

## **Untersuchung der Zusammensetzung von Pflanzenschutzmitteln im Rahmen des Pflanzenschutz-Kontrollprogramms 2008 bis 2014**

Besinger-Riedel, A.<sup>1</sup>, Vinke, C.<sup>1</sup>, Puckhaber, H.<sup>2</sup>, Hänel, R.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Messeweg 11-12, 38104 Braunschweig

<sup>2</sup> Lebensmittelüberwachungs-, Tierschutz- und Veterinärdienst – Pflanzenschutzdienst – Lötzeener Straße 3, 28207 Bremen

Die originale Publikation ist abrufbar unter: <http://link.springer.com/article/10.1007/s00003-015-0957-5>

### **1. Einleitung**

Zur Überwachung der Verkehrsfähigkeit von Pflanzenschutzmitteln entnehmen die Pflanzenschutzdienste der Bundesländer Proben von in Deutschland zugelassenen sowie von in Deutschland parallel gehandelten Pflanzenschutzmitteln im Rahmen der Handelskontrollen (Verkehrskontrollen) des Pflanzenschutz-Kontrollprogramms. Durch die Handelskontrollen der Länder soll geprüft werden, inwieweit die im Handel befindlichen Pflanzenschutzmittel den bei der Zulassung bzw. bei der Erteilung der Genehmigung für den Parallelhandel zugrunde gelegten Angaben zur Zusammensetzung und sonstigen gesetzlich festgelegten Bedingungen entsprechen oder ob Abweichungen festgestellt werden. Abweichungen in der festgelegten Zusammensetzung können z. B. durch Produktionsfehler oder in Folge von lagerungsbedingten Qualitätsverlusten entstehen.

Die Probenahme erfolgt entweder nach Vorgabe eines jährlich festzulegenden Kontrollplanes, in dem bestimmte Wirkstoffe vorgegeben sind, die in den zu beprobenden Pflanzenschutzmitteln enthalten sein müssen (systematische Kontrollen, Planproben) oder aufgrund eines Verdachtes, einer Beschwerde oder einer Auffälligkeit (Verdachtsproben). Das Labor für Formulierungschemie des Bundesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) ist seit 2004 für die Untersuchung der im Handel entnommenen Proben zuständig.

Nachfolgend werden die Ergebnisse der im Labor für Formulierungschemie im Rahmen des Pflanzenschutz-Kontrollprogramms durchgeführten Untersuchungen für die Jahre 2008 bis 2014 zusammenfassend dargestellt. Einzelne Fälle werden näher beschrieben, um einen Einblick in die verschiedenen Problembereiche zu geben. Detaillierte Informationen können den jeweiligen Jahresberichten zur „Untersuchung von Pflanzenschutzmittelproben“ unter [www.bvl.bund.de\Pflanzenschutzmittel\Aufgaben im Bereich Pflanzenschutzmittel\Produktchemie\Labor für Formulierungschemie](http://www.bvl.bund.de/Pflanzenschutzmittel/Aufgaben%20im%20Bereich%20Pflanzenschutzmittel/Produktchemie/Labor%20f%C3%BCr%20Formulierungschemie) entnommen werden.

## 2. Was wurde untersucht?

Für alle Pflanzenschutzmittelproben wurden Prüfparameter festgelegt, die eine Aussage zur jeweiligen Fragestellung ermöglichen. Bei einem Großteil der Proben galt es festzustellen, ob ihre Zusammensetzung zulassungskonform ist, bzw. ob die bei der Genehmigung für den Parallelhandel festgelegten Bedingungen erfüllt sind.

