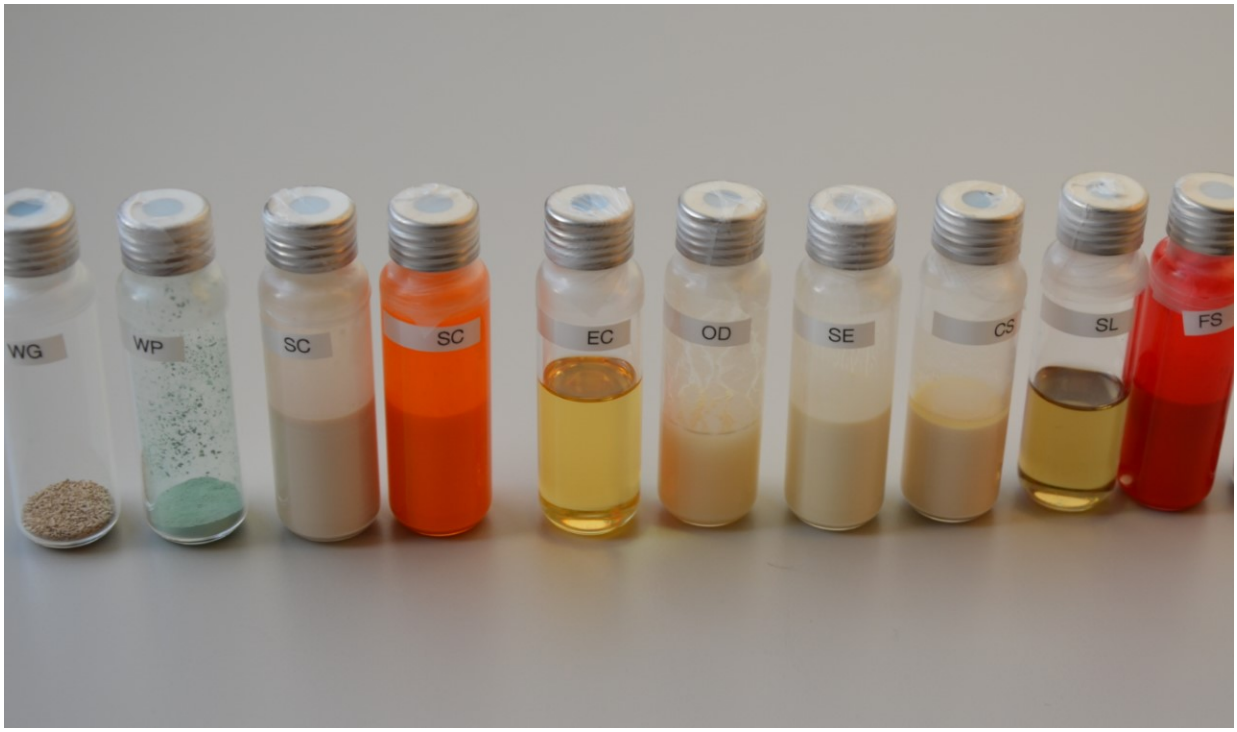
Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Eidgenössisches Departement für
Wirtschaft, Bildung und Forschung WBF
Agroscope

Beistoffe in Pflanzenschutzmitteln

Vorstudie zur Risikobewertung von Formulierungs-Beistoffen in Pflanzenschutzmitteln



Projektbericht im Auftrag des BLV

Ulrich Schaller und Marianne Balmer

03/2018

Beistoffe in Pflanzenschutzmitteln
Vorstudie zur Risikobewertung von Beistoffen in Pflanzenschutzmitteln

Projektbericht vom 29.03.2018

Autoren:

Ulrich Schaller und Marianne Balmer

Agroscope
Kompetenzbereich Pflanzen und Pflanzliche Produkte
Pflanzenschutzchemie
Müller-Thurgau-Strasse 29
8820 Wädenswil

Auftraggeber:

Bundesamt für Lebensmittelsicherheit und Veterinärwesen (BLV)
Abteilung Risikobewertung
Toxikologie und Biologie
Schwarzenburgstrasse 155
3003 Bern

Ansprechperson: Christoph Geiser

Foto Titelseite:
Muster verschiedener Pflanzenschutzmittel-Formulierungen (U. Schaller, Agroscope)

Inhaltsverzeichnis

1 Zusammenfassung ... 4
2 Einleitung ... 4
3 Ziel der Vorstudie und allfälliger Folgestudien ... 5
4 Ergebnisse ... 5
4.1 Anzahl Produkte und Verkaufsmengen pro Formulierungstyp ... 6
4.2 Zusammensetzung von häufig verwendeten Formulierungstypen ... 8
4.3 Mengen einzelner Beistoffe pro Formulierungstyp ... 10
4.3.1 SL - Wasserlösliches Konzentrat ... 10
4.3.2 SC Suspensionskonzentrat ... 11
4.3.3 WG Wasserdispergierbares Granulat ... 12
4.3.4 WP Wasserdispergierbares Pulver ... 13
4.3.5 EC Emulsionskonzentrat ... 13
4.3.6 Beistoffe der Formulierungstypen SL, WG, EC, SC, WP ... 14
4.4 Physikalisch–chemische Eigenschaften ausgewählter Beistoffe ... 17
4.4.1 Solvent Naphtha ... 17
4.4.2 Dimethyldecanamid ... 18
4.4.3 Ethylenglycol ... 18
4.4.4 Propylenglycol ... 19
4.4.5 Ligninsulfonat ... 19
4.4.6 Tristyrylphenol Ethoxylat ... 19
4.4.7 Castor Oil Ethoxylated ... 20
4.4.8 Dipropylenglycolmethylether ... 20
4.4.9 Cyclohexanon ... 20
4.4.10 1-Methoxy-2-Propanol ... 21
4.4.11 Isobutylalkohol ... 21
4.4.12 Dimethylsulfoxid (DMSO) ... 21
4.4.13 Polydimethylsiloxan ... 21
4.4.14 Einflusses der phys.-chem. Eigenschaften auf die Rückstandsbildung ... 22
4.5 Beistoffe, die in den meisten Produkten vorkommen ... 22
5 Fazit und Schlussfolgerung ... 23
6 Anhang ... 24
6.1 Vorgehen ... 24
6.2 Abkürzungen und Erläuterungen ... 26

1 Zusammenfassung

In dieser Vorstudie wurden die Mengen an Beistoffen in Schweizer Pflanzenschutzmittel-Produkten ausgewertet und abgeschätzt. Grundlage für diese Studie bildeten die Verkaufszahlen der PSM-Produkte von 2015 und die exakte Zusammensetzung der Formulierungen.
Es wurde eine Rangliste nach Menge der einzelnen Beistoffe oder Beistoffgruppen erstellt. Trotz der Gruppierung von chemisch ähnlichen Beistoffen bleiben mehr als 90 unterschiedliche Beistoffe/Beistoffgruppen übrig, die in dieser Studie ausgewertet wurden. Die 5 wichtigsten und häufigsten Formulierungstypen der Pflanzenschutzmittel wurden einzeln analysiert. Die Beistoffe machen im Durchschnitt einen Anteil von etwas mehr als 20 % der Formulierungen aus. Je nach Formulierungstyp ist dieser Beistoff-Anteil jedoch sehr unterschiedlich. Basierend auf den abgeschätzten Verkaufsmengen der Beistoffe und der Gruppierung kann nun für weitergehende Folgeuntersuchungen eine Priorisierung einzelner Stoffe im Hinblick auf das Potential für Rückstände in Lebensmitteln gemacht werden.

2 Einleitung

Ein Pflanzenschutzmittel-Produkt (PSM-Formulierung) besteht aus einem bis mehreren Wirkstoffen, eventuell einem Synergisten oder einem Safener und aus Beistoffen. Während der Gehalt an Wirkstoff und Synergist/Safener auf jedem Gebinde oder jeder Packung des PSM-Produktes deklariert wird, müssen Beistoffe und deren Konzentrationen nicht öffentlich bekannt gegeben werden. Ein Pflanzenschutzmittel-Produkt kann eine Vielzahl verschiedener Beistoffe enthalten.

Die Pflanzenschutzmittelverordnung (PSMV)[1] definiert Rückstände als ein oder mehrere Stoffe, die in oder auf Pflanzen oder Pflanzenerzeugnissen, essbaren Erzeugnissen tierischer Herkunft, im Trinkwasser oder anderweitig in der Umwelt vorhanden sind und deren Vorhandensein von der Verwendung eines Pflanzenschutzmittels (PSM) herrührt, einschliesslich Metaboliten und Abbau- oder Reaktionsprodukte. Weiter legt die PSMV fest, dass die Rückstände von Pflanzenschutzmitteln keine schädlichen Auswirkungen auf die Gesundheit von Menschen oder von Tieren noch auf das Grundwasser haben dürfen.

In der Praxis beschränken sich die Risikobewertung sowie die Regulierung von Rückständen ausschliesslich auf die Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe sowie deren Metaboliten und Abbau- oder Reaktionsprodukte. So werden im Anhang 2 der VPRH[2] ausschliesslich Rückstandshöchstgehalte für Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe aufgeführt. Formulierungs-Beistoffe von Pflanzenschutzmitteln (PSM) bleiben unberücksichtigt. Es ist nicht auszuschliessen, dass Beistoff-Rückstände auf mit PSM-Produkten behandelten Lebensmitteln vorhanden sein können. Momentan ist es nicht möglich, das daraus resultierende Risiko zu bewerten. Die Höhe der Exposition ist unbekannt. Zudem sind die Beistoffe oft toxikologisch ungenügend charakterisiert.

In der Schweiz sind mehrere Hundert verschiedene Pflanzenschutzmittel-Produkte zugelassen, die sich in ihrer Zusammensetzung und ihrer Formulierungsart unterscheiden. Es gibt feste und flüssige (Wasser- oder Lösungsmittel-basierte) PSM-Produkte. Einige Pflanzenschutzmittel-Produkte können direkt angewendet werden, viele andere müssen zuerst mit Wasser verdünnt und zu einer Spritzbrühe angerührt werden. Die Zahl verschiedener Beistoffe, die durch den PSM-Gebrauch in die Umwelt verbracht werden und möglicherweise zu Rückständen führen, ist gross. Weder die Identität noch die Höhe von Beistoff-Rückständen in Lebensmitteln sind bekannt.

