



---

Datum 30.05.2013

Für ergänzende Auskünfte: Bruno Patrian, Agroscope,  
Postfach, 8820 Wädenswil  
Tel: 044 783 63 86

---

# Pflanzenschutzmittel-Kampagne 2012

## Zusammenfassung:

An der Pflanzenschutzmittelkampagne 2012, bei der gezielt Produkte mit den insektiziden Wirkstoffen Dimethoat, Chlorpyrifos und Chlorpyrifos-methyl und dem herbiziden Wirkstoff Metamitron geprüft wurden, beteiligten sich die 6 Kantone BE, VD, AG, SG, SO und ZH. Insgesamt wurden 22 Proben erhoben und untersucht. Die Beanstandungsrate lag bei den physikalisch-chemischen Eigenschaften bei 18 % (4 Proben), wobei es sich nur um kleinere Mängel handelte. Die Wirkstoffgehalte entsprachen erfreulicherweise, mit einer kleinen Ausnahme, bei allen untersuchten Proben der Zulassung. Bei den Wirkstoffen Chlorpyrifos und Dimethoat wurden auch die relevanten Verunreinigungen Sulfotep bzw. Omethoat und Isodimethoat überprüft. Diese waren bei allen 12 untersuchten Proben unter dem Höchstwert und entsprachen somit den Anforderungen. Bei einem Produkt fehlten auf der Etikette nahezu alle notwendigen Angaben.

## Résumé :

Six cantons (BE, VD, AG, SG, SO et ZH) ont participé à la campagne portant sur les produits phytosanitaires 2012 ciblée sur les substances actives suivantes : diméthoate, chlorpyrifos et chlorpyrifos-méthyl (insecticides) ainsi que métamitron (herbicide). Dans le cadre de ce travail, 22 échantillons ont été prélevés et analysés. Le taux de réclamation concernant les propriétés physico-chimiques s'élevait à 18 % (4 échantillons), mais les irrégularités constatées sont minimales. Quant à la teneur en substance active, elle correspondait dans tous les cas, sauf un, à celle figurant dans l'autorisation. Dans les douze produits contenant du diméthoate et du chlorpyrifos qui ont fait l'objet d'une analyse visant à détecter la présence d'impuretés, les valeurs relatives au sulfotep, à l'ométhoate et à l'isodiméthoate n'excédaient pas les limites légales. L'étiquetage d'un produit n'était pas conforme : il ne comprenait pratiquement aucune des informations devant y figurer.

## Sintesi:

Alla campagna sui prodotti fitosanitari del 2012, durante la quale sono stati controllati in modo mirato prodotti contenenti come sostanza attiva gli insetticidi dimetoato, clorpirifos e clorpirifos-metile e l'erbicida metamitron, hanno partecipato sei Cantoni: BE, VD, AG, SG, SO e ZH. In totale sono stati raccolti ed esaminati 22 campioni. Per le proprietà fisico-chimiche, la quota di contestazioni è stata del 18 per cento (4 campioni), dovuta unicamente a problemi minori. A parte una piccola eccezione, il contenuto di sostanza attiva corrispondeva all'omologazione per tutti i campioni esaminati. Per le

sostanze attive clorpirifos e dimetoato sono state controllate anche le relative impurità sulfotep od ometoato e isodimetoato. In tutti i 12 campioni esaminati, tali sostanze sono risultate inferiori al valore massimo, e quindi corrispondenti ai requisiti. Sull'etichetta di un prodotto mancavano quasi tutte le indicazioni necessarie.

## Summary:

The six cantons BE, VD, AG, SG, SO and ZH took part in the 2012 pesticides campaign, at which specifically products with the insecticidal active substances dimethoate, chlorpyrifos and chlorpyrifos-methyl, and the herbicidal active substance Metamitron were tested. A total of 22 samples were collected and analysed. The failure rate for physico-chemical properties was 18% (4 samples), and only minor deficiencies were detected. Happily, with one small exception, the active substance content of all analysed samples corresponded to permitted levels. The active substances chlorpyrifos and dimethoate were also tested for the relevant impurities sulfotep / omethoate and isodimethoate. These were below the maximum permitted value in all 12 samples tested and thus met the requirements. On one product, the label lacked almost all the necessary information.

