



Analytisk-kemisk kontrol af
kemiske stoffer og produkter

Bekæmpelses- midler med aktivstoffet glyphosat

Faglig rapport fra DMU, nr. 56

Benny Køppen
Afdeling for Miljøkemi

Datablad.

Titel: Bekæmpelsesmidler med indhold af aktivstoffet glyphosat.
Undertitel: Analytisk-kemisk kontrol af kemiske stoffer og produkter.
Forfatter: Benny Køppen
Afdelingsnavn: Afdeling for Miljøkemi
Serietitel, nr.: Faglig rapport fra DMU, nr. 56
Udgiver: Miljøministeriet
Danmarks Miljøundersøgelser
Udgivelsesår: Juni 1992
**Laboratorie-
målinger:** Benny Køppen og Anne Mortensen
ETB: Benny Køppen
Bedes citeret: Køppen, B. (1992): Bekæmpelsesmidler med indhold af aktivstoffet glyphosat. Analytisk-kemisk kontrol af kemiske stoffer og produkter. Danmarks Miljøundersøgelser. 15 s. - Faglig rapport fra DMU, nr. 56.

Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse.

Erneord: Glyphosat, bekæmpelsesmidler, kontrol, HPLC, IR-spektroskopi.
ISBN: 87-7772-072-5
ISSN: 0905-815X
Oplag: 50 eks.
Sideantal: 15 sider
Pris: 60 kr., (incl. moms, excl. forsendelse)
Købes hos: Danmarks Miljøundersøgelser
Afdeling for Miljøkemi
Frederiksborgvej 399
Postboks 358
4000 Roskilde
Tlf.: 46 30 12 00
Fax: 46 30 11 14

Indhold

Resumé 5

1 Indledning 7

2 Prøver 8

3 Analysemetoder 9

4 Gældende krav 9

5 Resultater og diskussion 10

6 Konklusion 11

7 Referencer 12

Bilag A 13

Bilag B 16

Danmarks Miljøundersøgelser 17

Resume.

En række bekæmpelsesmidler med indhold af aktivstoffet glyphosat er godkendt til markedsføring i Danmark under forudsætning af, at disse er identiske med et allerede godkendt produkt på markedet. Prøver af 4 af disse bekæmpelsesmidler er blevet undersøgt og sammenlignet med det oprindeligt godkendte produkt "Roundup" fra firmaet Monsanto.

Resultatet af undersøgelsen viste, at alle de undersøgte, såkaldt "parallelimporterede" produkter, med stor sandsynlighed levede op til forudsætningerne for godkendelsen.

1. Indledning.

Glyphosat er et stof, der anvendes som aktivstof i sprøjtemidler til bekæmpelse af ukrudt i en række forskellige afgrøder. Salget af bekæmpelsesmidler med indhold af aktivstoffet glyphosat udgjorde i 1990 314 tons (målt i mængde aktivstof), hvilket svarer til ca. 9 % af det totale salg af ukrudtsmidler (Miljøstyrelsen, 1991a). Glyphosatholdige ukrudtsmidler er som godkendte bekæmpelsesmidler omfattet af Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 791 af 10. december 1987 om kemiske bekæmpelsesmidler.

Aktivstoffet glyphosat har på grund af patentbeskyttelse hidtil udelukkende været fremstillet af firmaet Monsanto, der indtil 1987 ligeledes var ene om at have registreringsgodkendt bekæmpelsesmidler af denne type. Det drejede sig om de to midler "Roundup" og "Grassat 5". En kombination af "Roundup's" store popularitet hos køberne og en højere markedspris end i udlandet resulterede i, at andre firmaer begyndte en import af bekæmpelsesmidler af produktet "Roundup", som var produceret af firmaet Monsanto med henblik på salg i andre lande. En række af disse midler er i årene 1987 - 1990 blevet registreringsgodkendte under hensyntagen til begrebet "parallelimport", der indebærer, at det godkendte, parallelimporterede produkt er identisk med det middel, der allerede er på markedet i Danmark - i dette tilfælde "Roundup" fra firmaet Monsanto.

På denne baggrund blev det fundet ønskeligt at foretage en analytisk-kemisk undersøgelse af netop disse produkter på det danske marked med henblik på at kontrollere disse dels i relation til bekendtgørelsens krav til indhold af virksomt stof og dels i relation til forudsætningen om parallelimporterede produkters identitet med det allerede godkendte bekæmpelsesmiddel.