Dabei wurden folgende Untersuchungsparameter ausgewählt:

- Art und Gehalt an Wirkstoffen
- Gehalt an ausgewählten Beistoffen, wie z. B. Lösungsmittel, Frostschutzmittel oder kennzeichnungsrechtlich relevante Substanzen wie Naphthalin
- Gehalt an ausgewählten relevanten Verunreinigungen
- Art und Gehalt an Fremdstoffen
- physikalische, chemische und technische Eigenschaften, wie z. B. Dichte, pH-Wert, Emulgierverhalten, Suspendierbarkeit, Oberflächenspannung, Schaumbeständigkeit, Flammpunkt
- vergleichende Chromatographie (GC/MS)
- Schnelltest auf einen Wirkstoffmarker

## 3. Ergebnisse

### 3.1 Systematische Kontrollen (Planproben)

Die Auswahl der Planproben (systematischen Kontrollen) erfolgt jeweils auf der Herbstsitzung der Arbeitsgemeinschaft Pflanzenschutzmittelkontrollen und soll Aspekte wie Absatzmenge, Wirkungsspektrum, Einsatzbereich, Zulassungsinhaber, Verfügbarkeit im Handel, Auffälligkeiten im Zulassungsverfahren oder in vergangenen Kontrolljahren berücksichtigen. In den Jahren 2008 bis 2014 wurden Planproben mit den Wirkstoffen Pendimethalin, Dimethoat, Terbutylazin, Captan, Tebuconazol, Metamitron, Chlorthalonil, Metazachlor, Azoxystrobin, Prothioconazol, S-Metolachlor, Thiamethoxam, Fluroxypyr als 1-methyl-heptylester, Flufenacet und Boscalid im Labor für Formulierungschemie untersucht. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse aus den Untersuchungen der systematisch entnommenen Proben dargestellt. Es ist jedoch zu beachten, dass die dargestellten Quoten aufgrund der zu Grunde liegenden geringen Probenzahlen keine statistische Aussagekraft haben, sondern nur einen Trend wiedergeben.

**Tabelle 1: Zusammenstellung der Ergebnisse für die systematischen Kontrollen (Planproben) 2008 bis 2014**

	2008			2009			2010			2011		
	Anzahl Proben	Proben mit Mängeln	Mängelquote	Anzahl Proben	Proben mit Mängeln	Mängelquote	Anzahl der Proben	Proben mit Mängeln	Mängelquote	Anzahl der Proben	Proben mit Mängeln	Mängelquote
<b>gesamt</b>	116	17	14,7 %	88	18	20,5 %	120	15	12,5 %	109	3	2,8 %
zugelassene Mittel	114	17	14,9 %	82	18	22,0 %	118	15	12,7 %	91	1	1,1 %
parallel gehandelte Mittel	2	0	0,0 %	6	0	0,0 %	2	0	0,0 %	18	2	11,1 %

	2012			2013			2014			2008 – 2014 gesamt		
	Anzahl Proben	Proben mit Mängeln	Mängelquote	Anzahl Proben	Proben mit Mängeln	Mängelquote	Anzahl der Proben	Proben mit Mängeln	Mängelquote	Anzahl der Proben	Proben mit Mängeln	Mängelquote
<b>gesamt</b>	125	13	10,4 %	132	0	0,0 %	199	3	1,5 %	889	69	7,8 %
zugelassene Mittel	111	9	8,1 %	129	0	0,0 %	192	3	1,6 %	837	63	7,5 %
parallel gehandelte Mittel	14	4	28,6 %	3	0	0,0 %	7	0	0,0 %	52	6	11,5 %

Nachfolgend wird anhand von zwei Beispielen dargestellt, welche Beanstandungen im Bereich der Planproben festgestellt wurden und wie eine Lösung der Probleme erreicht werden konnte.

### **3.1.1 Dimethoat-haltige Pflanzenschutzmittel**

Im Jahr 2008 wurden im Rahmen des Pflanzenschutz-Kontrollprogramms erstmals Pflanzenschutzmittel mit dem Wirkstoff Dimethoat untersucht.

