

Miljøministeriet



Analytisk-kemisk kontrol af be- kæmpelsesmidler med indhold af optisk rene phenoxysyrer

Faglig rapport fra DMU, nr. 9
Benny Køppen
Afdeling for Miljøkemi

Miljøministeriet
Danmarks Miljøundersøgelser
Oktober 1990

TITEL: Analytisk-kemisk kontrol af bekæmpelsesmidler med indhold af optisk rene phenoxysyrer

SERIETITEL, NR: Faglig rapport fra DMU, nr. 9

FORFATTER: Benny Køppen

BEDES CITERET: Køppen, Benny: Analytisk-kemisk kontrol af bekæmpelsesmidler med indhold af optisk rene phenoxysyrer. Danmarks Miljøundersøgelser, 1990. 18 s.

TEKSTBEHANDLING: Kirsten Hansen

LABORATORIEMÅLINGER: Gurli Rasmussen

UDGIVELSEÅR OG OPLAG: Oktober 1990, 30 eks.

PAGINERING: 12 s.

ISBN: 87-7772-008-3

ISSN: 0905-815X

EMNEORD: Bekæmpelsesmiddel, dichlorprop, mechlorprop, isomerspecifik, kontrolanalyse, phenoxysyrer

COPYRIGHT: Miljøministeriet
Danmarks Miljøundersøgelser
Gengivelse kun tilladt med tydelig kildeangivelse

KØBES HOS: Danmarks Miljøundersøgelser, Afd. for Miljøkemi,
Mørkhøj Bygade 26, byg.H. 2860 Søborg.
Tlf. 31 69 70 88

PRIS: kr. 60,00 (inkl. moms og forsendelse)

Indholdsfortegnelse:Side:

1.	Resume.....	5
2.	Indledning.....	6
3.	Prøver.....	7
4.	Analysemetoder.....	8
5.	Gældende krav.....	8
6.	Resultater og diskussion.....	9
7.	Konklusion.....	11
8.	Referencer.....	12
	Bilag A.....	1
	Bilag B.....	4

1. Resume.

Bekæmpelsesmiddelprodukter med aktivstoffer bestående af optisk rene isomerer af phenoxysyrerne mechlorprop og dichlorprop har været på det danske marked siden 1988.

I nærværende undersøgelse er 8 bekæmpelsesmidler af denne type blevet undersøgt for indhold af aktivstof. Udover de aktive isomerer mechlorprop-P og dichlorprop-P indeholdt nogle af bekæmpelsesmidlerne endvidere enten phenoxysyren MCPA eller 2,4-D som aktivstof. Analytisk-kemisk bestemmelse af indholdet af aktivstof viste, at kun en enkelt af de undersøgte prøver havde et indhold, der for et af aktivstoffernes vedkommende lå udenfor den tolerance, som er tilladt ifølge Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 710 om kemiske bekæmpelsesmidler. De resterende 7 prøver overholdt for alle aktivstoffers vedkommende de gældende krav.

Undersøgelsen viste endvidere, at den optiske renhed af mechlorprop-P i alle undersøgte prøver var større end 95%, mens den optiske renhed af dichlorprop-P varierede fra 85% - 97%.

2. Indledning.

Mechlorprop og dichlorprop (figur 1) er stoffer, der på grund af deres herbicide virkning bliver anvendt som aktivstoffer i bekæmpelsesmiddelprodukter. Stofferne hører til en gruppe af bekæmpelsesmiddelstoffer, hvis kemiske betegnelse er phenoxysyrer. Bekæmpelsesmidler, der indeholder phenoxysyrer, kaldes også "hormonmidler", idet deres virkning skyldes en lighed med de to-kimbladede planter's naturlige væksthormoner, de såkaldte auxiner.