2. Prøver.

På tidspunktet for udtagning af prøver til kontrolundersøgelsen var ialt 16 glyphosatholdige bekæmpelsesmidler godkendt til markedsføring i Danmark (Miljøstyrelsen, 1991b, Miljøstyrelsen, 1991c). Af disse var de 8 produkter, der var godkendt som parallelimporterede produkter. Prøver af 4 af disse produkter foruden en prøve af det oprindeligt godkendte produkt "Roundup" fra firmaet Monsanto har indgået i nærværende undersøgelse. For de resterende produkter gjaldt det, at de ikke blev markedsført i 1991, og dermed heller ikke fandtes tilgængeligt på markedet i perioden for prøveudtagning (marts - maj 1991).

Table 1. Oversigt over de undersøgte prøver.

DMU reg.nr.	Produkt	Firma
1-00652	Rånup	Inter-Trade Ålborg a/s
1-00654	Roundup	Monsanto-Searle a/s
1-00655	JBC Glyphosat	JBC Handel ApS
1-01006	LFS Glyphosat	Landbrug. Forsyningselskab
1-01007	Kvikdown	DLG

En oversigt over de undersøgte prøver fremgår af tabel 1. Alle prøver er analyseret på Danmarks Miljøundersøgelser i perioden november 1991 - marts 1992.

3. Analysemetoder.

Indhold af aktivstoffet glyphosat i prøverne er blevet analyseret ved højtryksvæskerkromatografi, (Analysebetingelserne er beskrevet i bilag A).

IR-spektre blev optaget (KBr-teknik) på den sirupsagtige prøverest efter inddampning af et lille volumen prøve på rotationsinddamper (badtemperatur 40 °C) og yderligere tørring i vakuumbørreskab. Bestemmelse af pH blev foretaget ved måling med pH-meter direkte i den ufortyndede prøve.

4. Gældende krav.

For produkter, der er omfattet af Miljøministeriets bekendtgørelse om bekæmpelsesmidler, gælder det generelle krav til indhold af virksomt stof (deklareret indhold 25 - 50 %), at indholdet skal ligge indenfor en tilladt tolerance på $\pm 5\%$ af det deklarerede indhold.

5. Resultater og diskussion.

Resultater fra analysen for indhold af virksomt stof er vist i tabel 2. Til sammenligning er tillige angivet den tilladte tolerance i henhold til de gældende krav. Det fremgår af resultaterne, at indholdet af aktivstof var meget ens i de undersøgte prøver, og at samtlige prøver overholdt det generelle krav til indhold af virksomt stof.

Tabel 2. Resultat af analyse for indhold af aktivstoffet glyphosat i bekæmpelsesmiddelprøver.

DMU prøve-nr.	pH	Indhold af glyphosat			
		Dekl., g/l	Analyse		Tolerance, g/l
			% m/m	g/l ¹⁾	
1-00652	4,92	360	30,78	360 ± 3	342 - 378
1-00654	4,93	360	30,75	360 ± 3	342 - 378
1-00655	4,96	360	30,78	360 ± 3	342 - 378
1-01006	4,95	360	30,62	358 ± 3	342 - 378
1-01007	5,01	360	30,89	361 ± 3	342 - 378

1) Gennemsnit (dobbeltest.) ± 95 % konfidensgrænser.

Med henblik på vurdering af identitet i relation til betingelserne for parallelimportgodkendelse er der på basis af kromatogrammer fra HPLC-analysen (se fig. A1, bilag A) desuden foretaget en sammenlignende vurdering af henholdsvis Monsanto's Roundup og de resterende prøvers indhold af andre ikke-identificerede komponenter. Der kunne på denne baggrund ikke konstateres kvalitative forskelle på de undersøgte prøvers indhold af hjælpestof/urenheder, hvorimod der kunne konstateres kvantitative forskelle i indholdet af to ikke-identificerede komponenter, der formentlig er urenheder stammende fra de anvendte tekniske kvaliteter af aktivstoffet. Det kan ikke på det foreliggende grundlag afgøres, om disse forskelle ligger inden for normal "batch til batch" variation.