## Ausgangslage /Problemstellung

In der durchgeführten Kampagne wurden zugelassene Pflanzenschutzmittel mit den Insektiziden Dimethoat, Chlorpyrifos und Chlorpyrifos-methyl aus der Gruppe der Phosphorsäureester auf ihre Zulassungskonformität überprüft.

Phosphorsäureester-Verbindungen sind schon lange im Einsatz aber trotzdem immer noch wichtige Insektizide (Wirksamkeit, Wirkmechanismus, Resistenzstrategien), welche als Soloformulierung oder in Mischung mit einem zweiten Insektizid gegen bissende und saugende Insekten angewendet werden.

Einige Wirkstoffe dieser Gruppe, wie zum Beispiel Parathion-methyl, sind in der Zwischenzeit in der Schweiz aus humantoxikologischen Gründen nicht mehr zugelassen. Gewisse Phosphorsäureester-Derivate sind auch als chemische Kampfstoffe bekannt (z.B. Kampfstoff VX), die sowohl beim Menschen als auch bei den Zielinsekten auf das Nervensystem wirken (Acetylcholinesterasehemmer).

In der im Jahre 2012 durchgeführten Kampagne wurden auch noch Pflanzenschutzmittel mit dem Wirkstoff Metamitron auf ihre Zulassungskonformität überprüft.

Das Herbizid Metamitron gehört zu den „Top Ten“ der mengenmässig meistverkauften Pestizide in der Schweiz. Der Wirkstoff wird als Soloprodukt oder in Mischung mit den Herbiziden Phenmedipham, Desmedipham, Ethofumesate oder Chloridazon verkauft. Metamitron wird im Feldbau gegen Ungräser und Unkräuter eingesetzt.

# Gesetzliche Regelungen

- Chemikaliengesetz (ChemG)
- Chemikalienverordnung (ChemV)
- Pflanzenschutzmittelverordnung (PSMV)

## Konzept, Zielsetzung und Durchführung der Kampagne

Die Kampagne war eine Zusammenarbeit der kantonalen Behörden, der Zulassungsstelle für PSM (Bundesamt für Landwirtschaft, BLW) und der Agroscope Changins-Wädenswil ACW (Forschungsgruppe Pflanzenschutzchemie), welche für die Beurteilung der wertbestimmenden Eigenschaften von PSM im Zulassungsverfahren verantwortlich ist.

Ziel der Kampagne war es, eine Marktübersicht über die in der Schweiz zugelassenen Insektizide mit den Wirkstoffen Dimethoat, Chlorpyrifos und Chlorpyrifos-methyl zu erhalten und deren Marktkonformität zu überprüfen.

Zusätzlich wurden auch Produkte mit dem Herbizid Metamitron bei den Inverkehrbringern erhoben und untersucht.

Die Organisation der Kampagne erfolgte gemeinsam durch das BLW (B. Schmitter) und Agroscope ACW Changins-Wädenswil (B. Patrian, U. Schaller). Die Probenahme und die Kontrolle der Proben nach ChemG und ChemV wurde durch die zuständigen kantonalen Stellen durchgeführt. Diese sind ebenfalls für den Vollzug zuständig. Die analytischen Arbeiten wurden bei der ACW in der Forschungsgruppe Pflanzenschutzchemie durchgeführt.

## Analytik

Bei allen 22 Proben wurden die folgenden Parameter bestimmt:

- Wirkstoffgehalt
- ausgewählte physikalisch-chemische Parameter je nach Formulierungstyp (flüssig, fest etc.) gemäss den generischen oder spezifischen FAO/WHO-Spezifikationen.

