben

Bei 10 der untersuchten 66 Chlorthalonil enthaltenden Pflanzenschutzmittel lag der Wirkstoffgehalt außerhalb des zulässigen FAO-Toleranzbereichs. Bei allen 10 Pflanzenschutzmittelproben war der ermittelte Chlorthalonilgehalt geringer als durch die Zulassung vorgegeben. Die Herstellungsdaten dieser Pflanzenschutzmittel lagen länger als zwei Jahre zurück. Dabei fiel auf, dass in der Regel mit zunehmendem Alter auch der ermittelte Gehalt an Chlorthalonil abnahm.

Bei den 46 untersuchten Metazachlor enthaltenden Pflanzenschutzmitteln wurden keine Abweichungen im Wirkstoffgehalt festgestellt. Jedoch wurde bei einer der untersuchten Metazachlor-haltigen Pflanzenschutzmittel ein Gehalt an der toxikologisch relevanten Verunreinigung Toluol ermittelt, der oberhalb der festgelegten Höchstgrenze lag. Des Weiteren lag der Naphthalin Gehalt von 2 Metazachlor-haltigen Pflanzenschutzmittelproben oberhalb des zulässigen Toleranzbereichs.

Bei den 13 untersuchten Azoxystrobin-haltigen Pflanzenschutzmitteln wurden hinsichtlich der untersuchten Prüfparameter keine Abweichungen festgestellt.

Da bei insgesamt 13 der 125 untersuchten Planproben Abweichungen festgestellt wurden, beträgt die Mängelquote 10,4 % (siehe Tabelle 1).

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. Im Jahr 2012 wurden insgesamt 74 Verdachtsproben im BVL analysiert. Im Einzelfall wurde entschieden, welche Parameter zur Klärung des Verdachtes zu untersuchen waren. In den meisten Fällen waren dies Wirkstoffgehalte und Wirkstoffverunreinigungen sowie 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 oder Schaumbeständigkeit untersucht.

Ergebnis der Untersuchungen bei Verdachtsproben:

Aufgrund eines Verdachtes wurden 74 Pflanzenschutzmittelgebinde untersucht. Davon wiesen 18 Gebinde Mängel auf.

Zwei Pflanzenschutzmittel wurden untersucht, weil bei ihrer Anwendung phytotoxische Schäden aufgetreten waren. Bei der Untersuchung wurde in einem Fall ein zu hoher Wirkstoffgehalt festgestellt.

Es wurden 6 Proben zugelassener Mittel aufgrund eines Verdachtes auf fehlerhafte Zusammensetzung dem BVL übergeben. Bei 3 dieser Proben handelte es sich um Pflanzenstärkungsmittel, die insbesondere auf die in diesen Mitteln nicht zulässigen Wirkstoffe DDAC und BAC untersucht werden sollten. Eines dieser Mittel enthielt DDAC. Drei weitere Pflanzenschutzmittel wurden wegen Minderwirkung, sensorischer Auffälligkeiten oder Verdacht auf eine unzulässige Komponente analysiert. Abweichungen gegenüber den bei der Zulassung festgelegten Bedingungen wurden bei zwei dieser Pflanzenschutzmittel nicht festgestellt; ein Pflanzenschutzmittel wurde wegen eines überhöhten Dimethoatgehalts als nicht verkehrsfähig eingestuft.

16 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 7 dieser Proben konnte keine unzulässige Abweichung nachgewiesen werden. Bei den übrigen 9 Proben wurden Abweichungen von der zulässigen Zusammensetzung festgestellt, die insbesondere Frostschutzmittel und organische Lösungsmittel betrafen.

Insgesamt 48 Proben wurden wegen eines Verdachtes auf Verunreinigung mit einem für das Pflanzenschutzmittel nicht zulässigen Wirkstoff untersucht. 42 dieser 48 Proben wurden eingeschickt, da aufgrund von Überschreitungen der Höchstgehalte für Captan in Hopfen der Verdacht auf Verunreinigung der eingesetzten Pflanzenschutzmittel mit dem Wirkstoff Captan bestand. Betroffen waren Pflanzenschutzmittel, die Folpet als Wirkstoff enthielten. In 3 dieser Proben wurde Captan in relevanten Gehalten oberhalb von 0,1 % nachgewiesen, so dass die entsprechenden Pflanzenschutzmittel als nicht verkehrsfähig angesehen wurden. Zudem wurden weitere Pflanzenschutzmittel auf die Fremdwirkstoffe Thiamethoxam oder

Metalaxyl untersucht. Hierbei lagen die Befunde nur bei einem Pflanzenschutzmittel oberhalb der für Fremdstoffe geltenden Höchstgrenze von 0,1 %.