Resultater af pH-måling i prøverne fremgår af tabel 2 og de optagne spektre fra undersøgelse ved IR-spektroskopi er vist i bilag B. Begge disse sæt af resultater viser en meget stor grad af overensstemmelse, hvilket indikerer, at de undersøgte prøvers indhold af stoffer i væsentlig mængde (aktivstof og hjælpestof) med stor sandsynlighed er identiske.

6. Konklusion.

Det må på baggrund af den udførte undersøgelse konkluderes, at der er intet, der tyder på, at glyphosatholdige bekæmpelsesmidler af denne type på det danske marked ikke overholder de gældende krav med hensyn til indhold af virksomt stof.

Derudover må det konkluderes, at betingelsen for godkendelsen af de parallelimporterede produkter omkring identitet med et allerede godkendt produkt, med stor sandsynlighed må vurderes

som værende opfyldt. Det kan dog på baggrund af de udførte undersøgelser ikke afgøres, om de påviste forskelle i kvantitativt indhold af to ikke-identificerede urenheder er udtryk for større variationer end hvad, der skyldes "batch til batch" variation.

7. Referencer.

Miljøstyrelsen (1991a): Salg af bekæmpelsesmidler 1988, 1989 og 1990. Miljøstyrelsen. 20 s. - Orientering fra Miljøstyrelsen 5.

Miljøstyrelsen (1991b): Oversigt over godkendte bekæmpelsesmidler. Miljøstyrelsen. 196 s. - Orientering fra Miljøstyrelsen 1.

Miljøstyrelsen (1991c): Personlig information fra Bekæmpelsesmiddelkontoret, Miljøstyrelsen.

Henriet, J., Martijn, A. & Povlsen, H. H.(red., 1985): CIPAC Handbook, Vol. 1c. Collaborative International Pesticides Analytical Council Limited. p. 2132 - 2134.

Bilag A.

A 1 Kvantitativ analyse af aktivstoffet glyphosat i bekæmpelsesmidler.

A 1.1 *Analysemetodens princip.*

Metoden er baseret på CIPAC metode nr. 284/SL/(M)/3 (Henriet et al., 1985), hvorved glyphosat bestemmes ved HPLC med UV-detektion.

A 1.2 *Apparatur.*

HPLC system bestående af pumpe, autoinjektor, variabel bølglængde UV-detektor og integrator.

Kolonne: Partisil 10 SAX, 10 μm , 4,6 mm x 25 cm.

A 1.3 *Kromatografiske betingelser.*

Mobil fase: 0,84 g kaliumdihydrogenfosfat opløst i 1000 ml methanol/vand, 4/96; justeres til pH 2,0 med 85 % fosforsyre. Flow hastighed 2,0 ml/min. Kolonnetemperatur $25,0 \pm 0,1$ °C.

Injektionsvolumen 50 μl . Detektionsbølglængde 205 nm.

A 1.4 *Tilberedning af standard.*

Ca. 40 mg glyphosat afvejes og fyldes op til 10 ml med mobil fase.

A 1.5 *Tilberedning af prøver.*

En prøvemængde svarende til ca. 200 mg glyphosat afvejes og fortyndes til 50 ml med mobil fase.