[1] Verordnung über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln (Pflanzenschutzmittelverordnung, PSMV) vom 12. Mai 2010 (Stand am 1. November 2016)
[2] Verordnung des EDI über die Höchstgehalte für Pestizidrückstände in oder auf Erzeugnissen pflanzlicher und tierischer Herkunft (VPRH) vom 16. Dezember 2016 (Stand am 1. Mai 2017)

Im Rahmen dieser Vorstudie sollen Beistoffe identifiziert werden, die in grosser Menge auf landwirtschaftliche Kulturen ausgebracht werden und zu einer Exposition der Verbraucher/innen führen könnten. Sind erst einmal Beistoffe, die potentiell zu Rückständen in Lebensmitteln führen, identifiziert, besteht die Möglichkeit, in Folgeuntersuchungen diese Rückstände zu messen und Risikobewertungen durchzuführen.

3 Ziel der Vorstudie und allfälliger Folgestudien

In der Vorstudie sollen die mengenmässig bedeutendsten PSM-Beistoffe identifiziert werden, die auf landwirtschaftlichen Kulturen ausgebracht werden und aufgrund ihrer Anwendungsart und Stoffeigenschaften (z.B. Persistenz) potentiell zu Rückständen in Lebensmitteln führen.

In diesem ersten Schritt werden die toxikologischen Eigenschaften der Beistoffe nicht berücksichtigt, es wird ausschliesslich evaluiert, welche Beistoffe insgesamt potentiell am meisten zur (chronischen) Exposition beitragen. Die Vorstudie soll die Basis für weitere Studien liefern, welche es erlauben, die Beistoff-Exposition der Konsumenten/innen durch Lebensmittel abzuschätzen und das allenfalls davon ausgehende Risiko für die menschliche Gesundheit künftig angemessen zu regulieren.

4 Ergebnisse

Eine erste Auswertung der Verkaufszahlen (Tabelle 1) ergab die folgende Verteilung über die Vertriebskanäle.

Tabelle 1: Verkaufsmenge und Anteil von Pflanzenschutzmitteln nach Vertriebskanal im Jahr 2015

Produkte	Verkaufszahlen 2015 (t)	Anteil (%)
Originalbewilligung	5290	77 %
Verkaufserlaubnis	1268	18 %
Aus Parallelimport	353	5 %
Total	6912	100 %

Die hier angegebenen Verkaufszahlen beziehen sich auf die Produkte und sind nicht zu verwechseln mit den früher veröffentlichten Verkaufszahlen der Wirkstoffe in Pflanzenschutzmitteln (jährlich rund 2200 Tonnen Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe (http://2016.agrarbericht.ch/de/umwelt/wasser/einsatz-von-pflanzenschutzmitteln).

Es zeigt sich, dass die für diese Vorstudie verwendeten Produkte mit Originalbewilligung oder Verkaufserlaubnis der Schweizer Behörde 95 % der verkauften Pflanzenschutzmittel ausmachen. Gemäss den gemeldeten Verkaufszahlen ist der Anteil an parallelimportierten Pflanzenschutzmitteln klein im Vergleich zum Total. In der weiteren Auswertung werden nur noch Produkte mit Originalbewilligung oder Verkaufserlaubnis berücksichtigt, da die Beistoffe von Produkten aus dem Parallelimport der Schweizer Behörde nicht bekannt sind. Die Nicht-Berücksichtigung der Produkte aus dem Parallelimport für die weitere Auswertung führt wegen dem kleinen Anteil kaum zu einer Verzerrung der Ergebnisse.

4.1 Anzahl Produkte und Verkaufsmengen pro Formulierungstyp

Die Anzahl zugelassener Pflanzenschutzmittel pro Formulierungstyp ist in der folgenden Grafik für das Jahr 2017 dargestellt.

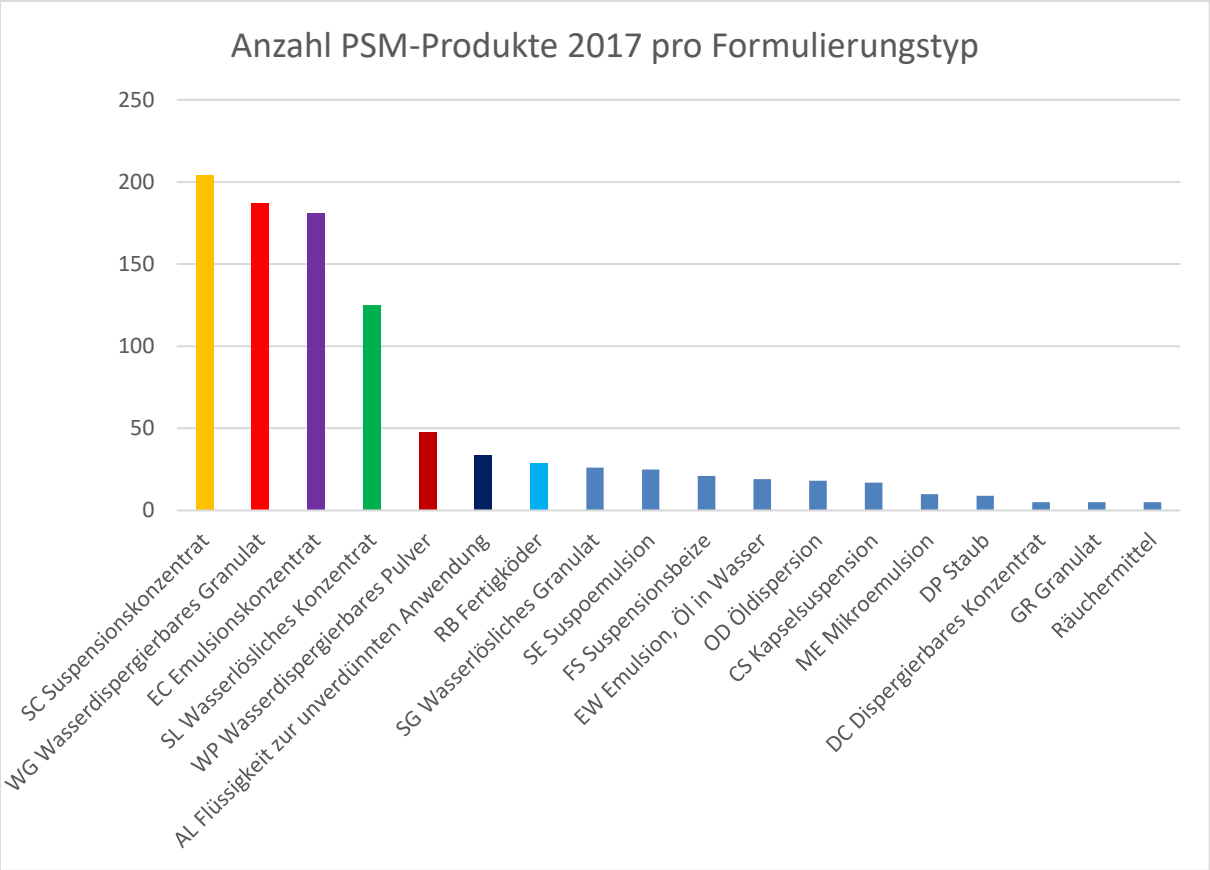


Abbildung 1: Anzahl im Jahr 2017 zugelassene Pflanzenschutzmittel pro Formulierungstyp. Es sind nur Formulierungstypen dargestellt mit mindestens 5 Produkten.

Im Jahr 2017 waren ca. 1000 verschiedene Pflanzenschutzmittel in der Schweiz zugelassen. Die Formulierungstypen SC, WG, EC, SL und WP machen die grösste Anzahl der zugelassen Produkte aus. Spezielle Formulierungstypen von denen nur 1 bis 4 Produkte registriert waren, sind auf dieser Grafik nicht dargestellt.

Die gleiche Auswertung wurde auch für das Jahr 2015 durchgeführt für jene Produkte, die gemäss den Verkaufszahlen damals im Handel waren.

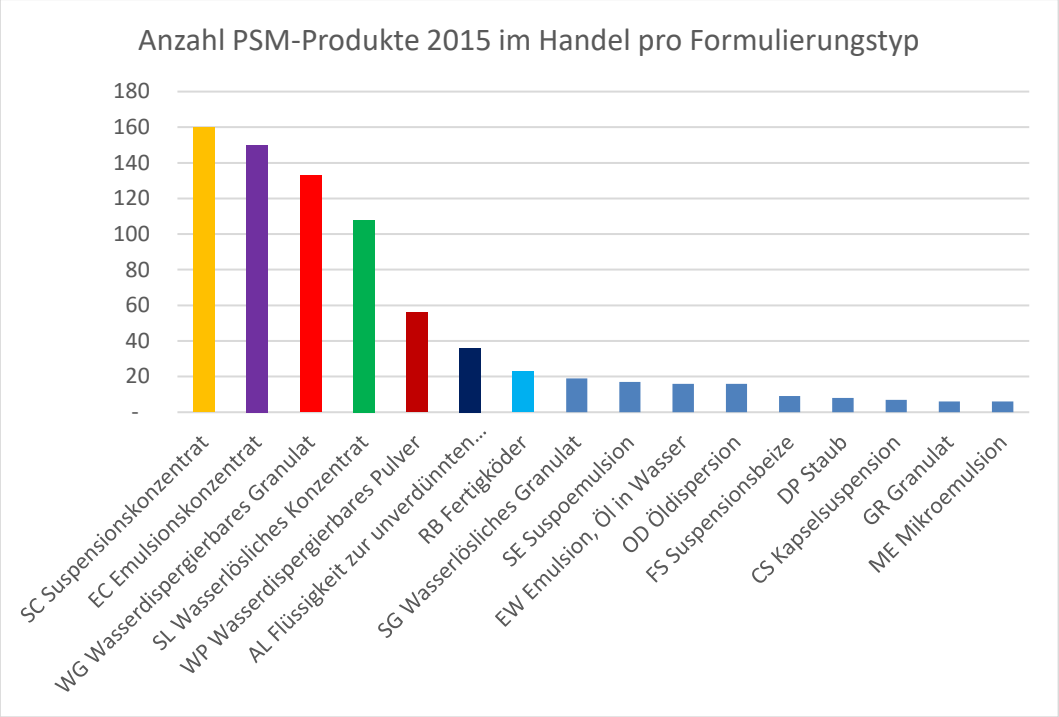


Abbildung 2: Anzahl der sich im Handel befindenden Pflanzenschutzmittel pro Formulierungstyp im Jahr 2015. Es sind nur Formulierungstypen dargestellt mit mindestens 5 Produkten.