Bei 2 Pflanzenschutzmitteln war das Füllvolumen des Gebindes zu überprüfen. Es stellte sich bei beiden Gebinden als unzulässig gering heraus.

Tabellarische Übersicht der Analysen und Ergebnisse

In Tabelle 1 ist aufgeschlüsselt, wie sich die 199 kontrollierten Pflanzenschutzmittelgebilde auf die unterschiedlichen Probenarten verteilen. Den größeren Anteil bilden die Planproben, die die Wirkstoffe Chlorthalonil, Metazachlor oder Azoxystrobin enthielten. Aufgrund eines Verdachts oder konkreten Anlasses wurden 74 Pflanzenschutzmittel untersucht. Tabelle 2 gibt einen Überblick über durchgeführte Analysen und beanstandete Parameter.

Tabelle 1: Prüfung auf Produktqualität im Jahr 2012 – Übersicht der Proben mit Mängeln in der Zusammensetzung und Beschaffenheit

	Kontrollen (Anzahl)	Mängel (Anzahl, prozentual)
Anzahl kontrollierter Pflanzenschutzmittel, Summe	199	31 (15,6%)
davon systematische Kontrollen (Planproben)	125	13 (10,4 %)
- davon zugelassene Mittel	111	9 (8,1 %)
- davon parallel gehandelte Mittel	14	4 (28,6 %)
davon Anlasskontrollen (Verdachtsproben)	74	18 (24,3 %)
- davon aufgrund von Schäden	2	1 (50 %)
- davon Verdacht auf fehlerhafte Zusammensetzung zugelassener Mittel	6	2 (33,3 %)
- davon Verdacht auf illegalen Parallelhandel	16	9 (56,3 %)
- davon Verdacht auf Verunreinigung mit Fremdstoffen	48	4 (8,3 %)
- davon sonstige	2	2 (100%)

Tabelle 2: Durchgeführte Analysen und festgestellte Abweichungen von den Zulassungsdaten bei Proben aus dem Pflanzenschutz-Kontrollprogramm im Jahr 2012

Analysenparameter	Planproben		Verdachtsproben	
	Analysen	Mängel	Analysen	Mängel
Art des Wirkstoffs	125	0	36	1
Gehalt des Wirkstoffs	125	10	36	6
Verunreinigungen	46	1	54	4
Beistoffe	3	2	37	19
phys., chem., techn. Eigenschaften	253	0	143	8
insgesamt	427 ¹	13	270 ¹	38

¹ 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 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 Wiedertzulassung 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 gemessenen Werten und den vom Antragsteller in den eingereichten Studien angegebenen Werten tolerierbar. Die hier auftretenden Abweichungen liefern auch ein Kriterium für die Bewertung gemessener Werte bei der späteren Überwachung.
- Überprüfung der Lagerstabilität sowie der sicheren Anwendbarkeit der Formulierungen
- Überprüfung, inwieweit die Formulierungen allgemeinen FAO-Kriterien bzw. existierenden Spezifikationen entsprechen

Im Jahr 2012 gingen 67 Proben zum Zulassungsverfahren nach § 15 PflSchG (alt) und nach Artikel 28 Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 ein, davon konnten 52 Proben bis zum Jahresende untersucht werden. Außerdem wurden 25 Proben von Anträgen aus dem Jahr 2011 bearbeitet. Insgesamt wurden 1.349 Analysen durchgeführt.

Die im Labor ermittelten Eigenschaften wurden im Jahr 2012 für 77 Anträge im Rahmen des Zulassungsverfahrens mit den von den Antragstellern eingereichten Studien verglichen.

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-/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)

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. Von den bewerteten 76 Proben handelte es sich in 6 Fällen um Beizmittel. Hier wurde auch das Beizverhalten (Haftfestigkeit CIPAC MT 194, Verteilung über dem Saatgut CIPAC MT 175) untersucht.

