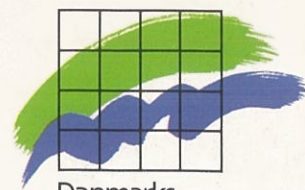


Miljøministeriet



Danmarks
Miljøundersøgelser

Analytisk-kemisk kontrol af kemi-
ske stoffer og produkter

Chlorholdige urenheder i bekæmpelses- middelstoffet dichlobenil

Faglig rapport fra DMU, nr. 26.

Danmarks Miljøundersøgelser - BIBLIOTEKET
Grenåvej 12, Kalø, DK-8410 Rønde



3506870355

Danmarks Miljøundersøgelser
Afd. for Flora- og Faunaøkologi
Kalø, Grenåvej 12, 8410 Rønde



Analytisk-kemisk kontrol af kemiske stoffer og produkter

Chlorholdige urenheder i bekæmpelses- middelstoffet dichlobenil

Faglig rapport fra DMU, nr. 26.
Benny Køppen
Afd. for Miljøkemi

Danmarks Miljøundersøgelser
Afd. for Flor- og Færingsbiologi
Faglig Rapport nr. 26

TITEL: Chlorholdige urenheder i bekæmpelsesmiddel-
stoffet dichlobenil.

UNDERTITEL: Analytisk-kemisk kontrol af kemiske stoffer
og produkter.

SERIETITEL,NR: Faglig rapport fra DMU, nr. 26

FORFATTER: Benny Køppen

BEDES CITERET: Køppen, Benny: Chlorholdige urenheder i be-
kæmpelsesmiddelstoffet dichlobenil. Analy-
tisk-kemisk kontrol af kemiske stoffer og
produkter.
Danmarks Miljøundersøgelser, 1991, 18 sider.
Faglig rapport fra DMU, nr.

TEKSTBEHANDLING: Benny Køppen

UDGIVELSEÅR OG
OPLAG: Maj 1991, 50 eks.

PAGINERING: 18 sider.

ISBN: 87-7772-031-8

ISSN: 0905-815X

EMNEORD: Dichlobenil, chlorbenzener, chlorerede ben-
zener, urenheder, bekæmpelsesmidler.

COPYRIGHT: Miljøministeriet
Danmarks Miljøundersøgelser
Gengivelse kun tilladt med tydelig kildeangi-
velse.

KØBES HOS: Danmarks Miljøundersøgelser, Afdeling for
Miljøkemi, Mørkhøj Bygade 24, bygn. H, 2860
Søborg.
Tlf.: 31 69 70 88

PRIS: 70 kr. (incl. moms og forsendelse).

Indholdsfortegnelse.

Datablad.....	2
1. Resume.....	5
2. Indledning.....	6
3. Prøver.....	7
4. Analysemetoder.....	8
5. Resultater og diskussion.....	9
6. Konklusion.....	11
7. Referencer.....	12
Bilag A.....	13
Danmarks Miljøundersøgelser.....	18

1. Resume.

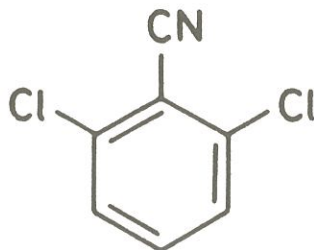
En række chlorerede benzenforbindelser er potentielle urenheder i stoffet dichlobenil, der anvendes som aktivstof i nogle bekæmpelsesmidler. Med henblik på at skaffe et grundlag for en vurdering i Miljøstyrelsen af, om indholdet af chlorholdige urenheder i dichlobenilholdige bekæmpelsesmidler eventuelt burde reguleres, er 6 prøver blevet undersøgt for indhold af chlorholdige benzenforbindelser. Prøverne bestod af 4 bekæmpelsesmidler udtaget på det danske marked og 2 prøver af tekniske kvaliteter af aktivstoffet dichlobenil.

Af de ialt 13 forskellige stoffer analysen omfattede kunne kun 4 (1,2,3-, 1,3,5-trichlorbenzen, 2-chlorbenzonitril og 2,6-dichlorbenzamid) påvises i de 6 prøver. Alle 4 stoffer kunne påvises i 5 af de 6 prøver. Indholdet fandtes at være i intervallet 0,01 - 0,1 % relativt til indholdet af dichlobenil.