Im Jahr 2015 waren ca. 800 verschiedene, in der Schweiz zugelassene Pflanzenschutzmittel im Handel. Einige Produkte wurden unter mehreren Handelsnamen verkauft, da es Verkaufserlaubnisse zu diesen Produkten gab. Es gibt aber auch eine ganze Anzahl von PSM-Produkten, die zwar zugelassen sind, aber von den Firmen nicht oder noch nicht in den Handel gebracht wurden. Deshalb ist die absolute Anzahl hier kleiner als in der Auswertung für das Jahr 2017.

Es ist ein ähnliches Verteilungsmuster zu beobachten wie in Abbildung 1. Einzig die Formulierungstypen EC und WG haben hier die Plätze 2 und 3 getauscht. Wesentliche Unterschiede sind nicht zu beobachten. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die Verkaufszahlen von 2015 auch für die Situation im Jahr 2017 repräsentativ sind. Die zur Verfügung stehenden Verkaufszahlen erlauben eine Auswertung der effektiven Mengen der PSM-Produkte. Dies ist in Abbildung 3 dargestellt.

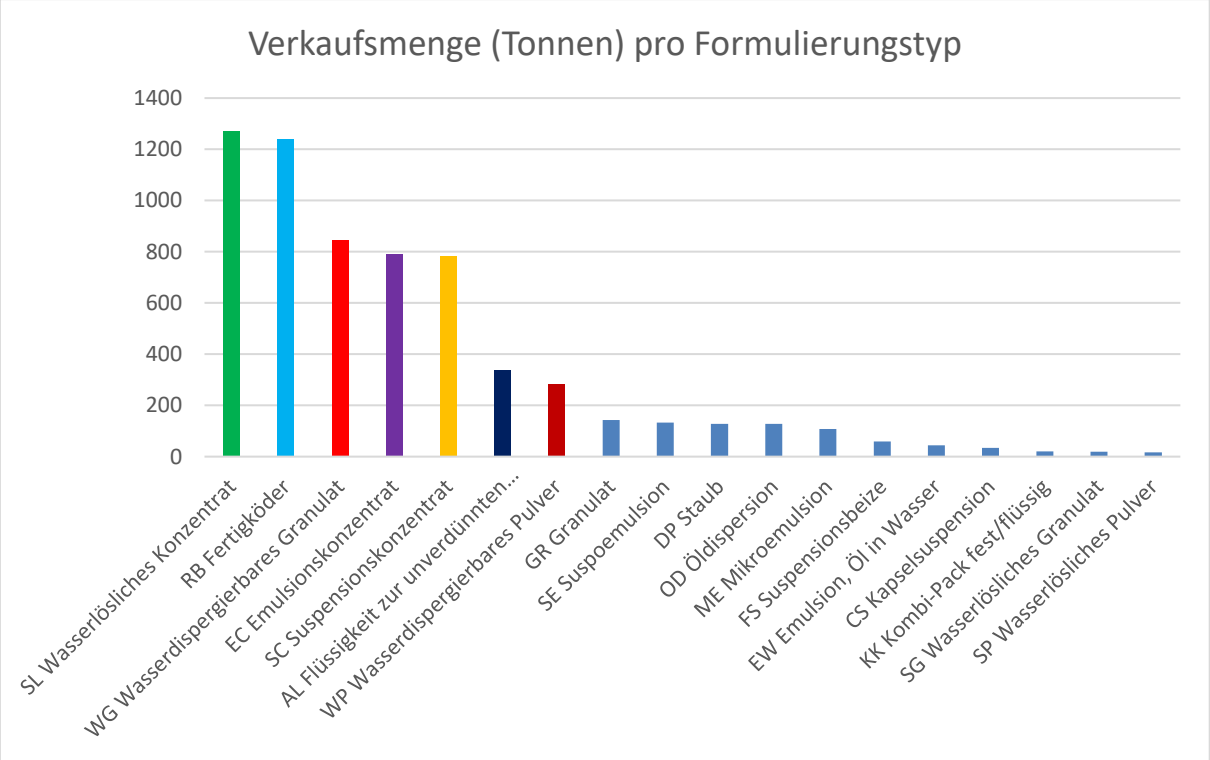


Abbildung 3: Verkaufsmenge von Pflanzenschutzmitteln pro Formulierungstyp im Jahr 2015. Es sind nur Formulierungstypen dargestellt von denen mehr als 10 Tonnen Produkte verkauft wurden.

Die Reihenfolge hat sich nun im Vergleich zu Abbildung 2 deutlich geändert. Von den Fertigködern (RB), den Flüssigkeiten zur unverdünnten Verwendung (AL) und den Wasserlöslichen Konzentraten (SL) werden grosse Mengen verkauft.

Dabei ist zu beachten, dass Fertigköder fast ausschliesslich Schneckenkörner sind. Diese bestehen neben dem Wirkstoff zur Hauptsache aus Mehl (Mehlanteil in der Formulierung kann bis zu 97 % betragen). Deshalb enthalten sie nur ganz geringe Mengen an weiteren Beistoffen (typischerweise weniger als 3 % der Formulierung) und sind für die Fragestellung dieser Vorstudie nicht von Bedeutung. Schneckenkörner kommen zudem im Normalfall mit dem Erntegut nicht in Kontakt.

Flüssigkeiten zur unverdünnten Verwendung (AL) kommen vorwiegend als Hausgarten-Produkte zum Einsatz und müssen vor dem Ausbringen auf die Kulturen nicht mehr verdünnt werden. Sie enthalten viel Wasser (bis zu 99.9 %) aber nur sehr wenig Wirkstoff (im Normallfall << 1 %) und sehr wenig Beistoffe. Deshalb werden sie hier auch nicht weiter berücksichtigt.

Damit bleiben die 5 Formulierungstypen SL, WG, EC, SC und WP übrig, die für die Fragestellung der Beistoffe und Beistoff-Komponenten relevant sind und die auch in grösseren Mengen (> 280 t pro Jahr) verkauft werden.

4.2 Zusammensetzung von häufig verwendeten Formulierungstypen

Die verschiedenen Formulierungstypen von Pflanzenschutzmitteln enthalten sehr unterschiedliche Mengen an Wirkstoffen und Beistoffen. Die Beistoffe sind aus chemischer Sicht sehr unterschiedlich und haben spezifische Funktionen in der Formulierung. Um eine grobe Übersicht zu bekommen, ist für die fünf häufigsten Formulierungstypen in diesem Kapitel eine durchschnittliche Zusammensetzung aufgeführt. Diese wurde ermittelt basierend auf den Verkaufsmengen von 10 selektierten Produkte sowie auf deren Zusammensetzung.

Es handelt sich um die flüssigen Formulierungen SL (Wasserlösliches Konzentrat) und SC (Suspensionskonzentrat), die meist Wasser-basiert sind, dann um die festen Formulierungen WG (Wasserdispergierbares Granulat) und WP (Wasserdispergierbares Pulver), sowie um die Lösungsmittel-basierte flüssige Formulierung EC (Emulsionskonzentrat). Pflanzenschutzmittel von diesen 5 Formulierungstypen müssen mit Wasser zu einer homogenen Spritzbrühe verdünnt werden, bevor sie ausgebracht werden können. Mit welcher Menge Wasser im Einzelfall verdünnt werden muss, ist der Bewilligung und der Etikette zu entnehmen. Typischerweise werden ca. 1.5 kg bis 6 kg Produkt zu 1000 Liter Wasser gegeben, die Konzentration der Produkte in der Brühe liegen in der Regel also unter 1%.

Formulierungstyp	Stoff, Stoffgruppe	Anteil (%)
SL	Wirkstoff	45 %
Wasserlösliches	Wasser (oder andere Lösungsmittel)	50 %
Konzentrat	Tensid (Netzmittel)	**4 %**
	Evtl. Schaumhemmer, Konservierungsmittel, Frostschutz	
SC	Wirkstoff	40 %
Suspensionskonzentrat	Wasser	50 %
	Tensid (Dispergiermittel)	**5 %**
	Frostschutzmittel	**4 %**
	Evtl. Konservierungsmittel, Schaumhemmer, Verdickungsmittel	
WG	Wirkstoff	60 %
Wasserdispergierbares	Tensid (Dispergiermittel, Ligninsulfonat)	**20 %**
Granulat	Trägerstoff (Steinmehl)	**10 %**
	Tensid (Netzmittel)	**5 %**
	Evtl. Schaumhemmer, Antiklumpmittel	
WP	Wirkstoff	85 %
Wasserdispergierbares	Tensid (Dispergiermittel)	**7 %**
Pulver	Trägerstoff (Steinmehl)	**6 %**
	Evtl. Schaumhemmer, Netzmittel	
EC	Wirkstoff	15 %
Emulsionskonzentrat*	Lösungsmittel	**70 %**
	Tensid (Emulgatoren)	**14 %**
	Evtl. Netzmittel, Stabilisator, Synergist	

* Emulsionskonzentrate mit Ölen, Fettsäuren oder Fettsäuremethylester als Wirkstoff sind hier nicht berücksichtigt

Die durchschnittliche Zusammensetzung wie sie hier dargestellt ist, ist eine grobe Verallgemeinerung, hilft jedoch einen Überblick über die Beistoffgruppen und deren Anteil zu erhalten. Einzelne Pflanzenschutzmittel können stark von der hier dargestellten durchschnittlichen Zusammensetzung abweichen.

Weil für die Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe im Zulassungsverfahren bereits eine Risikobewertung sowie Regulierung von Rückständen gemacht wird und hier dem Wasser keine weitere Beachtung geschenkt werden muss, sind nur noch die blau hervorgehobenen Anteile für die weitere Auswertung von Bedeutung.

Im Hinblick auf die Beistoffe fallen unter diesen 5 Formulierungstypen die Emulsionskonzentrate auf, weil sie im Durchschnitt einen hohen Anteil an Lösungsmitteln (70 %) und auch einen beträchtlichen Anteil an Tensiden (14%) enthalten. Weiter sind auch die wasserdispergierbaren Granulate auffällig, weil dort die Beistoffe 35 bis 40 % ausmachen. Für die anderen 3 Formulierungstypen (SL, SC, WP) ist der durchschnittliche Beistoffanteil kleiner als 15 %, bei den SL gar nur 4 – 5 %.

4.3 Mengen einzelner Beistoffe pro Formulierungstyp

Für jeden der fünf ausgewählten Formulierungstypen wurden ca. 10 Produkte selektiert, die in grösserer Menge verkauft wurden und die zugelassene Anwendungen im Obst-, Beeren oder Gemüsebau hatten, also potentiell zu Rückständen führen können.

