



Bundesamt für  
Verbraucherschutz und  
Lebensmittelsicherheit

# Untersuchung von Pflanzenschutzmittelproben

Jahresbericht 2011



**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](http://www.bvl.bund.de)

**Juli 2012**

# Untersuchung von Pflanzenschutzmittelproben

## Jahresbericht 2011

Im Labor für Formulierungschemie des Referats 206 „Produktchemie und Analytik“ wurden im Jahr 2011 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 Identität für Parallelimporte von Pflanzenschutzmitteln im Bescheinigungsverfahren gemäß 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 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 2011 festgelegt, dass stichprobenartig die Zusammensetzung von Pflanzenschutzmitteln im Handel untersucht wird, die den Wirkstoff Tebuconazol oder Metamitron enthalten.

Es sollten dabei sowohl zugelassene Originalmittel als auch parallel gehandelte Pflanzenschutzmittel überprüft werden. Für diese Kontrollen wurden Pflanzenschutzmittelpackungen im Groß- und Einzelhandel entnommen und zur Untersuchung an das Labor für Formulierungschemie des BVL gesandt. Die Planproben wurden auf die folgenden Prüfparameter untersucht:

- Wirkstoffgehalt
- Gehalt von Frostschutzmitteln, sofern diese bei der Zulassung vorgesehen waren
- bei flüssigen Formulierungen: Dichte als aussagekräftiges Identitätskriterium, Oberflächenspannung und Emulsionsstabilität

Von den insgesamt 109 untersuchten Planproben stammten 18 Proben aus dem Parallelhandel (16,5 %). Im Jahr 2011 betrug der Anteil des Parallelhandels am Inlandsabsatz 9 %.

### **Ergebnis der Untersuchung der Planproben**

Bei den 84 untersuchten Planproben tebuconazolhaltiger Pflanzenschutzmitteln wurden keine Mängel festgestellt. Bei 3 der 25 analysierten Pflanzenschutzmittel mit dem Wirkstoff Metamitron lag der ermittelte Wirkstoffgehalt außerhalb des FAO-Streubereichs. Der Gehalt war in diesen Fällen geringer als bei der Zulassung festgelegt. Die anderen Parameter wiesen keine unzulässigen Abweichungen auf.

Da bei insgesamt 3 der 109 untersuchten Planproben Abweichungen festgestellt wurden, beträgt die Mängelquote 2,8 % (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, 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 2011 wurden insgesamt 88 Verdachtsproben 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 oder Schaumbeständigkeit untersucht. In seltenen Fällen wurde als Screening-Verfahren ein GC/MS-, LC/MS- oder HPLC/UV-Chromatogramm der Probe aufgenommen und dieses mit dem einer Referenzprobe verglichen.

Erstmals wurde 2011 die Untersuchung zweier Verdachtsproben an ein anderes Labor vergeben, da das Labor für Formulierungschemie nicht über die notwendigen Gerätschaften zur Untersuchung der Wirkstoffgehalte verfügt.

## Ergebnis der Untersuchungen der Verdachtsproben

Von den 88 untersuchten Pflanzenschutzmittelgebinden wiesen 22 Gebinde Mängel auf..

Es wurden 8 Proben zugelassener Pflanzenschutzmittel aufgrund eines Verdachtes auf fehlerhafte Zusammensetzung entnommen. Bei 7 dieser Proben konnten keine Abweichungen gegenüber den bei der Zulassung festgelegten Bedingungen festgestellt werden, während ein Mittel aufgrund seines niedrigen Wirkstoffgehalts als nicht verkehrsfähig eingestuft wurde

59 Verdachtsproben betrafen importierte Mittel, bei denen der Verdacht bestand, dass der Vertrieb nicht auf legale Weise erfolgte. Bei 43 dieser Proben stimmten die untersuchten Parameter mit denen des Referenzprodukts überein bzw. eine Abweichung konnte nicht eindeutig nachgewiesen werden. Bei 16 Proben wurden Abweichungen festgestellt. Dabei war bei einer Probe die Zulassung des Referenzmittels abgelaufen und das Mittel daher nicht verkehrsfähig.. Bei zwei weiteren Proben war eine Homogenisierung nicht möglich, so dass keine weiteren Untersuchungen durchgeführt werden konnten. Aufgrund ihrer Inhomogenität wurden die Pflanzenschutzmittel als nicht verkehrsfähig angesehen. Bei 13 Proben wurden unzulässige Abweichungen bezüglich der Gehalte an Wirkstoffen oder an Beistoffen festgestellt.