Bei ungefähr einem Viertel (24,2 % der 62 Planproben) der in Deutschland zugelassenen Dimethoat-haltigen Mittel wurden Wirkstoff- und/oder Lösungsmittelgehalte, Gehalte an der toxisch relevanten Beistoffsubstanz Naphthalin oder physikalische, chemische und technische Eigenschaften ermittelt, die von den bei der Zulassungsentscheidung zugrunde gelegten Daten und Bedingungen abweichen.

Fast 50 % der festgestellten Abweichungen bei Dimethoat-haltigen Mitteln resultieren aus dem Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln, die die vom Hersteller empfohlene Lagerdauer, innerhalb der das Pflanzenschutzmittel garantiert stabil ist, z. T. deutlich überschritten hat.

Ursächlich für die anderen 50 % der festgestellten Abweichungen war zum einen die Verwendung einer höheren Menge an Dimethoat zur Herstellung von Dimethoat-haltigen EC-Formulierungen als bei der Zulassungsentscheidung zugrunde gelegt wurde (Überformulierung), zum anderen Produktionsfehler.

Im Rahmen des Zulassungsverfahrens von Pflanzenschutzmitteln müssen vom Antragsteller Stabilitätsprüfungen über 2 Jahre durchgeführt werden. Ein Großteil der zugelassenen Pflanzenschutzmittel ist wesentlich länger lagerstabil als vom Zulassungsinhaber für den Zeitraum von 2 Jahren nach Produktion garantiert.

Bei Dimethoat-haltigen Pflanzenschutzmitteln hingegen schreitet der Abbau des Wirkstoffs oft so weit voran, dass der Gehalt bereits 2 Jahre nach Produktion außerhalb des festgelegten FAO-Toleranzbereichs liegt und das Pflanzenschutzmittel dann in seiner Zusammensetzung nicht mehr den bei der Zulassung festgelegten Vorgaben entspricht.

Im Handbuch der FAO/WHO (Food and Agriculture Organization of the United Nations / World Health Organization 2010) ist für Formulierungen von weniger lagerstabilen Wirkstoffen die Option der Überformulierung beschrieben. Unter Überformulierung versteht

man die Verwendung eines höheren Gehalts an Wirkstoff bei der Pflanzenschutzmittelherstellung als auf der Verpackung als Nominalgehalt deklariert ist. Im Fall von Dimethoat-haltigen EC-Formulierungen hält die FAO/WHO eine Überformulierung von bis zu 10 % Dimethoat für tolerierbar. In Deutschland dagegen ist eine Überformulierung von Wirkstoffen in Pflanzenschutzmitteln grundsätzlich nicht zulässig, da die Bewertung eines Antrags auf Zulassung auf der Grundlage der beantragten Wirkstoffgehalte erfolgt.

Zusammenfassend wurde festgestellt, dass in 2008 der Großteil aller Abweichungen (Überformulierung und Vermarktung von überlagerten Pflanzenschutzmitteln) auf die begrenzte Lagerstabilität des Wirkstoffs Dimethoat zurückzuführen war.

Eine Verifizierung der Ergebnisse fand 2009 und 2010 durch erneute Beprobungen von Dimethoat-haltigen Pflanzenschutzmitteln statt.

Wie bereits in 2008 wurde auch in den Folgejahren infolge der fortdauernden Vermarktung von überlagerten Dimethoat-haltigen Pflanzenschutzmitteln für die nicht-professionelle Anwendung bei einem Teil der Proben zu geringe Wirkstoffgehalte festgestellt. Zu dieser Thematik wurden vom BVL Fachgespräche mit den betroffenen Zulassungsinhabern geführt und es wurden Maßnahmen zur Problembehebung festgelegt. Diese sehen eine Verkürzung der Lagerzeit durch termingerechte Produktion sowie Warenbegleitzettel und Information des Handels zur geringen Lagerstabilität von Dimethoat-haltigen Pflanzenschutzmitteln vor.