Von diesen ausgewählten Produkten wurde die genaue Zusammensetzung, die der Behörde aus dem Zulassungsverfahren bekannt ist, verwendet, um die einzelnen Beistoffmengen unter Berücksichtigung der Verkaufsmengen zu berechnen. Diese sind in den folgenden Tabellen 2 bis 6 für jeden der fünf ausgewählten Formulierungstypen separat angegeben. Die Menge der einzelnen Beistoffe wurde zudem hochgerechnet auf die insgesamt verkaufte Menge des jeweiligen Formulierungstyps.

4.3.1 SL- Wasserlösliches Konzentrat

Tabelle 2: Beistoff- und Wirkstoffmengen in SL-Formulierungen für die ausgewählten Produkte und hochgerechnet auf alle verkauften SL-Produkte (Extrapolation)

Beistoff bzw. Wirkstoff	Funktion	CAS-Nr.	Tonnen	Extrapolation Tonnen alle SLs
Wirkstoffe			166.28	557.03
Wasser	Lösungsmittel		195.48	654.86
1-Methoxy-2-propanol	Lösungsmittel	000107-98-2	4.71	15.79
Dimethylsulfoxid	Lösungsmittel	67-68-5	0.02	0.08
Methyl-2-pyrrolidone (NMP)	Lösungsmittel	872-50-4	0.02	0.08
Dodecanol	Lösungsmittel	000112-53-8	0.25	0.85
Propylenglycol	Frostschutz	000057-55-6	2.17	7.26
Decyl octyl glucoside (Oligomer)	Tensid	068515-73-1	6.24	20.89
Tristyrylphenol ethoxylated sulphate, Ammonium-Salz	Emulgator	119432-41-6	0.002	0.01
Etheramin oxid ethoxyliert	Netzmittel	226563-63-9	1.57	5.25
Alkylbenzolsulfonat, TEA-Salz, n-C10 -C13	Netzmittel	68411-31-4	0.21	0.72
Alcohols, C9-11, ethoxylated	Netzmittel	068439-46-3	1.07	3.60
Bis(2-hydroxyethyl)(coconut oil alkyl)amine	Tensid/Netzmittel	061791-31-9	0.07	0.24
2-methyl-Isothiazolone, 5-chloro-2-methyl-Isothiazolone	Konservierung	002682-20-4; 026172-55-4	0.0003	0.001
Methylparaben	Konservierung	5026-62-0	0.01	0.03
Polydimethylsiloxan	Schaumhemmer	63148-62-9	0.06	0.22
Pectin, hydrolysiert	Stabilisator	9046-38-2	0.04	0.14
Polysaccharid-Gummi	Verdicker	011138-66-2	0.04	0.14
Natriumchlorid	Salz	7647-14-5	0.07	0.23
Farbstoff Liquitint	Farbe		0.003	0.01
Glycerin		56-81-5	0.42	1.40
Kaliumsorbat		024634-61-5	0.01	0.03

Es wurden 11 SL -Produkte ausgewertet. Die Verkaufsmenge dieser 11 Produkte entspricht 30 % der gesamten SL-Verkaufsmenge.

Der Wirkstoff-Anteil in den Formulierungen der 10 ausgewerteten Produkte beträgt 44 % des Gewichtes der verkauften Menge, der Wasser-Anteil 52 %. Somit machen die weiteren Beistoffe bei den SL nur noch einen Anteil von 4.5 % aus.

4.3.2 SC Suspensionskonzentrat

Tabelle 5: Beistoff- und Wirkstoffmengen in SC-Formulierungen für die ausgewählten Produkte und hochgerechnet auf alle verkauften SC-Produkte (Extrapolation)

Beistoff bzw. Wirkstoff	Funktion	CAS-Nr.	Tonnen	Extrapolation Tonnen alle SCs
Wirkstoffe			58.49	307.68
Wasser	Lösungsmittel		71.20	374.53
Ethylenglycol	Frostschutz	107-21-1	3.31	17.40
Propylenglycol	Frostschutz	57-55-6	3.82	20.11
Tristyrylphenol ethox Phosphat	Dispergiermittel	105362-40-1	1.81	9.51
Acrylic graft copolymer	Dispergiermittel	119724-54-8	0.27	1.41
Copolymer Butanol PO/ EO	Dispergiermittel	9038-95-3	0.27	1.40
Blockpolymer Propylenoxid/ Ethylenoxid	Dispergiermittel	106392-12-5; 9003-11-6	0.32	1.69
Tristyrylphenol ethoxyliert	Dispergiermittel	99734-09-5	0.90	4.75
Tristyrylphenol ethox Phosphat, K	Dispergiermittel	163436-84-8	0.34	1.77
Ligninsulphat Natrium	Dispergiermittel	8061-51-6	0.05	0.27
Alkohole C16-18, ethoxyliert	Emulgator	068439-49-6	0.62	3.26
Tristyrylphenol ethoxylated sulphate, Ammonium	Emulgator	119432-41-6	0.11	0.56
Natrium Benzolsulfonat-alkyl	Emulgator		0.08	0.43
5-Chlor-2-methyl-Isothiazolon	Konservierung	055965-84-9	0.004	0.02
1,2-Benzisothiazolin-3-one	Konservierung	002634-33-5	0.06	0.31
Triazin-1,3,5(2H,4H,6H)-triethanol	Konservierung	004719-04-4	0.03	0.17
2-Hydroxyethylaminoethanol	Konservierung	34375-28-5	0.01	0.04
Copolymer Acrylat-Isopropyl-Acetat	Netzmittel	052880-57-6	0.18	0.96
Polydimethylsiloxan	Schaumhemmer	63148-62-9	0.33	1.71
Polysaccharid-Gummi	Verdicker	011138-66-2	0.33	1.71
Magnesium aluminium silicate	Verdicker	1302-78-9	0.55	2.91
Silikat (Na Al)	Verdicker	001344-00-9	1.94	10.22
Attapulgite, Al Mg Fe SiO2	Verdicker	12174-11-7	0.08	0.43
Formaldehyd		50-00-0	0.07	0.34
Zitronensäure		77-92-9	0.04	0.21
Copolymer Maleate / Acrylate		52255-49-9	0.17	0.88
Harnstoff		000057-13-6	0.62	3.26

Es wurden 11 SC -Produkte ausgewertet. Die Verkaufsmenge dieser 11 Produkte entspricht 19 % der gesamten SC-Verkaufsmenge.

Der Wirkstoff-Anteil in den Formulierungen der 11 ausgewerteten Produkte beträgt 40 % des Gewichtes der verkauften Menge, der Wasser-Anteil 49 %. Somit machen die weiteren Beistoffe bei den SC noch einen Anteil von 11 % aus.

4.3.3 WG Wasserdispergierbares Granulat

Tabelle 3: Beistoff- und Wirkstoffmengen in WG-Formulierungen für die ausgewählten Produkte und hochgerechnet auf alle verkauften WG-Produkte (Extrapolation)

Beistoff bzw. Wirkstoff	Funktion	CAS-Nr.	Tonnen	Extrapolation Tonnen alle WGs
Wirkstoffe			237.84	601.73
Ligninsulfonat Na, Ca, NH4	Dispergiermittel	008061-53-8	54.51	137.91
Ligninsulfonat ethoxyliert, Na	Dispergiermittel	068611-14-3	0.07	0.19
Tristyrylphenol ethoxyliert	Dispergiermittel	099734-09-5	2.14	5.41
Alkylnaphthalinsulfonat Na	Netzmittel	105864-15-1	0.43	1.08
Sulfosuccinat, Di(2-ethylhexyl), Natrium	Netzmittel	000577-11-7	0.43	1.08
Dodecylsulfat, Natrium	Netzmittel	151-21-3	0.06	0.14
Diisobutylnaphthalin Sulfonat Natrium	Netzmittel	25417-20-3	0.10	0.25
Butylated polyvinylpyrrolidone	Tensid	026160-96-3	0.02	0.05
Kaolin	Trägerstoff	001332-58-7	10.67	26.99
Kaolinit	Trägerstoff	001318-74-7	8.90	22.52
Silikat	Trägerstoff		1.35	3.42
Harnstoff-Formaldehyd-Polymer	Trägerstoff	009011-05-6	1.46	3.70
Phonolit, Vulcanit	Antiklumpmittel		1.35	3.43
Polydimethylsiloxan	Schaumhemmer	063148-62-9	0.91	2.30
Wasser			2.26	5.71
Natrium/Calcium Sulfat			2.93	7.41
Ammoniumbicarbonat		001066-33-7	0.02	0.05
Maisstärke			0.88	2.23

Es wurden 10 WG -Produkte ausgewertet. Die Verkaufsmenge dieser 10 Produkte entspricht 40 % der gesamten WG-Verkaufsmenge.

Der Wirkstoff-Anteil in der Formulierung der 10 ausgewerteten Produkte beträgt 73 % des Gewichtes der verkauften Menge; der Beistoff-Anteil 27 %. Davon entfallen 17 % auf Ligninsulfonat, 8 % auf Steinmehle/Trägerstoffe und nur noch 2.7 % auf die weiteren Beistoffe.

4.3.4 WP Wasserdispergierbares Pulver

Tabelle 6: Beistoff- und Wirkstoffmengen in WP-Formulierungen für die ausgewählten Produkte und hochgerechnet auf alle verkauften WP-Produkte (Extrapolation)

Beistoff bzw. Wirkstoff	Funktion	CAS-Nr.	Tonnen	Extrapolation Tonnen alle WPs
Wirkstoffe			163.04	234.78
Ligninsulfonat Calcium (Ammonium)	Dispergiermittel	008061-52-7	13.11	18.87
poly-alkyl naphtalene sodium sulphonate	Dispergiermittel	9084-06-4	0.28	0.41
Diisopropylnaphthalinsulfonat Na	Dispergiermittel	001322-93-6	0.09	0.13
Vinyl carboxylate acetate copolymer, Natrium	Tensid	67906-92-7	0.004	0.01
Polyvinylalkohol	Tensid	25213-24-5	0.33	0.48
Dodecylbenzolsulfonat Natrium	Netzmittel	25155-30-0	0.04	0.06
Polydimethylsiloxan	Schaumhemmer	63148-62-9	0.06	0.09
Silica (SiO2)	Füllstoff	061790-53-2	2.02	2.90
Kaolin	Füllstoff	001332-58-7	7.13	10.27
Calciumcarbonat	Füllstoff	471-34-1	0.12	0.17
Natrium Bicarbonat, Carbonat, Sulfat	Füllstoff		2.88	4.14
Magnesiumoxid	Füllstoff	1309-48-4	0.003	0.004
Brilliant blue	Farbstoff	003844-45-9	0.003	0.004
Pigment blue 27	Farbstoff	025869-00-5	0.21	0.31
Wasser			1.12	1.61
Sucrose Octaacetate		000126-14-7	0.01	0.01
Sorbitol		50-70-4	0.10	0.14
Hydroxyethylcellulose		009004-62-0	0.33	0.48
Zellwand			1.76	2.54
Ameisensäure Silica		64-18-6	0.27	0.38
Tannine		001401-55-4	0.07	0.10
Saponine			0.04	0.05

Es wurden 9 WP-Produkte ausgewertet. Die Verkaufsmenge dieser 9 Produkte entspricht 69 % der gesamten WP-Verkaufsmenge.