2. Indledning.

Stoffet dichlobenil anvendes som aktivstof i nogle bekæmpelsesmidler mod ukrudt i forskellige typer af afgrøder. Bekæmpelsesmiddelprodukter med indhold af dichlobenil er, i lighed med alle andre bekæmpelsesmidler, omfattet af Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 791 af 10. december 1987 om kemiske bekæmpelsesmidler, hvilket bl.a. indebærer, at produkterne skal godkendes af Miljøstyrelsen, inden de må markedsføres i Danmark. Som en del af det dokumentationsmateriale, der skal ledsage en ansøgning om godkendelse af et nyt bekæmpelsesmiddel, skal angives data for kvaliteten af det aktive stof, dvs. renhed samt art og mængde af eventuelle urenheder. Med henblik på at kunne kontrollere om de oplysninger om kvaliteten af dichlobenil, som Miljøstyrelsen er i besiddelse af, dækker de produkter, der faktisk er på markedet i Danmark, har det været ønskeligt at undersøge indholdet af urenheder i bekæmpelsesmidler med dichlobenil som aktivstof.

Figur 1. Kemisk strukturformel for bekæmpelsesmiddelstoffet dichlobenil.



Nærværende rapport beskriver resultaterne af en analytisk-kemisk undersøgelse for indhold af en række potentielt forekommende urenheder i dichlobenilholdige bekæmpelsesmidler. Dichlobenil, der er vist i figur 1, er en chlorholdig benzenforbindelse, og for stoffer af denne type er det især indholdet af urenheder bestående af apolære, og biologisk svært nedbrydelige chlorbenzener, der er af interesse ud fra et miljømæssigt synspunkt. Den nærværende undersøgelse har derfor været begrænset til en analyse for indhold af en række chlorerede benzenforbindelser som urenheder i dichlobenilholdige bekæmpelsesmidler.

3. Prøver.

I 1990 var kun 2 dichlobenilholdige produkter registreringsgodkendte i Danmark (ref. 1), og disse er begge repræsenteret blandt de ialt 6 prøver nærværende undersøgelse omfatter. De 6 undersøgte prøver bestod af 4 prøver af de formulerede produkter (granulater) og 2 prøver af tekniske kvaliteter af aktivstoffet dichlobenil. En oversigt over de undersøgte prøver fremgår af tabel 1.

Alle prøver er analyseret på Danmarks Miljøundersøgelser i perioden december 1990 - januar 1991.

Tabel 1. Oversigt over de undersøgte prøver.

DMU reg.nr.	Produkt/prøve	Deklareret indhold	Firma
0-01408	Shell Prefix G	6,75 %	Shell Kemi A/S
0-01409	Casoron G	6,75%	Kemisk Værk Køge
0-01410	Shell Prefix G	6,75%	Shell Kemi A/S
0-01411	Shell Prefix G	6,75%	Shell Kemi A/S
0-01412	Dichlobenil, tekn.	-	Kemisk Værk Køge
0-01413	Dichlobenil, tekn.	98,7%	Shell Kemi A/S

4. Analysemetoder.

Indholdet af chlorholdige benzenforbindelser i prøverne er blevet analyseret ved gaskromatografi med electron capture detektion (ECD). (Analysebetingelserne er beskrevet i bilag A).

Analysemetoden er en metode beregnet til bestemmelse af chlorerede benzener, men er blevet modificeret således, at de to stoffer 2-chlorbenzonitril og 2,6-dichlorbenzamid, også er blevet bestemt ved analysen. 2-Chlorbenzonitril er en muligt forekommende urenhed, og 2,6-dichlorbenzamid er et muligt nedbrydningsprodukt af dichlobenil (ref. 2). En samlet oversigt over de stoffer, der er blevet analyseret for med denne metode, fremgår af tabel 2.

Tabel 2. Oversigt over de stoffer, der er blevet analyseret for med den anvendte metode.

Stof (forkortelse)
1,2-Dichlorbenzen (1,2-diCl)
1,3-Dichlorbenzen (1,3-diCl)
1,4-Dichlorbenzen (1,4-diCl)
1,2,3-Trichlorbenzen (1,2,3-triCl)
1,2,4-Trichlorbenzen (1,2,4-triCl)
1,3,5-Trichlorbenzen (1,3,5-triCl)
1,2,3,4-Tetrachlorbenzen (1,2,3,4-tetraCl)
1,2,3,5-Tetrachlorbenzen (1,2,3,5-tetraCl)
1,2,4,5-Tetrachlorbenzen (1,2,4,5-tetraCl)
Pentachlorbenzen (pentaCl)
Hexachlorbenzen (hexaCl)
2-Chlorbenzonitril (2-Clbenzo)
2,6-Dichlorbenzamid (2,6-diClbenza)

5. Resultater og diskussion.

Resultaterne fra analysen af de 6 prøver er vist i tabel 3. Som det fremgår af tabellen fandtes de to stoffer 2-chlorbenzonitril og 2,6-dichlorbenzamid i alle de undersøgte prøver. Indholdet af disse urenheder, der vides at forekomme i tekniske kvaliteter af dichlobenil, var imidlertid meget lavt - i størrelsesordenen 0,05-0,1% relativt til indholdet af dichlobenil.