Im Jahr 2011 wurde ein erheblicher Anteil an Proben von Pflanzenschutzmitteln eingesandt, bei denen ein Verdacht auf unzulässige Verunreinigung mit einem weiteren Wirkstoff bestand. Bei 4 von insgesamt 19 solcher Verdachtsproben gab es aufgrund von Analysen von Sprühflüssigkeiten den Verdacht, dass die Mittel mit Dimethomorph verunreinigt waren. Zwar konnte in allen 4 Proben tatsächlich Dimethomorph nachgewiesen werden, jedoch lagen die Konzentrationen unter 0,1 %, so dass die entsprechenden Pflanzenschutzmittel als verkehrsfähig beurteilt wurden.

Weitere 14 Proben wurden Ende des Jahres eingeschickt, da aufgrund von Überschreitungen der Höchstgehalte 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 4 dieser Proben wurde Captan in relevanten Gehalten oberhalb von 0,1 % nachgewiesen, wodurch die Produkte als nicht verkehrsfähig angesehen wurden. Die Ursachenklärung ist noch nicht abgeschlossen und im Jahr 2012 werden weitere Proben zu diesem Themenkomplex untersucht .

Bei zwei Pflanzenschutzmitteln, die weder mit einer Zulassungs- noch mit einer PI-Nummer gekennzeichnet waren, wurden Wirkstoffgehalte und physikalische, chemische und technische Parameter untersucht. Bei einer Probe wurden unzulässige Abweichungen beim Wirkstoffgehalt, der auf der Verpackung angegeben war, festgestellt. Bei der anderen Probe konnten keine Abweichungen gegenüber dem vermuteten Referenzmittel festgestellt werden.

## Tabellarische Übersicht der Analysen und Ergebnisse

In Tabelle 1 ist dargestellt welcher Anteil die Planproben und welchen die Verdachtsproben an den insgesamt 197 kontrollierten Pflanzenschutzmittelgebunden hatten. Des Weiteren wird eine Unterteilung in zugelassene und parallel gehandelte Mittel vorgenommen sowie die Verdachtsproben nach Art des Verdachtes aufgegliedert.

Tabelle 2 gibt einen Überblick über durchgeführte Analysen und beanstandete Parameter.

**Tabelle 1:** Prüfung auf Produktqualität im Jahr 2011 – Übersicht der Proben mit Mängeln in der Zusammensetzung und Beschaffenheit

	Kontrollen (Anzahl)	Mängel (Anzahl, prozentual)
Anzahl kontrollierter Pflanzenschutzmittel, Summe	197	25 (12,7%)
davon systematische Kontrollen (Planproben)	109	3 (2,8 %)
- davon zugelassene Mittel	91	1 (1,1 %)
- davon Parallelimporte	18	2 (11,1 %)
davon Anlasskontrollen (Verdachtsproben)	88	22 (25,0 %)
- davon aufgrund von Schäden	0	– (–)
- davon Verdacht auf fehlerhafte Zusammensetzung zugelassener Mittel	8	1 (12,5 %)
- davon Verdacht illegaler Importe	59	16 (27,1 %)
- davon Verdacht auf Verunreinigung mit unzulässigen Substanzen	19	4 (21,1 %)
- davon Sonstige	2	2 (100 %)

**Tabelle 2:** Durchgeführte Analysen und festgestellte Abweichungen von den Zulassungsdaten bei Proben aus dem Pflanzenschutz-Kontrollprogramm im Jahr 2011

Analysenparameter	Planproben Tebuconazol und Metamitron		Verdachtsproben	
	Analysen	Mängel	Analysen	Mängel
Art des Wirkstoffs	109	0	81	0
Gehalt des Wirkstoffs	109	3	81	11
Verunreinigungen	0	0	23	4
Beistoffe	18	0	27	7
vergleichende Chromatographie / Screening <sup>1</sup>	0	0	11	0
phys., chem., techn. Eigenschaften	289	0	287	39
insgesamt	416 <sup>2</sup>	3	429 <sup>2</sup>	61

<sup>1</sup> GC/MS, HPLC/UV- und LC/MS-Untersuchungen

<sup>2</sup> 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 Wiederezulassung 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 2011 gingen 63 Proben zum Zulassungsverfahren nach § 15 PflSchG ein, davon konnten 39 Proben bis zum Jahresende untersucht werden. Außerdem wurden 24 Proben von Anträgen aus dem Jahr 2010 bearbeitet. Insgesamt wurden 1.115 Analysen durchgeführt.