Der Wirkstoff-Anteil in der Formulierung der 9 ausgewerteten Produkte beträgt 84 % des Gewichtes der verkauften Menge, der Beistoff-Anteil 16 %. Davon entfallen 6.8 % auf Ligninsulfonat, 6.3 % auf Steinmehle/Trägerstoffe und nur noch 2.4 % auf die weiteren Beistoffe.

4.3.5 EC Emulsionskonzentrat

Gemäss Verkaufszahlen wurden total 800 Tonnen Emulsionskonzentrate verkauft. Von diesen 800 Tonnen entfallen ca. 300 Tonnen auf Pflanzenschutzmittel mit Ölen, Fetten oder Fettsäuremethylester als Wirkstoff. Dies ist eine spezielle Gruppe von Emulsionskonzentraten, die nicht der sonst üblichen Zusammensetzung der ECs entspricht. Diese Produkte wurden in der Auswertung nicht berücksichtigt, weil sie sehr wenig Beistoffe enthalten (hoher Wirkstoff-Gehalt, bis zu 100 %).

Tabelle 4: Beistoff- und Wirkstoffmengen in EC-Formulierungen für die ausgewählten Produkte und hochgerechnet auf alle verkauften EC-Produkte (Extrapolation)

Beistoff bzw. Wirkstoff	Funktion	CAS-Nr.	Tonnen	Extrapolation Tonnen alle ECs
Wirkstoff			17.60	71.50
Ca Benzolsulfonat-alkyl (calcium dodecylphenylsulfonat)	Emulgator anion	26264-06-2	3.35	13.60
Tristyrylphenolsulfat ethoxyliert, Ammonium	Emulgator anion	119432-41-6	0.19	0.76
Alkohol C16-C18 ethoxyliert	Emulgator neutr	68920-66-1	2.88	11.71
Alkohole C12-C15 ethoxy-liert/propoxyliert	Emulgator neutr	068551-13-3	0.64	2.59
Oleat ethoxyliert	Emulgator neutr	9004-96-0	1.61	6.54
Sorbitan trioleat ethoxyliert	Emulgator neutr	9005-70-3	2.51	10.22
Tristyrylphenol ethoxyliert	Emulgator neutr	99734-09-5	0.13	0.53
Butanol	Lösungsmittel	000071-36-3	0.30	1.21
Cyclohexanon	Lösungsmittel	108-94-1	5.08	20.63
Dipropylenglycolmethylether	Lösungsmittel	034590-94-8	33.64	136.77
Dimethylsulfoxid	Lösungsmittel	67-68-5	1.56	6.35
Isobutylalkohol	Lösungsmittel	78-83-1	1.49	6.07
Methyloctanoat	Lösungsmittel	111-11-5	2.11	8.57
NN-Dimethyldecanamid	Lösungsmittel	14433-76-2	2.21	8.98
Octanol	Lösungsmittel	203-917-6	1.41	5.75
Oleylalkohol	Lösungsmittel	143-28-2	2.11	8.60
Rapsöl	Lösungsmittel	008002-13-9	14.74	59.93
Solvent Naphtha	Lösungsmittel	64742-94-5	13.06	53.10
Xylol	Lösungsmittel	001330-20-7	4.91	19.97
Castor Oil ethoxyliert	Netzmittel	61791-12-6	6.39	25.97
Nonylaldehyd	Stabilisator	124-19-6	0.04	0.16
Sesamöl	Synergist	8008-74-0	2.51	10.22
Schmieröl C17 bis C32	Trägermaterial	101316-70-5	2.60	10.58

Es wurden 10 EC-Produkte ausgewertet. Die Verkaufsmenge dieser 10 Produkte entspricht 25 % der gesamten berücksichtigten EC-Verkaufsmenge von 500 Tonnen.

Der Wirkstoffanteil in der Formulierung der 10 ausgewerteten Produkte beträgt 14 % des Gewichtes der verkauften Menge. Somit machen die weiteren Beistoffe bei den EC noch einen Anteil von 86 % aus.

4.3.6 Beistoffe der Formulierungstypen SL, WG, EC, SC, WP

Die in den Tabelle 2 bis 6 tabellierten Wirkstoff- und Beistoffmengen wurden zu einer Gesamtübersicht zusammengefügt und der Anteil der jeweiligen Beistoffe wurde berechnet. Die einzelnen Beistoffe wurden nach deren Menge (gemäss Extrapolation) sortiert. Damit ergibt sich ein guter Überblick, welche Beistoffe bezogen auf die Verkaufsmenge eine grössere Relevanz haben und welche Beistoffe nur in geringen Mengen eingesetzt werden. Um eine bessere Übersicht zu bekommen, wurden die Beistoffe für die Auswertung so gut wie möglich zu Gruppen zusammengefasst. Trotzdem blieben in der Tabelle 7 noch ca. 90 verschiedene Beistoffe/Beistoffgruppen übrig.

Tabelle 7: Beistoff- und Wirkstoffmengen in SL-, WG-, EC-, SC- und WP-Formulierungen

Beistoff bzw. Wirkstoff	**Funktion**	**CAS-Nr.**	**Tonnen Extrapolation**	**Anteil (%)**
Wirkstoffe			1772.72	48.7%
Wasser			1036.70	28.5%
Ligninsulfonat Na, Ca, NH4	Dispergiermittel	008061-51-6	157.06	4.3%
Dipropylenglycolmethylether	Lösungsmittel	034590-94-8	136.77	3.8%
Rapsöl	Lösungsmittel	008002-13-9	59.93	1.6%
Kaolin	Trägerstoff	001332-58-7	59.78	1.6%
Solvent Naphtha ND	Lösungsmittel	64742-94-5	53.10	1.5%
Propylenglycol	Frostschutz	000057-55-6	27.37	0.8%
Castor Oil ethox	Netzmittel	61791-12-6	25.97	0.7%
Alkohole C9_18_etho_propo	Emulgator neutr	068551-13-3	21.15	0.6%
Decyl octyl glucoside (Oligomer)	Tensid	068515-73-1	20.89	0.6%
Cyclohexanon	Lösungsmittel	108-94-1	20.63	0.6%
Xylol	Lösungsmittel	001330-20-7	19.97	0.5%
Ethylenglycol	Frostschutz	107-21-1	17.40	0.5%
1-Methoxy-2-propanol	Lösungsmittel	000107-98-2	15.79	0.4%
Silikat (Na Al)	Verdicker	001344-00-9	13.63	0.4%
Alkylbenzolsulfonat, Calcium	Emulgator anion	26264-06-2	13.60	0.4%
Tristyrylphenol ethoxyliert	Dispergiermittel	099734-09-5	10.69	0.3%
Schmieröl_C17_32	Trägermaterial	101316-70-5	10.58	0.3%
Sesamöl	Synergist	8008-74-0	10.22	0.3%
Sorbitan trioleat Ethoxy	Emulgator neutr	9005-70-3	10.22	0.3%
Tristyrylphenol ethox Phosphat	Dispergiermittel	105362-40-1	9.51	0.3%
NN-Dimethyldecanamid	Lösungsmittel	14433-76-2	8.98	0.2%
Oleylalkohol	Lösungsmittel	143-28-2	8.60	0.2%
Methyloctanoat	Lösungsmittel	111-11-5	8.57	0.2%
Sulfat Na/Ca			7.41	0.2%
Oleat_ethox	Emulgator neutr	9004-96-0	6.54	0.2%
Dimethylsulfoxid	Lösungsmittel	67-68-5	6.43	0.2%
Isobutylalkohol	Lösungsmittel	78-83-1	6.07	0.2%
Octanol	Lösungsmittel	203-917-6	5.75	0.2%
Etheramin oxid ethoxyliert	Netzmittel	226563-63-9	5.25	0.1%
Polydimethylsiloxan	Schaumhemmer	63148-62-9	4.31	0.1%
Bicarbonat, Carbonat, Sulfat Na	Füllstoff		4.14	0.1%
Harnstoff-Formaldehyd-Polymer	Trägerstoff	009011-05-6	3.70	0.1%
Phonolit, Vulcanit	Antiklump		3.43	0.1%
Harnstoff		000057-13-6	3.26	0.1%
Magnesium aluminium silicate	Verdicker	1302-78-9	2.91	0.1%
Silica (SiO2)	Füllstoff	061790-53-2	2.90	0.1%
Zellwand			2.54	0.1%
Maisstärke			2.23	0.1%
Polysaccharid-Gummi	Verdicker	011138-66-2	1.85	0.1%
Tristyrylphenol ethox Phosphat, K	Dispergiermittel	163436-84-8	1.77	0.05%
Blockpolymer PO/EO	Dispergiermittel	106392-12-5; 9003-11-6	1.69	0.05%
Acrylic graft copolymer	Dispergiermittel	119724-54-8	1.41	0.04%
Glycerin		56-81-5	1.40	0.04%
Copolymer Butanol PO/EO	Dispergiermittel	9038-95-3	1.40	0.04%
Tristyrylphenol ethox sulphate	Emulgator	119432-41-6	1.33	0.04%