Als Reaktion auf die vom BVL als Gesetzesverstoß beurteilte Überformulierung hat der betreffende Produkthersteller 2009 schriftlich zugesichert, das Produktionsverfahren entsprechend abzuändern. Die zusätzlich von den Zulassungsinhabern durchgeführte Rückholaktion von überformulierten Chargen Dimethoat-haltiger Pflanzenschutzmittel führte dazu, dass in 2010 ausschließlich die im Handel aufgefundenen Restmengen an überformulierten Dimethoat-haltigen Pflanzenschutzmitteln noch vereinzelt Abweichungen im Wirkstoffgehalt aufwiesen.

### **3.1.2 Terbuthylazin-haltige Pflanzenschutzmittel (professionelle Anwendung)**

Im Jahr 2009 wurde bei 11 von 12 Planproben eines bestimmten Terbuthylazin-haltigen Pflanzenschutzmittels eine Grenzwertüberschreitung bei der relevanten Wirkstoffverunreinigung Atrazin ermittelt. Dieser Verstoß basierte auf einen Produktionsfehler, der im Rahmen der Produktionskontrolle des Zulassungsinhabers nicht erkannt wurde. Der Zulassungsinhaber versicherte dem BVL schriftlich den

Untersuchungsumfang zur Absicherung der Produktqualität zu erhöhen, um künftig derartige Abweichungen von den gesetzlichen Vorgaben zu vermeiden.

Im Rahmen einer Nachkontrolle des betreffenden Terbutylazin-haltigen Pflanzenschutzmittels in 2014 wurde nur in einer der 11 untersuchten Gebinde eine Überschreitung des zulässigen Atrazin-Gehalts festgestellt.

### **3.2 Anlass-bezogene Kontrollen (Verdachtsproben)**

Werden von den Bundesländern im Rahmen von Anlasskontrollen im Großhandel, im Einzelhandel oder auf der Erzeugerstufe oder 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. In den Jahren 2008 bis 2014 nutzten die Bundesländer in 343 Fällen die Gelegenheit, dem BVL entsprechende Anlass-bezogene Proben zu senden. Im Einzelfall wurde entschieden, welche Parameter zur Klärung des Verdachtes zu untersuchen waren. In den meisten Fällen waren dies Wirkstoffgehalte, Wirkstoffverunreinigungen sowie bei flüssigen Formulierungen die Dichte und seit 2011 vermehrt Gehalte an Fremdstoffen.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse aus den Untersuchungen der Anlass-bezogene systematisch entnommenen Proben dargestellt. Es ist jedoch auch hier zu beachten, dass die dargestellten Quoten aufgrund der zu Grunde liegenden geringen Probenzahlen keine statistische Aussagekraft haben, sondern nur einen Trend wiedergeben.

**Tabelle 2: Zusammenstellung der Ergebnisse für die Anlass-bezogenen Kontrollen (Verdachtsproben) 2008 bis 2014**

	2008			2009			2010			2011		
	Anzahl Proben	Proben mit Mängeln	Mängelquote	Anzahl Proben	Proben mit Mängeln	Mängelquote	Anzahl der Proben	Proben mit Mängeln	Mängelquote	Anzahl der Proben	Proben mit Mängeln	Mängelquote
<b>gesamt</b>	26	12	46,2 %	61	31	50,8 %	34	16	47,1 %	88	22	25,0 %
Verdacht auf illegalen Parallelhandel	13	7	53,8 %	42	25	59,5 %	17	8	47,1 %	59	16	27,1 %
Verdacht auf Verunreinigung mit einer unzulässigen Substanz	0	0	0,0 %	0	0	0,0 %	0	0	0,0 %	19	4	21,1 %
Verdacht auf fehlerhafte Zusammensetzung zugelassener Mittel	1	1	100,0 %	5	3	60,0 %	12	4	33,3 %	8	1	12,5 %
aufgrund von Schäden	12	4	33,3 %	6	0	0,0 %	1	0	0,0 %	0	0	0,0 %
Sonstige	0	0	0,0 %	8	3	37,5 %	4	4	100,0 %	2	2	100,0 %