Ukrudtsmidler med indhold af phenoxysyrer er nogle af de mest anvendte bekæmpelsesmidler i Danmark. Således blev der i 1988 anvendt ca. 1600 tons phenoxysyrer (målt i mængde aktivstof), hvilket svarer til ca. 20% af det totale forbrug af bekæmpelsesmiddelstoffer (ref.1). Forbruget af de to aktivstoffer mechlorprop og dichlorprop var i 1988 980 tons, svarende til 61% af den anvendte mængde phenoxysyrer. En kraftig reduktion af den anvendte mængde dichlorprop og mechlorprop er imidlertid at forvente, fordi der i perioden siden 1988 er kommet bekæmpelsesmidler på markedet med indhold af optisk * rene aktivstoffer. I modsætning til de traditionelle mechlorprop-/dichlorprop-holdige midler, der bestod af aktivstoffer med 50% indhold af den aktive "-P" isomer og 50% af den inaktive "-M" isomer, indeholder de nye midler rent dichlorprop-P eller mechlorprop-P.

Uden at reducere den herbicide effekt burde derfor ved den gradvise overgang til disse nye midler efterhånden kunne opnås en halvering af den anvendte mængde mechlorprop og dichlorprop.

* se tekst til figur 1.

Bilag A.

A.1. Kvantitativ analyse af phenoxysyrer i bekæmpelsesmidler

A.1.1. Analysemetodens princip.

Metoden er en omvendt fase HPLC-metode med UV-detektion, baseret på CIPAC-metode 84/TC/M2/52. (ref.2).

A.1.2. Prøvetilberedning.

En prøvemængde svarende til ca. 35 mg phenoxysyre blev afvejet, tilsat 5 ml methanol og 5 ml intern standard opløsning (2-(2,4 dibromphenoxy)propionsyre, 12,8 mg/ml i 0,05 M NaOH) hvorefter opløsningen blev fortyndet op til 50 ml med eluent. Opløsningen blev derefter analyseret ved HPLC.

A.1.3. HPLC-betingelser.

Apparatur: Waters HPLC-pumpe (model 510), WISP autosampler (model 712) og UV-detektor (model 440), samt Merck-Hitachi integrator (model D-2000).

Kolonne: ODS-Hypersil, 5 μ m, 250x4,6 mm. Termostateret ved 22^o C.

Eluent: 0,005 M natriumacetat, justeret til pH 4,6 med iseddikesyre/methanol, 55/45.

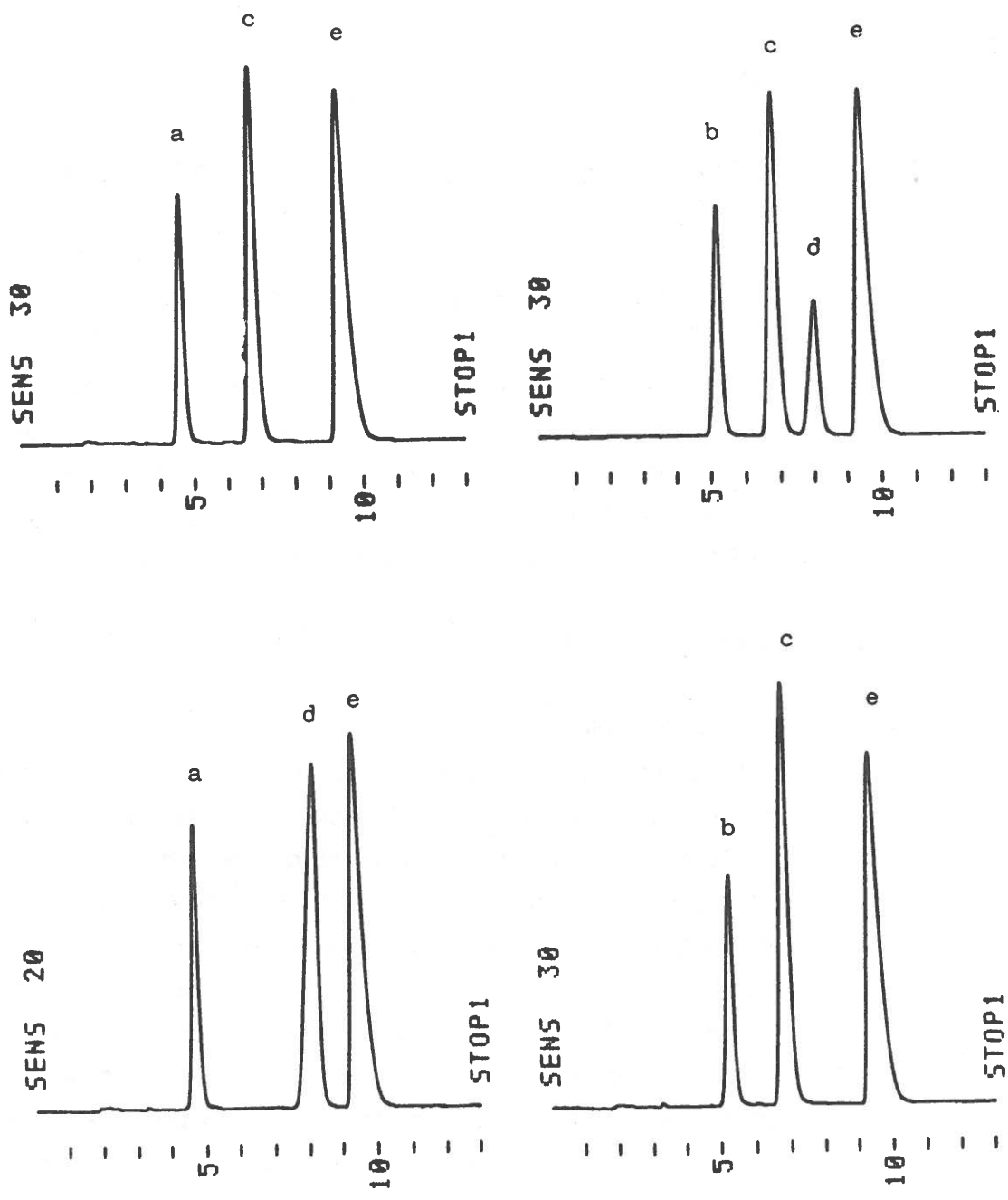
Flow: 1,0 ml/min.