Beistoff bzw. Wirkstoff	Funktion	CAS-Nr.	Tonnen Extrapolation	Anteil (%)
Butanol	Lösungsmittel	000071-36-3	1.21	0.03%
Sulfosuccinat, Di(2-ethylhexyl)	Netzmittel	000577-11-7	1.08	0.03%
Alkylnaphthalinsulfonat Na	Netzmittel	105864-15-1	1.08	0.03%
Polymer Acrylat-Isopropylacetat	Netzmittel	052880-57-6	0.96	0.03%
Copolymer Maleat / Acrylat		52255-49-9	0.88	0.02%
Dodecanol	Lösungsmittel	000112-53-8	0.85	0.02%
Alkylbenzolsulfonat, TEA-Salz	Netzmittel	68411-31-4	0.72	0.02%
Hydroxyethylcellulose		009004-62-0	0.48	0.01%
Polyvinylalkohol		25213-24-5	0.48	0.01%
Benzolsulfonat-alkyl, Natrium	Emulgator anion.		0.43	0.01%
Al Mg Fe SiO2, attapulgite	Verdicker	12174-11-7	0.43	0.01%
Polyalkylnaphthalin sulphonat	Dispergiermittel	9084-06-4	0.41	0.01%
Ameisensäure-Silica		64-18-6	0.38	0.01%
Formaldehyd		50-00-0	0.34	0.01%
1,2-Benzisothiazolin-3-one	Konservierung	002634-33-5	0.31	0.01%
Pigment blue 27	Farbstoff	025869-00-5	0.31	0.01%
Diisobutylnaphthalin Sulfonat Natrium	Netzmittel	25417-20-3	0.25	0.01%
Bis(2-hydroxyethyl)(coconut oil alkyl)amine	Tensid/Netzmittel	061791-31-9	0.24	0.01%
Natriumchlorid	Salz	7647-14-5	0.23	0.01%
Zitronensäure		77-92-9	0.21	0.01%
Ligninsulfonat ethoxyliert, Na	Dispergiermittel	068611-14-3	0.19	0.01%
Triazin-1,3,5(2H,4H,6H)-triethanol	Konservierung	004719-04-4	0.17	0.005%
Calciumcarbonat	Füllstoff	471-34-1	0.17	0.005%
Nonylaldehyd	Stabilisator	124-19-6	0.16	0.004%
Pectin, hydrolysiert	Stabilisator	9046-38-2	0.14	0.004%
Dodecylsulfat, Na	Netzmittel	151-21-3	0.14	0.004%
Sorbitol		50-70-4	0.14	0.004%
Diisopropylnaphthalinsulfonat	Dispergiermittel	001322-93-6	0.13	0.004%
Tannine		001401-55-4	0.10	0.003%
Methyl-2-pyrrolidone (NMP)	Lösungsmittel	872-50-4	0.076	0.002%
Dodecylbenzolsulfonat Na	Netzmittel	25155-30-0	0.064	0.002%
Saponine			0.051	0.001%
Bicarbonat NH4		001066-33-7	0.051	0.001%
Butylated polyvinylpyrrolidone		026160-96-3	0.046	0.001%
2-Hydroxyethylaminoethanol	Konservierung	34375-28-5	0.041	0.001%
Kaliumsorbat		024634-61-5	0.028	0.001%
Methylparaben	Konservierung	5026-62-0	0.028	0.001%
Isothiazolon, 5-Chlor-2-methyl	Konservierung	055965-84-9	0.021	0.001%
Farbstoff Liquitint	Farbe		0.0088	0.0002%
Sucrose Octaacetate		000126-14-7	0.0077	0.0002%
Poly Vinyl Carboxylate Acetate		67906-92-7	0.0062	0.0002%
Magnesiumoxid		1309-48-4	0.0040	0.0001%
Brilliant blue	Farbstoff	003844-45-9	0.0038	0.0001%
Isothiazolone, 2-methyl-; Isothiazolone, 5-chloro-2-methyl-	Konservierung	002682-20-4; 026172-55-4	0.0010	0.00003%
Total			**3640.63**	**100.00%**

Neben den 5 Formulierungstypen mit denen die Auswertung gemacht wurde, gibt es nur noch einige wenige weitere Formulierungstypen, durch deren Anwendung (in der Spritzbrühe) ebenfalls potentiell Rückstände auf Erntegütern entstehen könnten. Bezogen auf die Gesamtmenge an Beistoffen spielen diese jedoch eine untergeordnete Rolle.

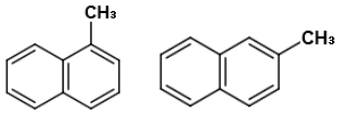
Erstaunlicherweise haben nur 5 Beistoffe einen Anteil von über 1 % der verkauften Menge an PSM-Produkten. Immerhin 38 Beistoffe kommen auf einen Anteil von mindestens 0.1 %. Die Mehrheit der Beistoffe wird jedoch in kleineren Mengen (höchstens 0.05 % der verkauften Menge) eingesetzt.

Die auf der ersten Seite der Tabelle 7 vorkommenden Beistoffe Rapsöl, Kaolin, Silikat (Natrium- oder Aluminiumsilikat), Sesamöl, Magnesium-Aluminium-Silikat und Silica sind entweder gemäss PSMV, Anhang 1 bereits als Wirkstoff zugelassen oder es sind ähnliche Wirkstoffe zugelassen. Solche Gesteinsmehle, die als Trägerstoff zum Einsatz kommen oder die verschiedenen Öle als Lösungsmittel haben im Rahmen der Zulassung als Wirkstoff bereits eine Risikobewertung erfahren.

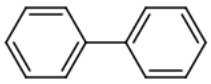
4.4 Physikalisch-chemische Eigenschaften ausgewählter Beistoffe

Für einige ausgewählte Beistoffe, die im oberen Teil der Tabelle 7 aufgeführt sind, wurden aus den Sicherheitsdatenblättern (Abschnitt 9) einige physikalisch-chemische Eigenschaften zusammengestellt. Die verwendeten Sicherheitsdatenblätter wurden durch die Firmen im Rahmen der Zulassung eingereicht oder es wurden Sicherheitsdatenblätter verwendet, die im Internet frei verfügbar sind. Die Angaben sind in ihrer Qualität und Vollständigkeit unterschiedlich. Sie sollen nur als erste Anhaltspunkte dienen, für weiterführende Untersuchungen müssen die Stoffparameter detaillierter recherchiert und plausibilisiert werden.

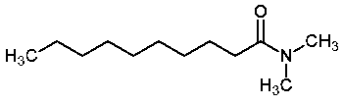
4.4.1 Solvent Naphtha

Solvesso 200 ND; Hydrocarbons, C10-C13, aromatics, <1% naphthalene;		Kohlenwasserstoffe, aromatisch, C10 bis C13, z.B. 
CAS-Nr.	64742-94-5	
Molekulargewicht (g/mol)	variabel	
Siedepunkt/Siedebereich	200°C - 310°C	
Dampfdruck	< 0.1 kPa (0.75 mm Hg) bei 25°C	
Relative Dampfdichte	> 1	
Relative Dichte	0.951 – 1.051 g/cm³, bei 15 °C	
Wasserlöslichkeit	vernachlässigbar	

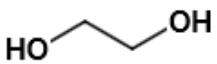
4.4.1.1 Biphenyl (Beistoffkomponente von Solvent Naphtha)

CAS-Nr.	92-52-4	
Molekulargewicht (g/mol)	154.21	
Kristallin, hellgelb		
pH-Wert	5.5	
Schmelzpunkt/Schmelzbereich:	68 - 70 °C	
Siedebeginn und Siedebereich	255 °C	
Dampfdruck	0.04 hPa bei 20 °C (5.5 hPa bei 100 °C)	
Relative Dichte	0.992 g/cm3	
Wasserlöslichkeit	0.0075 g/l bei 15 °C	
Verteilungskoeff: n-Octanol/Wasser log Pow:	4.008 bei 25 °C	

4.4.2 Dimethyldecanamid

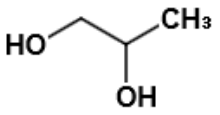
CAS-Nr.	14433-76-2	
Molekulargewicht (g/mol)	199.338	
Flüssig, gelblich		
pH-Wert	10	
Schmelzpunkt	-11 bis -7 °C	
Siedebeginn und Siedebereich	291 °C bei 1.013 hPa	
Dampfdruck	0.001 hPa bei 20 °C	
Relative Dichte	0.88 g/cm3 bei 20 °C	
Wasserlöslichkeit	0.34 g/l bei 20 °C	
Verteilungskoefft: n-Octanol/Wasser log Pow:	3.44	

4.4.3 Ethylenglycol

CAS-Nr.	107-21-1	
Molekulargewicht (g/mol)	62.07	
Flüssig, farblos		
pH-Wert	7	
Schmelzpunkt	- 16 °C	
Siedepunkt/Siedebereich	188 °C	
Dampfdruck	0.186 hPa	
Relative Dampfdichte	2.62	
Relative Dichte	1.11 g/cm³, bei 20 °C	
Wasserlöslichkeit bei 20 °C	löslich	

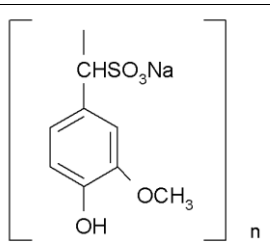
4.4.4 Propylenglycol

CAS-Nr.	57-55-6
Molekulargewicht (g/mol)	76.09
Flüssig, farblos	
pH-Wert	6 – 8
Schmelzpunkt	- 60 °C
Siedepunkt/Siedebereich	187 °C
Dampfdruck	0,11 hPa, bei 20 °C
Relative Dampfdichte	2.6
Relative Dichte	1.03 g/cm³, bei 20 °C
Wasserlöslichkeit bei 20 °C	löslich
Verteilungskoeff: n-Octanol/Wasser log Pow:	-0.9 bis -1.07 (20 °C)



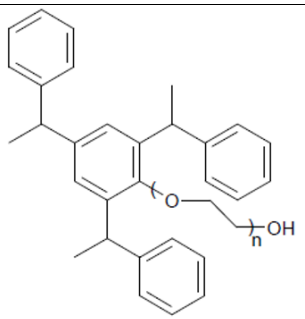
4.4.5 Ligninsulfonat

CAS-Nr.	8061-51-6
Molekulargewicht (g/mol)	variabel
Feines Pulver, hellbraun.	
pH:	8
Schmelzpunkt:	>130° , Zersetzung.
Dichte:	500 kg/m³
Wasserlöslichkeit:	gut, ca. 600 g/L.