**Tabelle 2 - Fortsetzung: Zusammenstellung der Ergebnisse für die Anlass bezogenen Kontrollen (Verdachtsproben) 2008 bis 2014**

	2012			2013			2014			2008 – 2014 gesamt		
	Anzahl Proben	Proben mit Mängeln	Mängelquote	Anzahl Proben	Proben mit Mängeln	Mängelquote	Anzahl der Proben	Proben mit Mängeln	Mängelquote	Anzahl der Proben	Proben mit Mängeln	Mängelquote
<b>gesamt</b>	74	18	24,3 %	28	14	50,0%	15	10	66,7%	326	124	38,0 %
Verdacht auf illegalen Parallelhandel	16	9	56,3 %	12	7	58,3 %	8	8	100,0 %	167	80	47,9 %
Verdacht auf Verunreinigung mit einer unzulässigen Substanz	48	4	8,3%	0	0	0,0 %	0	0	0,0 %	67	8	11,9 %
Verdacht auf fehlerhafte Zusammensetzung zugelassener Mittel	6	2	33,3 %	8	1	12,5 %	5	1	20,0 %	45	13	28,9 %
aufgrund von Schäden	2	1	50,0 %	2	0	0,0 %	2	1	50,0 %	25	6	24,0 %
Sonstige	2	2	100,0 %	6	6	100,0 %	0	0	0,0 %	22	17	77,3 %

Knapp 50 % der eingesandten Verdachtsproben betrafen parallel gehandelte Pflanzenschutzmittel, bei denen der Verdacht bestand, dass die erteilte Genehmigung missbraucht wurde, um ein anderes Pflanzenschutzmittel in Verkehr zu bringen als das genehmigte. In wiederum 50 % der Fälle wurde der Verdacht anhand analytischer Verfahren bestätigt. Die festgestellten Abweichungen resultierten häufig auf dem Nachweis von unzulässigen Fremdstoffen im Pflanzenschutzmittel. So wurden gegenüber den Bedingungen der Erteilung einer Genehmigung für den Parallelhandel z. B. immer wieder Unterschiede bei Frostschutzmitteln oder Lösungsmitteln festgestellt. In eher seltenen Fällen wurden auch andere Wirkstoffe oder falsche Wirkstoffgehalte ermittelt.

Weniger häufig wurden aufgrund des Verdachtes einer fehlerhaften Zusammensetzung regulär in Deutschland zugelassene Proben dem Handel entnommen. In den Jahren 2008 bis 2014 betraf dies nur 13 % der eingesandten Proben. Aber auch hier ist die Beanstandungsquote mit knapp 29 % hoch. Ähnlich wie bei parallel gehandelten Pflanzenschutzmitteln waren das Vorliegen von Fremdstoffen bzw. die Nichteinhaltung des Wirkstoffgehaltes Hauptgründe für eine Beanstandung.

In den Jahren 2011 und 2012 wurden insgesamt 56 Proben eingeschickt, da aufgrund von Überschreitungen der Rückstandshöchstmengen für Captan im Erntegut Hopfen der Verdacht auf Verunreinigung mit dem Wirkstoff Captan bestand. Betroffen waren vor allem Pflanzenschutzmittel, die Folpet als Wirkstoff enthielten, aber auch einige andere Pflanzenschutzmittel. In 7 dieser Proben wurde Captan in relevanten Gehalten oberhalb von 0,1 % nachgewiesen, wodurch die Produkte als nicht verkehrsfähig angesehen wurden. Betroffen waren ausschließlich Folpet-haltige Pflanzenschutzmittel.