Zusätzlich wurden bei den Proben mit dem Wirkstoff Dimethoat folgende Parameter bestimmt:

- die relevanten Verunreinigungen Omethoat und Isodimethoat
- die wertbestimmende Verunreinigung Wasser

Bei den Proben mit dem Wirkstoff Chlorpyrifos:

- die relevante Verunreinigung Sulfotep (O,O,O',O'-tetraethyl dithiopyrophosphate, CAS No. 3689-24-5)

## Teilnehmende

BLW, Agroscope ACW Changins-Wädenswil, Kanton BE, VD, AG, SG, SO und ZH

# Resultate

Anzahl Proben total: 22 (22 verschiedene Produkte), davon 7 mit dem Wirkstoff Dimethoat, 7 mit Chlorpyrifos, 1 mit Chlorpyrifos-methyl und 7 mit Metamitron

Importproben (Parallelimport): 0 Proben

Erhobene Proben je Kanton: BE 4, VD 3, AG 11, SG 2, SO 1, ZH 1

Tabelle 1: Gesamtübersicht über die Proben, die nicht den Anforderungen entsprachen und zu einer Beanstandung oder einer Aufforderung zu einer Stellungnahme führten.

	<b>i.O.</b>	<b>Beanstandet</b>	<b>Beanstandet [%]</b>
Wirkstoffgehalt	21	1	4.5
Relevante Verunreinigungen (Sulfotep, Omethoat, Isodimethoat)	14	0	0
Phys.- chem (Handhabbarkeit)	18	4	18
Etikette/Beipackzettel/Gebinde	21*	1*	4.5

\*nur ausgewählte Aspekte wurden beurteilt

Zu erwähnen ist, dass im Jahr 2012 die Etiketten/Beipackzettel durch Agroscope nicht mehr so detailliert beurteilt wurden, wie in früheren Jahren. Somit taucht nur noch ein Teil der Mängeln in der Statistik auf. In der Abb. 1 ist die Auswertung der Marktkontrolle 2012 graphisch dargestellt. Die auffälligen Proben wurden nach Bereich der Beanstandung gruppiert.

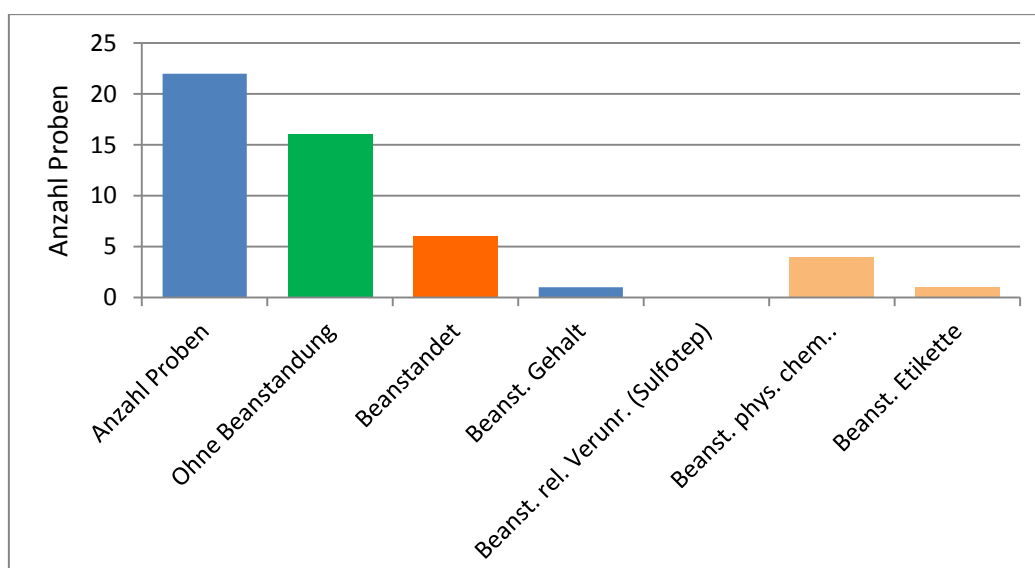


Abb. 1: Auswertung der Kampagne 2012: Anzahl guter und beanstandeter Proben, sowie Details für die Beanstandungen

**Chemisch physikalische Eigenschaften:** In dieser Kampagne wurden 18 % der PSM-Proben (4 Produkte) aufgrund ihrer mangelhaften physikalisch-chemischen Eigenschaften beanstandet bzw. die Inverkehrbringer zu einer Stellungnahme zum Befund aufgefordert (Abb. 2).