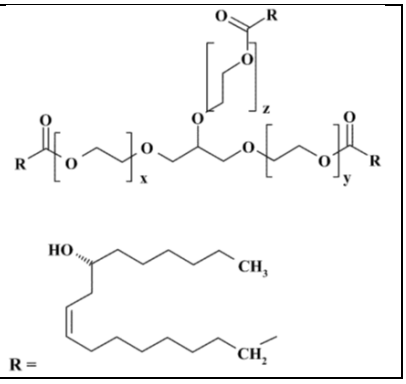
4.4.6 Tristyrylphenol Ethoxylat

CAS-Nr.	99734-09-5
Summenformel	C30H30O-(C2H4O)n
Molekulargewicht (g/mol)	variabel
Fest, gelb	
pH-Wert	9 – 11 (50 g/L)
Verfestigungspunkt	55 °C (initial solidification)
Relative Dichte	1.085 g/cm³, bei 60 °C
Wasserlöslichkeit bei 50 °C	löslich



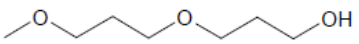
4.4.7 Castor Oil Ethoxylated

Rhizinusöl, ethoxyliert	
CAS-Nr.	61791-12-6
Molekulargewicht (g/mol)	variabel
Gelber Wachs	
pH-Wert	5 - 7
Schmelzpunkt	22 – 26 °C
Relative Dichte	1.04 g/cm³, bei 50 °C
Wasserlöslichkeit bei 20 °C	löslich



4.4.8 Dipropylenglycolmethylether

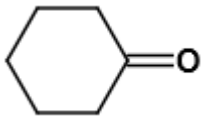
1(or 2)-(2-methoxymethylethoxy)-propanol	
CAS-Nr.	34590-94-8
Molekulargewicht (g/mol)	148.2
Flüssig, farblos	
pH-Wert	6 – 7, bei 200 g/l, 20 °C
Schmelzpunkt,	< -50 °C
Siedepunkt/Siedebereich	184 °C, bei 1.013 hPa
Dampfdruck	0.75 hPa, bei 25 °C
Relative Dampfdichte	5.14
Relative Dichte	0.95 g/cm³, bei 20 °C
Wasserlöslichkeit bei 20 °C	löslich
Verteilungskoeff: n-Octanol/Wasser log Pow:	< 0.001 (25 °C)



und weitere Isomere

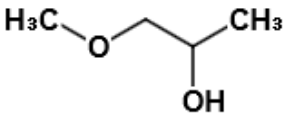
4.4.9 Cyclohexanon

CAS-Nr.	108-94-1
Molekulargewicht (g/mol)	98.15
klar, flüssig, farblos	
Schmelzpunkt/Gefrierpunkt:	-47 °C
Siedebeginn und Siedebereich	155 °C
Dampfdruck	4.5 hPa bei 20 °C, 13.3 hPa bei 38.7 °C
Dampfdichte	3.39 - (Luft = 1.0)
Relative Dichte	0.947 g/cm3 bei 25 °C
Wasserlöslichkeit	86 g/l bei 20 °C
Verteilungskoeff: n-Octanol/Wasser log Pow:	0.81



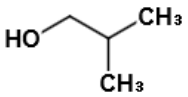
4.4.10 1-Methoxy-2-Propanol

CAS-Nr.	107-98-2
Molekulargewicht (g/mol)	90.12
flüssig, klar farblos	
Siedebeginn und Siedebereich	118 - 119 °C
Dampfdruck	14.5 hPa bei 25 °C
Dampfdichte	3.11 - (Luft = 1.0)
Relative Dichte	0.916 g/cm3 bei 25 °C
Wasserlöslichkeit	vollkommen mischbar



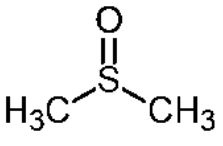
4.4.11 Isobutylalkohol

CAS-Nr.	78-83-1
Molekulargewicht (g/mol)	74.12
Aussehen Form:	flüssig
Schmelzpunkt/Gefrierpunkt:	-108 °C
Siedebeginn und Siedebereich	108 °C
Verdampfungsgeschwindigkeit	0.6
Dampfdruck	8 hPa bei 20 °C
Dampfdichte	2.55
Relative Dichte	0.803 g/cm3 bei 25 °C
Wasserlöslichkeit	70 g/l bei 20 °C
Verteilungskoeff: n-Octanol/Wasser log Pow:	1 bei 25 °C



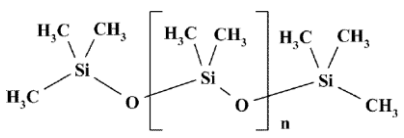
4.4.12 Dimethylsulfoxid (DMSO)

CAS-Nr.	67-68-5
Molekulargewicht (g/mol)	78.13
Aussehen Form:	flüssig, klar
Schmelzpunkt/Gefrierpunkt	18.4 °C
Siedebeginn und Siedebereich	189 °C bei 1.013 hPa
Dampfdruck	0.55 hPa bei 20 °C
Dampfdichte	2.70 - (Luft = 1.0)
Relative Dichte	1.1 g/cm3
Wasserlöslichkeit	vollkommen mischbar
Verteilungskoeff: n-Octanol/Wasser log Pow:	-2.03



4.4.13 Polydimethylsiloxan

CAS-Nr.	63148-62-9
Molekulargewicht (g/mol)	variabel
Aussehen Form:	viskos, farblos
Schmelzpunkt/Gefrierpunkt	-54.99 °C
Siedebeginn und Siedebereich	> 140 °C bei 0.003 hPa
Dampfdruck	< 7 hPa bei 25 °C
Wasserlöslichkeit	gering löslich



4.4.14 Einflusses der phys.-chem. Eigenschaften auf die Rückstandsbildung

Es ist oft schwierig, das Potential für eine Rückstandsbildung auf Erntegütern aufgrund der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Stoffe vorherzusagen. Für verschiedene Beistoffe oder Beistoffgruppen (z.B. die Polymere), sind zudem die Angaben zu den physikalisch-chemischen Eigenschaften nicht ohne weiteres verfügbar.

Dennoch kann angenommen werden, dass Stoffeigenschaften wie Flüchtigkeit und Wasserlöslichkeit die Rückstandsbildung beeinflussen. So dürften sich etwa Lösungsmittel mit tiefem Siedepunkt eher schnell verflüchtigen (z.B. Dimethylsulfoxid, Isobutanol, 1-Methoxy-2-Propanol, Cyclohexanon, Dipropylenglycolmethylether…), während Lösungsmittel mit höherem Siedepunkt (Solvent Naphtha, N,N-Dimethyldecanamid) länger auf der Oberfläche des Erntegutes bleiben dürften. Lösungsmittel mit geringer Wasserlöslichkeit werden durch Niederschlag nicht so stark beeinflusst wie andere Beistoffe. Die beiden Beistoffe Ethylenglycol und Propylenglycol (Frostschutzmittel), viele ethoxylierte Tenside und Ligninsulfonat sind gut wasserlöslich jedoch nicht flüchtig. Ihr Verbleib auf dem Erntegut dürfte stark von der Witterung (Regen) abhängen.

Als Spezialfall kann Biphenyl betrachtete werden. Es ist bekannt, dass in Einzelfällen Rückstände von Biphenyl auf Erntegütern gemessen werden konnten. Biphenyl war früher als Pestizid-Wirkstoff zugelassen und wird deshalb in Untersuchungen zu PSM-Wirkstoffrückständen oftmals miterfasst. Obwohl als Wirkstoff nicht mehr zugelassen, wurden geringe Konzentrationen von Biphenyl in Petersilie (0.01 bis 0.12 mg/kg) und weiteren Küchenkräutern festgestellt [3, 4]. Es wurde die Hypothese aufgestellt, dass Biphenyl über die Luft auf die Erntegüter gelangt. Biphenyl ist aber auch eine Beistoff-Komponente von Solvent Naphtha, das bei verschiedenen Pflanzenschutzmittel-Produkten vom Formulierungstyp Emulsionskonzentrat EC als Lösungsmittel Verwendung findet. Dies könnte ebenfalls eine mögliche Quelle sein. Bisher wurde jedoch die Bedeutung von Pflanzenschutzmitteln für Biphenylrückstände nicht untersucht.

4.5 Beistoffe, die in den meisten Produkten vorkommen

Die Zusammenstellung zeigt, dass einzig der Schaumhemmer Polydimethylsiloxan in fast allen Pflanzenschutzmitteln, aus denen eine Spritzbrühe hergestellt wird, vorkommt. Die Menge an Schaumhemmer in den einzelnen Produkten ist jedoch sehr klein. In der Tabelle 7 ist zu sehen, dass Polydimethylsiloxan trotz der häufigen Verwendung mengenmässig eine untergeordnete Rolle spielt. Der Anteil liegt bei etwa 0.1 % Polydimethylsiloxan in den Pflanzenschutzmitteln, die bei der Auswertung berücksichtigt wurden.

Alle anderen Beistoffe oder Beistoffkomponenten werden nur in einem oder einigen wenigen spezifischen Formulierungstypen verwendet.

[3] EFSA, 2010. Modification of the existing MRLs for biphenyl in various commodities. EFSA Journal 8(10), 1855.
[4] FIBL Forschungsinstitut für biologischen Landbau 2017, Bericht, Rückstände von Biphenyl bei Kräutern – Literaturstudie zu Vorkommen, Ursachen und Vermeidung, B. Speiser, R. Bickel, www.fibl.org/fileadmin/documents/de/schweiz/forschung/Biphenyl-2017-01-20.pdf

5 Fazit und Schlussfolgerung

Durch die Auswertung von 50 PSM-Produkten auf der Basis der genauen Zusammensetzung der Formulierungen konnten die Verkaufsmengen der einzelnen Beistoffe für die Schweiz abgeschätzt werden. Es zeigte sich, dass bei den in die Auswertung einbezogenen Formulierungstypen fast die Hälfte des Pflanzenschutzmittels aus Wirkstoff besteht und weitere 30 % Wasser sind. Die Summe der Beistoffe macht somit im Durchschnitt etwas mehr als 20 % der Formulierungen aus. Die Beistoffmengen sind je nach Formulierungstyp des Pflanzenschutzmittels jedoch sehr unterschiedlich. Die Emulsionskonzentrate haben den grössten Anteil an Beistoffen, weil sie grosse Mengen Lösungsmittel und Emulgatoren enthalten, jedoch einen unterdurchschnittlichen Wirkstoffgehalt aufweisen.
In der Vorstudie konnten für die Pflanzenschutzmittel in der Schweiz die vielen Beistoffe gruppiert und identifiziert werden. Zudem konnten auf Basis der zur Verfügung stehenden Verkaufszahlen für PSM-Produkte die Mengen der verkauften Beistoffe für das Jahr 2015 abgeschätzt und eine Rangliste erstellt werden. Die fünf wichtigsten Formulierungstypen wurden separat ausgewertet. Damit wurde eine gute Grundlage geschaffen, um Beistoffe und Pflanzenschutzmittelprodukte für weitere Untersuchungen gezielt auszuwählen.