Detektion: UV, 280 nm.

Injektionsvol.: 25 μ l.

Kvantitativ analyse (dobbelbestemmelse) blev foretaget ved sammenligning med eksterne standarder analyseret under samme betingelser.

På figur A1 på den følgende side er vist nogle typiske kromatogrammer fra analysen.



Figur A1. Typiske kromatogrammer af prøver fra HPLC-analyse af phenoxy-syrer. (a = 2,4-D, b = MCPA, c = dichlorprop, d = mechlorprop og e = intern standard).

Bilag B.

B.1. Bestemmelse af optisk isomerforhold af mechlorprop og dichlorprop.

B.1.1. Analysemetodens princip.

Metoden er en gaskromatografisk analysemetode med flammeionisationsdetektion. Efter ekstraktion fra vandig opløsning og derivatisering til de tilsvarende isopropylamider analyseres phenoxysyrerne på chiral fase kapillarkolonne med splitless injektion.

B.1.2. Prøvetilberedning.

En prøvemængde svarende til 0,5 g mechlorprop/dichlorprop blev afvejet og fortyndet op til 100 ml med vand. 5 ml heraf blev overført til skilletragt, tilsat 5 ml 2 M H_2SO_4 og ekstraheret med 4x15 ml dichlormethan. Det samlede dichlormethan-ekstrakt blev tørret (Na_2SO_4) og inddampet til tørhed på rotationsfordamper. Efter genopløsning i toluen og kvantitativ overførsel til målekolbe blev fortyndet op til 25 ml med toluen. 1,0 ml heraf blev i reaktionsglas tilsat 1,0 ml intern standard opløsning (2-chlorphenoxyeddikesyre, 0,5 mg/ml i toluen), 250 μ l tionylchlorid (130 mg/ml i toluen), 250 μ l pyridin (17 mg/ml i toluen) og 500 μ l isopropylamin (24 mg/ml i toluen). Efter henstand i varmeskab ($100^\circ C$) i 1 time blev blandingen vasket med 1 ml 0,5 M NaOH, hvorefter toluenfasen blev dekanteret fra og tørret over Na_2SO_4 . Efter fortynding 5 gange med toluen blev opløsningen analyseret ved GC.

B.1.3. GC-betingelser.

Apparatur: Hewlett-Packard GC (model 5890) med autosampler (model 19395A) og integrator (model 3393A).

Kolonne: 25 m x 0,25 mm fused silica kapillarkolonne med Chirasil-D-Val stationær fase, 0,12 µm film.