Die Eigenschaften wurden im Jahr 2011 für 71 Anträge im Rahmen des Zulassungsverfahrens bewertet.

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 (CIPAC MT 39.3) durchgeführt und anschließend die physikalischen, chemischen und technischen Parameter bestimmt. Von den bewerteten 71 Proben handelte es sich in 7 Fällen um Beizmittel. Hier wurde auch das Beizverhalten (Hafffestigkeit CIPAC MT 194, Verteilung über dem Saatgut CIPAC MT 175) untersucht.

Bei 59 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 12 Proben (17 %) gefunden. In diesen Fällen wurden von den Antragstellern Stellungnahmen angefordert.

Während bei 6 Proben die Abweichungen noch zu einer insgesamt positiven Beurteilung führten, ist bei einem Mittel noch nicht abschließend über die Bewertung entschieden. In 5 Fällen führten die Resultate (Suspendierbarkeit, Dispersionsstabilität, Schaumvolumen, Benetzbarkeit, Abrieb) zu einer negativen Bewertung. In drei Fällen wurden die FAO-Spezifikationen nicht erfüllt.

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 11 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 konnten bis zum 13. Juni 2011 beim BVL die Ausstellung einer Verkehrsfähigkeitsbescheinigung nach § 16c PflSchG beantragen, seit dem 14. Juni 2011 wird nur noch eine Genehmigung für den Parallelhandel erteilt. Die jetzigen Parallelhändler



berechtigt die Genehmigung, identische Pflanzenschutzmittel aus EU-Mitgliedstaaten in Deutschland zu vermarkten. Im Jahre 2011 wurden 539 Bescheinigungen/Genehmigungen 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
- 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 Verkehrsfähigkeitsbescheinigung ausgestellt werden. In dem anderen Fall musste die Bescheinigung verweigert werden, da sich der Verdacht der Nichtidentität durch die Analyse bestätigt hatte.

#### **4 Ringversuche**

Das Labor für Formulierungsschemie nahm an zwei internationalen und drei nationalen Ringversuchen zur Methodenentwicklung teil. Untersucht wurden die Wirkstoffe Chlofenapyr (4 Proben) und Flutriafol (6 Proben) sowie die Lösungsstabilität von Tabletten (3 Proben), der Zerfall von Tabletten (3 Proben) und die Schaumbeständigkeit (4 Proben) bestimmt. Weiterhin wurden drei externe Laborvergleichsuntersuchungen durchgeführt, die Flammpunkt, Emulsionsstabilität und Oberflächenspannung als Untersuchungsparameter zum Gegenstand hatten (insgesamt 10 Proben). Bei einer internen Laborvergleichsuntersuchung wurde der Einsatz der LC/MS für den Wirkstoff Tebuconazol an 13 Proben überprüft.

Zur Kontrolle der eigenen Leistungsfähigkeit nahm das Labor an einem Ringversuch 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 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 an Wirkstoff und auf 5 physikalische, chemische und technische Eigenschaften untersucht wurde. Die Ergebnisse wurden Seitens FASFC noch nicht zur Verfügung gestellt.

## Zusammenfassung

In Tabelle 3 ist aufgeschlüsselt, wie sich die Untersuchungen der im Jahre 2011 kontrollierten Pflanzenschutzmittelgebinde auf die unterschiedlichen Fragestellungen verteilen. Außerdem ist die Mängelquote angegeben.

**Tabelle 3:** Untersuchung von Pflanzenschutzmittelproben durch das BVL, Referat 206 im Jahre 2011

Fragestellung	Probenzahl	Mängel (probenbezogen)	Analysen
Planproben (Pflanzenschutz- Kontrollprogramm)	109	3	416
Verdachtsproben (Pflanzenschutz- Kontrollprogramm)	88	22	287
Zulassungsverfahren für Pflanzenschutzmittel (§ 15 PflSchG)	63	4	1.115
Parallelimportverfahren (§ 16c PflSchG)	2	0	6
Ringversuche	48	nicht relevant	115
<b>Insgesamt</b>	<b>310</b>	<b>29</b>	<b>1.939</b>