6 Anhang

6.1 Vorgehen

Als Basis für die Auswertung wurden Verkaufszahlen von Pflanzenschutzmitteln im Jahr 2015 und die Datenbank der zugelassenen Pflanzschutzmittel des BLW (GIAPP), sowie die Zusammensetzung von ausgewählten PSM-Produkten verwendet. Die Verkaufszahlen von Pflanzenschutzmitteln müssen dem BLW von den Firmen jährlich zur Verfügung gestellt werden. Als dieses Projekt gestartet wurde, hatten die Behörden keine neueren Verkaufszahlen.

Verkaufsmenge nach Vertriebskanal
Zuerst wurden die Verkaufszahlen nach den Kanälen Originalbewilligung, Verkaufserlaubnis und Parallelimport ausgewertet und deren Anteil an der verkauften Gesamtmenge berechnet.

Zugelassene PSM-Produkte im Jahr 2017
Um beurteilen zu können, ob die Situation im Jahr 2017 (Projektbearbeitung) vergleichbar war mit dem Jahr 2015 (verfügbare Verkaufszahlen) wurden alle im September 2017 in der Schweiz bewilligten Produkte selektiert. Anschliessend wurden Produkte vom Typ lebenden Organismen, Mikroorganismen, Pilze, Larven, Eier, Myzel, Pheromone, Gas, Insektizid-Netze nicht weiter berücksichtigt (gelöscht), da diese in der Regel keine Beistoffe enthalten.
Die PSM-Produkte wurden dann nach Formulierungstyp sortiert und ausgewertet um die Abb. 1 erstellen zu können (Anzahl zugelassene Produkte pro Formulierungstyp).

PSM-Produkte im Handel im Jahr 2015
Aus der GIAPP Datenbank wurden die zugelassenen Produkte im Jahr 2015 selektiert. Die Selektion der Zulassungen von 2015 wurde mit den Verkaufszahlen von 2015 ergänzt. Dadurch konnten den einzelnen Produkten sowohl die Verkaufsmenge als auch der Formulierungstyp, die Sachbezeichnung und die Wirkstoffe und deren Konzentrationen zugeordnet werden. Dann wurden die Verkaufszahlen von Produkten mit Verkaufserlaubnis dem Originalprodukt zugewiesen.
Anschliessend wurden Produkte vom Typ lebenden Organismen, Mikroorganismen, Pilze, Larven, Eier, Myzel, Pheromone, Gas, Insektizid-Netze nicht weiter berücksichtigt (gelöscht), da diese in der Regel keine Beistoffe enthalten.
Produkte aus dem Parallelimport wurden ebenfalls nicht berücksichtigt, da die enthaltenen Beistoffe nicht bekannt sind.
Die PSM-Produkte wurden nach Formulierungstyp sortiert und ausgewertet um die Abb. 2 erstellen zu können (Anzahl Produkte im Handel pro Formulierungstyp).

Verkaufsmengen im Jahr 2015
Aus der oben erhaltenen Tabelle wurde zudem die Verkaufsmenge pro Formulierungstyp ermittelt und in Abbildung 3 dargestellt.

Beistoffmengen pro Formulierungstyp
Für die weitere Auswertung der Beistoffmengen wurden nur Pflanzenschutzmittel der Formulierungstypen Wasserlösliches Konzentrat (SL), Suspensionskonzentrat (SC), Wasserdispergierbares Granulat (WG), Wasserdispergierbares Pulver (WP) und Emulsionskonzentrat (EC) berücksichtigt. Dies sind die häufigsten und für die Fragestellung wichtigsten Formulierungstypen. In der Summe decken diese Formulierungstypen den weitaus grössten Teil der verkauften Produkte ab (vgl. Kapitel 4).

Zusatzbemerkung: Von den Emulsionskonzentraten (EC) sind total 800 Tonnen PSM-Produkte auf dem Markt. Davon wurden jedoch 300 Tonnen PSM-Produkte mit Wirkstoffen „Ölen“, „Fetten“, „Fettsäuremethylester“ für die weiteren Auswertungen nicht berücksichtigt. Diese Produkte haben nur einen sehr geringen Anteil an Beistoffen, weil der Wirkstoff-Gehalt nahe bei 100 % liegt. Sie wurden deshalb als eine spezielle Gruppe von Emulsionskonzentraten betrachtet.

Für jeden der fünf ausgewählten Formulierungstypen wurden ca. 10 Produkte, die in grösserer Menge verkauft wurden und die zugelassene Anwendungen im Obst-, Beeren oder Gemüsebau hatten, ausgewählt. Für die allfällige Rückstandsbildung sind Anwendungen bei diesen Kulturen von grosser Bedeutung, da der Einsatz noch bis kurz vor der Ernte erfolgen und die Wartefrist kurz sein kann. Zudem ist es entscheidend, dass die essbaren Pflanzenteile direkt behandelt werden. Weiter sind die erwarteten Rückstände höher bei kurzen Wartefristen (Zeit zwischen der letzten Behandlung und der Ernte). Aufgrund dieser Kriterien wurden für die weiteren Auswertungen diejenigen Produkte ausgewählt, welche potentiell zu Beistoff-Rückständen führen könnten (Expert Judgement). Mehrheitlich handelt es sich dabei um Fungizide und Insektizide und nur vereinzelt um Herbizide. Die ausgewählten Produkte decken einen signifikanten Anteil der verkauften Mengen (je Formulierungstyp) ab (vgl. Kapitel 4).

Für jedes der ausgewählten Produkte wurde die Zusammensetzung den vertraulichen Dokumenten entnommen, die im Rahmen der Zulassung von Pflanzenschutzmitteln in der Schweiz durch die Pflanzenschutzchemie begutachtet werden. Diese enthält die exakten prozentualen Angaben zu jedem Beistoff in der Formulierung. Die verschiedenen Beistoffe der Produkte wurden zu Gruppen zusammengefasst, wenn sie sich (chemisch) ähnlich sind. Grundlage für die Bildung von Gruppen war eine identische CAS-Nummer oder eine Experten-Einschätzung. Dieser Schritt war essentiell um eine bessere Übersicht zu erhalten. Wie der Tabelle 7 zu entnehmen ist, blieben immer noch ca. 90 verschiedene Beistoffe/Beistoffgruppen übrig.

Für jedes der selektierten Produkte konnte mit den Verkaufszahlen und dem Beistoff-Anteil gemäss Zusammensetzung die Menge Beistoff in Tonnen berechnet werden.

Hochrechnung, Extrapolation
Zusätzlich wurde dann auch noch auf die gesamte Menge von jedem Beistoff für den jeweiligen Formulierungstyp extrapoliert (Hochrechnung). Dabei wurde mit der Verkaufsmenge der selektierten Produkte und der gesamten Verkaufsmenge des Formulierungstyps hochgerechnet.

Beispiel: Hochrechnungs-Faktor für Wasserdispergierbare Granulate WG:
$Faktor_{WG}$ = Verkaufsmenge aller WG-Produkte / Verkaufsmenge der selektierten WG-Produkte
$Faktor_{WG} = 2.5$
Das heisst, die ausgewählten WG-Produkte, decken 40% der insgesamt verkauften Menge ab.

In den Tabellen 2 bis 6 sind für jeden der fünf ausgewählten Formulierungstypen die berechneten und die extrapolierten Beistoffmengen angegeben.

Kombination der extrapolierten Beistoffmengen
Zuletzt konnten die hochgerechneten Beistoffmengen der fünf untersuchten Formulierungstypen in einer Tabelle (Tab. 7) kombiniert und nach Menge sortiert werden.

Durchschnittliche Zusammensetzung
Für die in Kapitel 4.2 dargestellte Übersicht der durchschnittlichen Zusammensetzung der Formulierungstypen, wurden die Beistoff-Mengen der Tabellen 2 bis 6 verwendet und nach den wichtigsten Funktionen sortiert und summiert. Es wurden die Stoffgruppen Wirkstoff, Wasser, Tensid (Netzmittel, Dispergiermittel, Emulgator), Frostschutzmittel und Trägerstoff quantitativ ausgewertet. Die Funktion der weiteren Stoffgruppen, die im jeweiligen Typ nur in geringen Mengen vorkommen, wurde ohne quantitative Angabe aufgeführt.

Phys.-chem. Eigenschaften
Physikalisch-chemische Eigenschaften einzelner Beistoffe wurden den Sicherheitsdatenblätter (Abschnitt 9) entnommen, die im Zulassungsverfahren eingereicht worden waren, oder von anderen Sicherheitsdatenblättern, die im Internet frei verfügbar sind.

6.2 Abkürzungen und Erläuterungen

AL	Formulierungstyp Flüssigkeit zur unverdünnten Anwendung
BLW	Bundesamt für Landwirtschaft
CAS-Nr.	Chemical Abstract Service Nummer
EC	Formulierungstyp Emulsionskonzentrat (emulsifiable concentrate)
LSM	Lösungsmittel
PSM	Pflanzenschutzmittel
PSM-Produkt	Ein Pflanzenschutzmittel-Produkt besteht auf einem bis mehreren Wirkstoffen, eventuell einem Synergisten oder einem Safener und aus Beistoffen.
PSMV	Pflanzenschutzmittel-Verordnung
RB	Formulierungstyp Fertigköder
SC	Formulierungstyp Suspensionskonzentrat
SL	Formulierungstyp Wasserlösliches Konzentrat
Verkaufserlaubnis	Ein bewilligtes Pflanzenschutzmittel kann mit einer Verkaufserlaubnis unter dem Namen der Inhaberin der Verkaufserlaubnis und unter einem anderen Handelsnamen als demjenigen des bewilligten Pflanzenschutzmittels in Verkehr gebracht werden. Die Verkaufserlaubnis gilt nur für die in der Bewilligung aufgeführten Anwendungen. Die Verkaufserlaubnis wird erteilt, wenn sich die Bewilligungsinhaberin damit einverstanden erklärt hat. Die Zusammensetzung des Produktes mit Verkaufserlaubnis ist identisch mit derjenigen der Originalbewilligung.
Wasser	Wasser ist in einen PSM-Produkt per Definition ebenfalls ein Beistoff. In dieser Vorstudie wurde Wasser jedoch separat aufgeführt und nicht zu den Beistoffen gezählt.
WG	Formulierungstyp Wasserdispergierbares Granulat
WP	Formulierungstyp Wasserdispergierbares Pulver