Temp.-program: 0,5 min ved 100° C, derefter 10° C/min til 150° C og 1,0 min ved 150° C. Derefter 2° C/min til 190° C og 1,0 min ved 190° C.

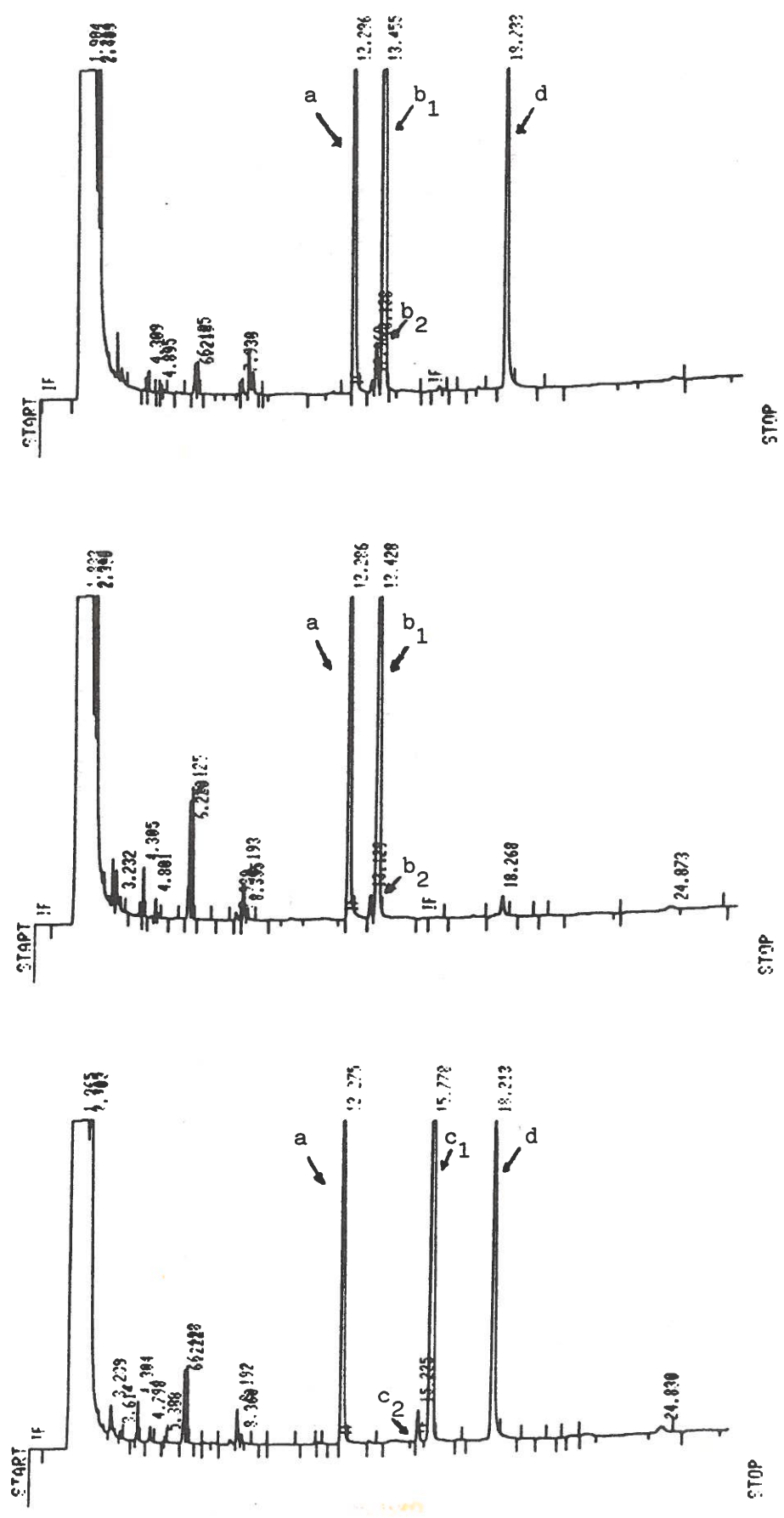
Bæregas: Nitrogen, 1,0 ml/min.

Detektion: FID, 250° C.

Injektor: 240° C, Splitless periode 0,5 min., purge flow 50 ml/min.