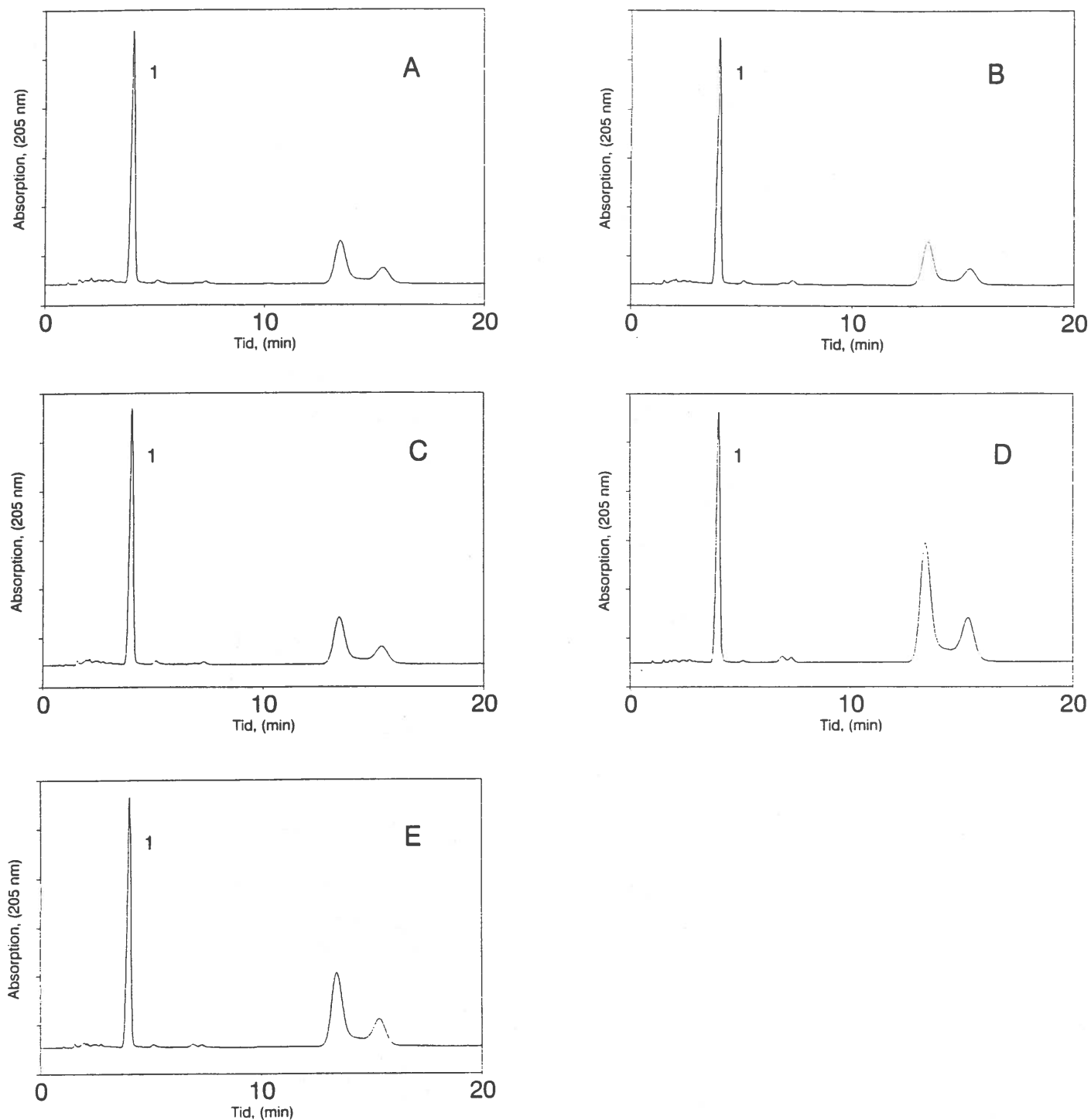
A 1.6 *Bestemmelse af indhold.*

Indholdet af prøven (dobbelbestemmelse) bestemmes overfor ekstern standard analyseret i serie med prøven. Identifikation foretages ved sammenligning af retentionstid med standard. Typiske kromatogrammer af samtlige prøver er vist i figur A1.

A 1.7 *Metodens præcision.*

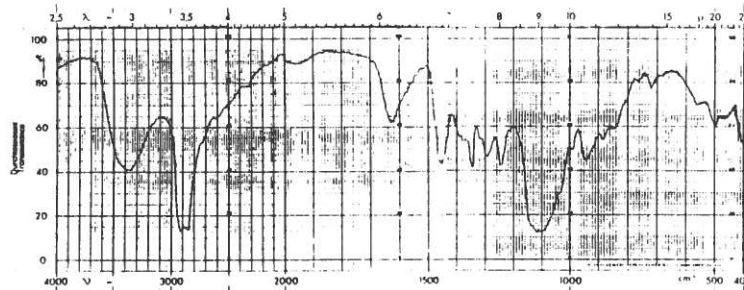
Metodens præcision (beregnet som relativ standardafvigelse på multiple bestemmelser af samme prøve) er fundet til 0,5 %.

Figur A1. Typiske kromatogrammer fra HPLC analyse for indhold af glyphosat. (A - E er henholdsvis prøve-nr. 1-00652, 1-00654, 1-00655, 1-01006 og 1-01007).