Bei 63 Proben (83 %) wurden keine signifikanten Abweichungen von den Angaben der Antragsteller festgestellt. Deutliche Unterschiede zu den Angaben der Antragsteller bzw. nicht akzeptable Resultate wurden bei 13 Proben (17 %) gefunden. In diesen Fällen wurden von den Antragstellern Stellungnahmen angefordert. Abweichungen gab es bei den Parametern Schaumbeständigkeit, Oberflächenspannung, pH-Wert, Korngrößenverteilung, Flammpunkt, Suspendierbarkeit sowie Dispergierbarkeit. In der Regel konnten durch Diskussionen mit dem betroffenen Antragsteller die Abweichungen erklärt werden.

3 Überprüfung der Identität im Bescheinigungsverfahren für Parallelimporte von Pflanzenschutzmitteln

Parallelhändler können Anträge für eine Genehmigung für den Parallelhandel stellen. Die Genehmigung berechtigt den Genehmigungsinhaber, identische Pflanzenschutzmittel aus EU-Mitgliedstaaten in Deutschland zu vermarkten. Im Jahre 2012 wurden 366 Genehmigungen 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
- Aussehen
- Gehalte ausgewählter Beistoffe

Insgesamt wurden 2 Proben untersucht. Dabei wurden 6 Analysen durchgeführt. Durch die Analysen konnten alle offenen Fragen geklärt werden.

Die 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. In einem Fall konnte aufgrund der Ergebnisse eine Genehmigung für den Parallelhandel ausgestellt werden. In dem anderen Fall musste die Genehmigung verweigert werden, da sich der Verdacht der Nichtidentität durch die Analyse bestätigt hatte.

4 Ringversuche

Das Labor für Formulierungsschemie nahm an zwei internationalen Ringversuchen zur Methodenentwicklung teil. Untersucht wurde der Wirkstoff Fosthiazate (5 Proben) sowie der Zerfall von Tabletten (3 Proben).

Zur Kontrolle der eigenen Leistungsfähigkeit nahm das Labor an einer Laborvergleichsuntersuchung der Association of American Control Offices (AAPCO) teil, in dessen Rahmen 4 Pflanzenschutzformulierungen auf den Gehalt an 4 Wirkstoffen untersucht wurden. Das Labor lag bei allen Parametern außer für den Wirkstoff Bifenthrin im Bereich der einwandfreien Qualität (z-scores im Bereich von -0,18 bis 0,33).

Weiterhin nahm das Labor zur Kontrolle der eigenen Leistungsfähigkeit an einer Laborvergleichsuntersuchung der Belgian Federal Agency for the Safety of the Food Chain (FASFC) teil, in dessen Rahmen eine Pflanzenschutzformulierung auf den Gehalt des Wirkstoffs Azoxystrobin und auf 5 physikalische, chemische und technische Eigenschaften untersucht wurde. Die Ergebnisse zeigen bis auf eine Ausnahme zufriedenstellende z-scores für das Labor für Formulierungsschemie. Bei der Bestimmung der Schaumbeständigkeit lag der z-

score mit +3,18 zu hoch. Die Ursachenermittlung hat ergeben, dass die benutzten Glasgefäße zu alt waren und deren Oberfläche bereits zu stark abgenutzt war.

5 Zusammenfassung

In Tabelle 3 ist aufgeschlüsselt, wie sich die Untersuchungen der im Jahre 2012 kontrollierten Pflanzenschutzmittelgebinde auf die unterschiedlichen Fragestellungen verteilen. Außerdem ist die Mängelquote angegeben.

Tabelle 3: Untersuchung von Pflanzenschutzmittelproben durch das BVL, Referat 206 im Jahre 2012

Fragestellung	Probenzahl	Mängel (probenbezogen)	Analysen
Planproben (Pflanzenschutz- Kontrollprogramm)	125	13	427
Verdachtsproben (Pflanzenschutz- Kontrollprogramm)	74	18	270
Zulassungsverfahren für Pflanzenschutzmittel (§ 15 PflSchG (alt), Art. 28 (EG) 1107/2009)	77	13	1.349
Parallelimportverfahren (§ 46 PflSchG)	2	1	6
Ringversuche, Laborvergleichsuntersuchungen	13	nicht relevant	26
Insgesamt	291	45	2.078