Tilsvarende må det også konstateres at indholdet af diverse chlorbenzener i de undersøgte prøver var meget lavt. De eneste to chlorbenzener, der kunne påvises, var 1,2,3- og 1,3,5-trichlorbenzen. Begge stoffer fandtes i 5 ud af de 6 prøver, men indholdet var for begge stoffers vedkommende i størrelsesordenen 0,01-0,04% relativt til indholdet af dichlobenil. At de resterende chlorbenzener ikke kunne påvises betyder med den aktuelle analysemetode, at et eventuelt indhold relativt til indholdet af dichlobenil har været mindre end henholdsvis 0,01% for dichlorbenzenerne og 0,001% for de højere chlorerede benzener.

Fremstilling af chlorerede benzenforbindelser involverer almindeligvis et syntesetrin (en chlorering af benzenkernen), hvor muligheden er til stede for dannelse af en række biprodukter bestående af højere chlorerede benzener. Blandt disse mulige biprodukter er de relativt apolære chlorbenzener de miljømæssigt mest interessante. Den biologiske nedbrydelighed af chlorbenzener kan direkte relateres til graden af substitution af benzenkernen, således at nedbrydeligheden reduceres ved stigende antal chloratomer (ref. 3). Det må derfor karakteriseres som tilfredsstillende ud fra en miljømæssig synsvinkel, at der i de undersøgte prøver kun kunne påvises indhold af trichlorbenzener og ikke af de højere chlorerede benzener.

Tabel 3. Indholdet af chlorerede benzenforbindelser som urenheder i de undersøgte prøver.

Stofnavn	Indhold i prøver, µg/g					
	0-01408	0-01409	0-01410	0-01411	0-01412	0-01413
1,2-diCl	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.
1,3-diCl	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.
1,4-diCl	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.
1,2,3-triCl	14,3	16,2	8,9	8,1	i.d.	420
1,2,4-triCl	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.
1,3,5-triCl	14,2	9,0	15,4	6,8	i.d.	302
1,2,3,4-tetraCl	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.
1,2,3,5-tetraCl	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.
1,2,4,5-tetraCl	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.
Penta-Cl	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.
Hexa-Cl	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.
2-Clbenzo	34,8	32,1	36,5	24,8	129	155
2,6-diClbenza	41,8	48,0	50,3	27,8	2911	414

Note. i.d. = ikke detekteret. Detektionsgrænser, se tekst.

6. Konklusion.

Af de ialt 13 chlorholdige benzenforbindelser, som analysen omfatter, kunne 4 stoffer (1,2,3-trichlorbenzen, 1,3,5-trichlorbenzen, 2-chlorbenzonitril og 2,6-dichlorbenzamid) påvises i de undersøgte prøver. Alle 4 stoffer kunne påvises i 5 af de 6 undersøgte prøver. Indholdet var generelt meget lavt - i

størrelsesordenen 0,01 - 0,1% relativt til indhold af aktivstoffet dichlobenil.

Ingen af de højere chlorerede benzener (tetra-, penta- og hexachlorbenzen) kunne påvises i prøverne, hvilket med den anvendte analysemetode betyder, at et eventuelt indhold er mindre end 0,001 % relativt til indholdet af dichlobenil.

7. Referencer.

1. Miljøstyrelsen: Oversigt over godkendte bekæmpelsesmidler 1990. Miljøstyrelsen, 1990. 200 s. - Orientering fra Miljøstyrelsen 2.
2. Connick, Jr., W. J., J. M. Bradow, W. Wells, K. K. Steward, T. K. Van: Preparation and evaluation of controlled-release formulations of 2,6-dichlorobenzonitrile.
J. Agric. Food Chem. 32: 1199 - 1205, 1984.
3. Lai, D. Y.: Halogenated benzenes, naphthalenes, biphenyls and terphenyls in the environment: Their carcinogenic, mutagenic and teratogenic potential and toxic effects.
J. Environ. Sci. Health C2(2): 135 - 184, 1984.

Bilag A.