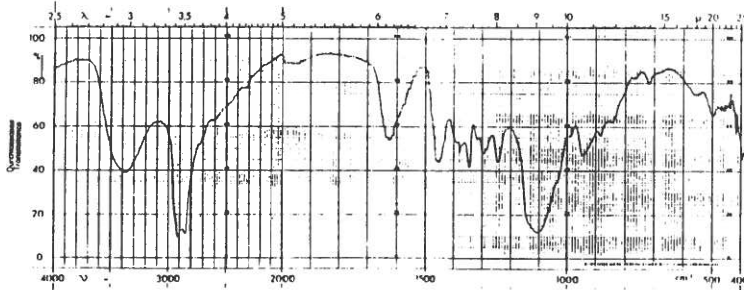


Bilag B.

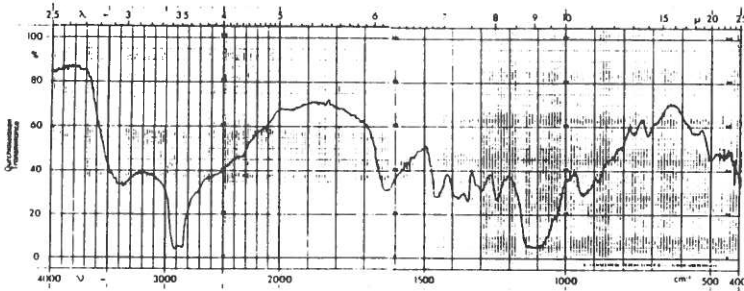
IR-spektre optaget på de 5 undersøgte prøver efter afdampning af indholdet af vand. (A - E er henholdsvis prøve-nr. 1-00652, 1-00654, 1-00655, 1-01006 og 1-01007).



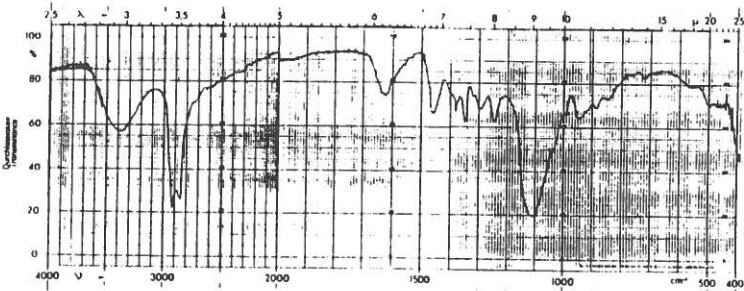
A



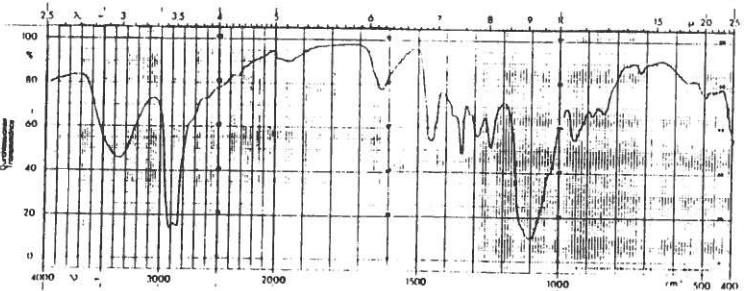
B



C



D



E

Danmarks Miljøundersøgelser

*Direktion og Sekretariat
Forsknings- og Udviklingssekretariat
Afdeling for Forureningskilder og Luftforurening
Afdeling for Miljøkemi
Afdeling for Havmiljø og Mikrobiologi
Afdeling for Systemanalyse*

Danmarks Miljøundersøgelser
Frederiksborgvej 399
Postboks 358
4000 Roskilde

Tlf.: 46 30 12 00

Telefax: 46 30 11 14

Flora- og Faunaøkologi

Danmarks Miljøundersøgelser
Grenåvej 12, Kalø
8410 Rønde

Tlf. 89 20 14 00

Telefax 89 20 15 14

Ferskvandsøkologi og Terrestrisk Økologi

Danmarks Miljøundersøgelser
Vejsøvej 25
8600 Silkeborg

Tlf.: 89 20 14 00

Telefax: 89 20 14 14

Publikationer:

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