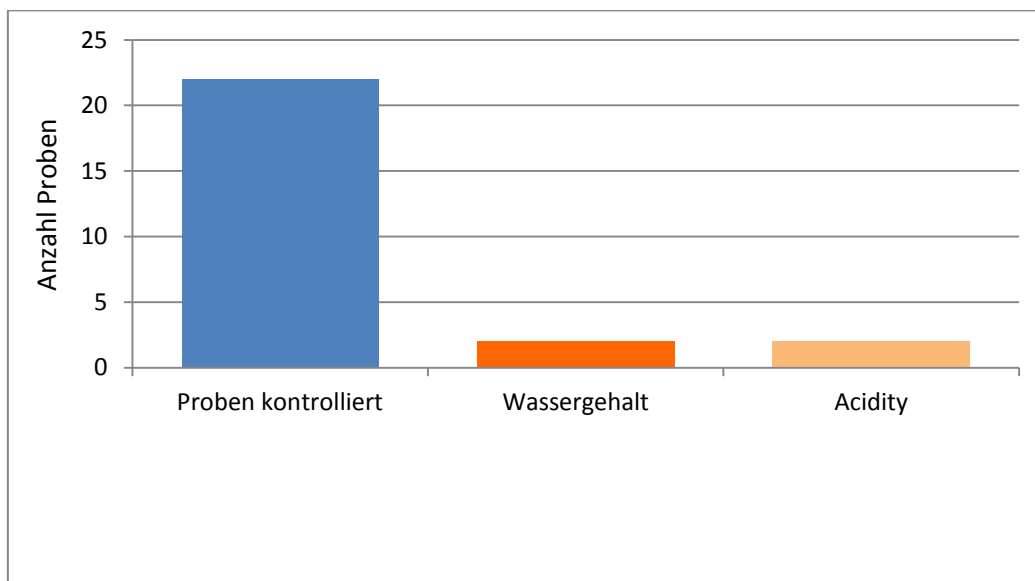


Abb. 2: Details der Abweichungen bei den physikalisch-chemischen Eigenschaften

## Besondere Beobachtungen

Der Wassergehalt von zwei Produkten mit dem Wirkstoff Dimethoat war erhöht. Gemäss FAO-Spezifikation liegt der maximale Wassergehalt bei 2 g/kg für Emulsionskonzentrate. Diese Grenze kann mit der recht tiefen Hydrolyse-Stabilität des Wirkstoffes Dimethoat ( $DT_{50}$  bei pH 5: 156 Tage; bei pH 7: 68 Tage; bei pH 9: 4.4 Tage) begründet werden. Dimethoat könnte sich bei erhöhten Wassergehalten zu schnell abbauen. Andererseits haben die Lagerstabilitätstests (54°C, 2 Wochen) gezeigt, dass der Wirkstoff in den kritischen Formulierungen genügend stabil war. Aus diesem Grund haben wir für diese Produkte eine Stellungnahme der Inverkehrbringer zu den erhöhten Wassergehalten verlangt.

Bei zwei Proben mit dem Wirkstoff Dimethoat war die „Acidity“ deutlich zu hoch (> 7 g/kg berechnet als Schwefelsäure, FAO-Spezifikation 2005). Es ist jedoch unklar, was dieser erhöhte Wert für einen Einfluss auf die Eigenschaften der Formulierung und ggf. Umwelt haben könnte. Auch hier haben wir von den Zulassungsinhabern eine entsprechende Stellungnahme angefordert. Zu erwähnen ist hier zudem, dass in der Zwischenzeit eine überarbeitete FAO-Spezifikation zu Dimethoat publiziert wurde, bei welcher die Acidity bei Emulsionskonzentraten nicht mehr spezifiziert wird.