- A 1 Kvantitativ analyse af chlorerede benzenforbindelser som urenheder i dichlobenil.
- A 1.1 Analysemetodens princip.
De chlorerede benzenforbindelser (Note 1) ekstraheres fra prøven med methanol, hvorefter de bestemmes ved gaskromatografi med electron capture detektion (ECD).
- A 1.2 Apparatur.
Gaskromatograf udstyret med split/splitless injektor, EC-detektor, autosampler og integrator.
Kolonne: Fused silica kapillarkolonni Supelcowax 10, 30 m x 0,32 mm, 0,5 µm film.
- A 1.3 Kromatografiske betingelser.
Bæregas helium, kolonneflow 1,0 ml/min.
Temperaturprogram: 100 °C i 2 min, derefter 5 °C/min til 270 °C, og 270 °C i 20 min.
Injektion: Splitless, 1 µl. Injektor 250 °C, purge 1,5 min.
Detektion: ECD, 300 °C. Make-up gas nitrogen.
- A 1.4 Tilberedning af standard.
Stamopløsninger af de enkelte analytter (ca. 1,0 mg/ml) fremstilles ved opløsning i toluen (for 2-chlorbenzonitril og 2,6-dichlorbenzamid dog i methanol).

En standardopløsning fremstilles derefter ved fortynding af stamopløsninger til passende konc. med toluen. Eksempelvis kan fortyndes til følgende konc. i færdig standardopløsning:

<u>Stofnavn</u>	<u>Koncentration</u>
1,2-DiCl	2000 ng/ml
1,3-DiCl	2000 -
1,4-DiCl	4000 -
1,2,3-TriCl	200 -
1,2,4-TriCl	200 -
1,3,5-TriCl	300 -
1,2,3,4-TetraCl	200 -
1,2,3,5-TetraCl	200 -
1,2,4,5-TetraCl	200 -
PentaCl	100 -
HexaCl	100 -
2-Clbenzo	600 -
2,6-DiClbenza	600 -

A 1.5 Tilberedning af prøver.

En prøvemængde svarende til ca. 6 mg dichlobenil afvejes og opslemmes i 10 ml methanol. Efter behandling i 30 min på ultralydbad og evt. henstand til bundfældning udtages 1,0 ml af den klare væske, der fortyndes til 5,0 ml med toluen. Opløsningen analyseres derefter ved gaskromatografi.

A 1.6 Bestemmelse af indhold.

Indholdet i prøver (dobbelbestemmelse) bestemmes overfor standarder analyseret i serie med prøverne. Identifikation foretages ved sammenligning af retentionstider og ved spikning med standard.

Nogle typiske kromatogrammer af standard og

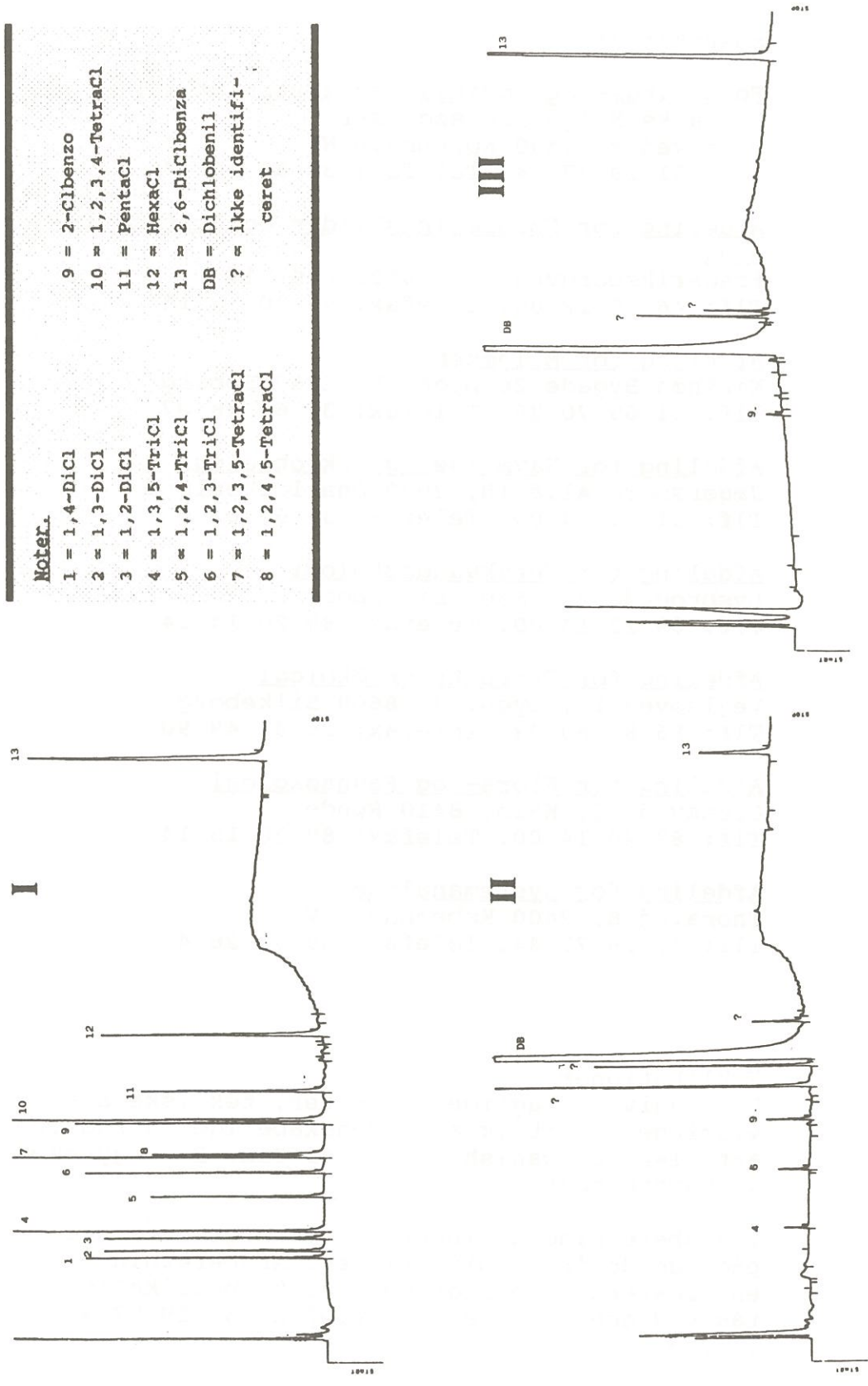
prøver er vist i figur A1.