Da das Grundproblem in diesem Fall jedoch in der Überschreitung der zulässigen Höchstmenge von Folpet im Hopfen bestand, wurden Berechnungen angestellt, welche Konzentration von Folpet in einem Captan-haltigen Pflanzenschutzmittel zu einer Überschreitung der Höchstmenge führen kann. Dabei wurde unter Einbeziehung der Aufwandmengen ein Wert von 0,25 g/kg ermittelt. Davon betroffen waren 6 weitere Proben eines Folpet-haltigen Pflanzenschutzmittels. Die Ursachensuche seitens des betroffenen Zulassungsinhabers ergab, dass mit der Produktionsanlage nicht nur Folpet-haltige, sondern auch Captan-haltige Pflanzenschutzmittel hergestellt wurden und bei einem Produktionswechsel keine ausreichende Reinigung der Anlage stattgefunden hat, was zu einer starken Verunreinigung einzelner Chargen führte. Der Zulassungsinhaber hat zugesichert, zukünftig Folpet-haltige und Captan-haltige Pflanzenschutzmittel nicht auf derselben Anlage zu produzieren sowie weitere Qualitätssicherungsmaßnahmen

einzuführen, um eine ausreichende Reinigung der Produktionsanlagen bei einem Wechsel des Produktes sicherstellen.

#### **4. Konsequenzen**

Für die rechtliche Verfolgung der im Labor für Formulierungschemie festgestellten Verstöße sind die Bundesländer zuständig. Damit die Bundesländer eine entsprechende fachliche Grundlage für die Ahndung der Verstöße haben, wird vom BVL für jede eingesandte Probe ein Prüfbericht erstellt und dem Probeneinsender/der Probeneinsenderin zur Verfügung gestellt. Die Bundesländer entscheiden auf Basis des Prüfberichtes in Eigenregie über die Einleitung von Ordnungswidrigkeits- oder Strafverfahren. Es findet jedoch ein regelmäßiger Informationsaustausch per E-Mail oder bei den Sitzungen der Arbeitsgemeinschaft Pflanzenschutzmittelkontrollen über laufende Verfahren statt, so dass eine gute Zusammenarbeit zwischen den Bundesländern und mit dem BVL gewährleistet ist.

Das BVL behält sich unabhängig vom Vorgehen der Länder das Recht vor, gegenüber Inhabern von Genehmigungen für den Parallelhandel sowie Zulassungsinhabern Anhörungsverfahren einzuleiten. In diesem Rahmen können bei Erfordernis auch Genehmigungen zum Parallelhandel sowie Zulassungen widerrufen werden.

#### **5. Schlussfolgerung**

Es lässt sich feststellen, dass im Rahmen des Pflanzenschutz-Kontrollprogramms sowohl bei der Untersuchung von Planproben als auch bei der Untersuchung der Verdachtsproben immer wieder neue Problembereiche in Bezug auf die Produktqualität von Pflanzenschutzmittel auf dem deutschen Markt aufgedeckt werden. Aufgrund von Anhörungsverfahren und intensiven Diskussionen wurden die Mängel durch die Zulassungsinhaber beseitigt, was zu einer Verbesserung der auf dem deutschen Markt verfügbaren Pflanzenschutzmittel geführt hat. Der trendmäßig festgestellte hohe Anteil an von den Vorgaben abweichenden Pflanzenschutzmitteln bestätigt die Notwendigkeit eines umfassenden Monitorings sowie der Weiterentwicklung der analytischen Methoden, um den gewünschten hohen Qualitätsstandard der Pflanzenschutzmittel sicherzustellen.

#### **Literatur**

BVL Jahresberichte zur „Untersuchung von Pflanzenschutzmittelproben“, Internetseite des BVL. <http://www.bvl.bund.de> unter Pflanzenschutzmittel\Aufgaben im Bereich Pflanzenschutzmittel\Produktchemie\Labor für Formulierungschemie

FAO/WHO (2010) Manual on Development and Use of FAO and WHO Specifications for Pesticides . Second revision of the First Edition. (im Internet verfügbar: <http://www.fao.org/agriculture/crops/corethemes/theme/pests/jmps/manual/en/>)