In der Vergangenheit hatten wir während den Marktkontrollen weder beim Wassergehalt noch bei der Acidity erhöhte Werte feststellen müssen. Deshalb sind die Befunde bei diesen Formulierungen relevant und es wurden sinnvolle Prüfparameter ausgewählt, um die Qualität der Pflanzenschutzmittel zu prüfen.

## Folgerungen und Erkenntnisse

- Bezüglich des Wirkstoffgehaltes war die Beanstandungsrate mit 4.5 % (1 Probe) erfreulich tief und liegt unter dem Erfahrungswert in Westeuropa (ca. 10 %).
- Relevante Verunreinigungen: Bei diesem toxikologisch sehr wichtigen Kriterium gab es erfreuliche Resultate. Bei keinem der geprüften Produkte wurden die Verunreinigungen in Konzentrationen nachgewiesen, die über den von der FAO festgelegten Limiten lagen.
- Bei den physikalisch-chemischen respektive wertbestimmenden Eigenschaften lag der Beanstandungsgrad in einem akzeptablen Bereich, vor allem im internationalen Vergleich. Interessant werden hier die Stellungnahmen der Firmen zu den erhöhten Werten beim Wassergehalt und der Acidität und allfällig eingeleitete Korrekturmaßnahmen sein.
- Die Etiketten/Beipackzettel wurden nicht mehr so detailliert auf ihre agronomische Konformität überprüft wie früher. Gleichwohl musste bei einem Produkt die Etikette wegen gravierender Mängel beanstandet werden. Deshalb besteht in diesem Bereich weiterhin Handlungsbedarf.
- Aus den oben dargelegten Ergebnissen der Marktkontrolle 2012 schliessen wir, dass weiterhin regelmässige PSM-Kampagnen durchgeführt werden sollten, um die Beanstandungsquote und –gründe zu kennen und erstere, wenn möglich, noch weiter zu senken.
- Bemerkenswert ist, dass der Wirkstoffgehalt ziemlich gut eingehalten wurde, während bei den physikalisch-chemischen Eigenschaften vermehrt Probleme und Auffälligkeiten aufgetreten sind.

## Literatur

1. CIPAC, Collaborative International Pesticides Analytical Council, Harpenden UK 1988, Handbook D, Metamitron, 124 ff
2. CIPAC, Collaborative International Pesticides Analytical Council, Harpenden UK 1985, Handbook 1C, Chlorpyrifos, 2028 ff
2. CIPAC, Collaborative International Pesticides Analytical Council, Harpenden UK 1998, Handbook H, Dimethoate, 153 ff.
3. CIPAC, Collaborative International Pesticides Analytical Council, Harpenden UK 1995, Handbook F, diverse phys.- chem. Methoden.
4. FAO/WHO, 2010, Manual on Development and Use of FAO and WHO Specification for Pesticides. November 2010 – second revision of the First Edition, Prepared by the FAO/WHO Joint Meeting on Pesticide Specifications (JMPS). Zugang: <http://www.fao.org/agriculture/crops/core-themes/theme/pests/jmps/manual/en/> [13.04.2013]
5. FAO-Specification, Dimethoat (2012). Zugang: [http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests\\_Pesticides/Specs/Dimethoate2012\\_2.pdf](http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/Specs/Dimethoate2012_2.pdf) [13.04.2013]
6. FAO-Specification, Chlorpyrifos (2008): Zugang: [http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests\\_Pesticides/Specs/chlorpyrifos08.pdf](http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/Specs/chlorpyrifos08.pdf) [13.04.2013]
7. FAO-Specification, Metamitron (1994): Zugang: [http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests\\_Pesticides/Specs/Old\\_specs/mmit.pdf](http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/Specs/Old_specs/mmit.pdf) [13.04.2013]