A 1.7 Metodens præcision, genfinding og detektionsgrænse.

Metodens præcision (beregnet som relativ standardafvigelse på multiple bestemmelser af samme prøve) er for alle de undersøgte stoffer i intervallet 3-10 %.

Metodens genfinding er for alle de undersøgte stoffer blevet bestemt ved analyse af prøver tilsat en kendt mængde standard. Genfindingen er for alle de undersøgte stoffer i intervallet 89 - 112 %.

Metodens detektionsgrænse (beregnet som injiceret mængde svarende til $S/N=2$) varierer for de enkelte stoffer, men er i størrelsesordenen 10 pg for dichlorbenzener og 1 pg for de resterende stoffer.



Figur A1. Typiske kromatogrammer fra gaskromatografi analyse af indhold af chlorerede benzenforbindelser. (I = standard, II og III er prøver).

Danmarks Miljøundersøgelser (DMU)DirektionenSekretariat

Forsknings- og Udviklingssekretariat
Danmarks Miljøundersøgelser
Thoravej 8, 2400 København NV
Tlf: 31 19 77 44. Telefax: 38 33 26 44

Afdeling for Forureningskilder og Luftforurening

Frederiksborgvej 399, 4000 Roskilde
Tlf: 46 30 12 00. Telefax: 46 30 11 14

Afdeling for Miljøkemi

Mørkhøj Bygade 26 bygn. H, 2860 Søborg
Tlf: 31 69 70 88. Telefax: 31 69 88 07

Afdeling for Havmiljø og Mikrobiologi

Jægersborg Allé 1B, 2920 Charlottenlund
Tlf: 31 61 14 00. Telefax: 31 61 09 06

Afdeling for Ferskvandsøkologi

Lysbrogade 52, 8600 Silkeborg
Tlf: 89 20 14 00. Telefax: 89 20 14 14

Afdeling for Terrestrisk Økologi

Vejlsøvej 11, bygn. J, 8600 Silkeborg
Tlf: 86 81 60 99. Telefax: 86 81 49 90

Afdeling for Flora- og Faunaøkologi

Grenåvej 12, Kalø, 8410 Rønne
Tlf: 89 20 14 00. Telefax: 89 20 15 14

Afdeling for Systemanalyse

Thoravej 8, 2400 København NV
Tlf: 31 19 77 44. Telefax: 38 33 26 44

Publikationer:

DMU udgiver: faglige rapporter, tekniske anvisninger, særtryk af videnskabelige og faglige artikler, og Danish Review of Game Biology samt årsberetninger.

I årsberetningen findes en oversigt over det pågældende års publikationer. Årsberetning samt en opdateret oversigt over årets publikationer fås ved henvendelse til telefon: 31 19 77 44, lok. 54.