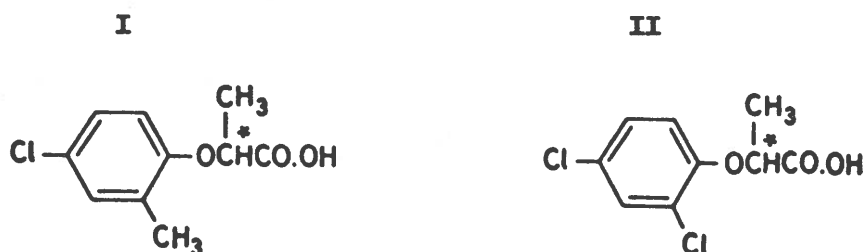
Inj.-vol.: 1,0 µl.

Kvantitativ analyse (dobbelbestemmelse) blev foretaget ved beregning af relative tophøjder for -P og -M isomerer. På figur B.1. på den følgende side er vist nogle typiske kromatogrammer for analyse af prøver.



Figur B1. Eksempler på kromatogrammer af prøver fra GC-analyse af isomerforholdet for dichlorprop og mechlorprop. (a = intern standard, b₁ og b₂ = mechlorprop-P og -M, c₁ og c₂ = dichlorprop-P og -M, d₁ = 2,4=D.)

Fig. 1. Kemiske strukturformler for mechlorprop (I) og dichlorprop (II).



* Markeringen viser placeringen af det asymmetriske kulstof-atom, der gives anledning til optisk isomeri og dermed forekomst af "-P" og "-M" isomerer. Mechlorprop-P og dichlorprop-P er de aktive isomere former.

Mechlorprop- og dichlorprop-holdige bekæmpelsesmidler er omfattet af Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 791 af 10. december 1987 om kemiske bekæmpelsesmidler.

Nærværende projekt har haft til formål dels at kontrollere de markedsførte bekæmpelsesmidler af den nye type i relation til bekendtgørelsens krav med hensyn til indhold af virksomt stof, og dels at undersøge isomerfordelingen af virksomt stof i bekæmpelsesmidlerne.

3. Prøver.

Der er i nærværende projekt blevet undersøgt 8 prøver, der repræsenterer 8 forskellige bekæmpelsesmiddelprodukter med indhold af mechlorprop-P eller dichlorprop-P. Af de ialt 13 produkter, der i perioden for prøveudtagning (april 1990) var registreringsgodkendte i Danmark, fandtes kun de 8 produkter, af hvilke der blev udtaget prøver, på markedet.

En oversigt over de undersøgte prøver fremgår af tabel 1. Alle prøver er analyseret på Danmarks Miljøundersøgelser i perioden juni-august 1990.

Tabel 1. Oversigt over de undersøgte prøver

DMU-reg.nr.	Produktnavn	Firma
0-00648	Optica MP/D Kombi	DK Petrokemi A/S
0-00649	Optica DP/D	DK Petrokemi A/S
0-00650	Optica DP/M Mix	DK Petrokemi A/S
0-00651	Duplosan Super	BASF Danmark
0-00652	Duplosan DP/D	BASF Danmark
0-00653	Duplosan MP/D Kombi	BASF Danmark
0-00654	Astix DP/M	Agro Norden
0-00655	Duplosan MP	BASF Danmark

4. Analysemetoder.

Det kvantitative indhold af de enkelte phenoxysyrer i prøverne er blevet bestemt ved en kombination af to analysemetoder. Således er indholdet af hhv. mechlorprop og dichlorprop, samt for enkelte prøvers vedkommende, desuden MCPA og 2,4-D blevet bestemt ved højtrykssvæskerkromatografi (HPLC). (Analysebetingelserne er beskrevet i bilag A). For mechlorprop og dichlorprop's vedkommende er isomerforholdet (P-isomer/M-isomer) blevet bestemt ved gaskromatografi. (Analysebetingelser er beskrevet i bilag B). Det kvantitative indhold af de enkelte isomerer er derefter beregnet ud fra de to bestemmelser.

5. Gældende krav.

For produkter, der er omfattet af Miljøministeriets bekendtgørelse om bekæmpelsesmidler, gælder det, at

indholdet af virksomt stof skal ligge indenfor en tilladt tolerance omkring det deklarerede indhold. Den tilladte tolerance, der afhænger af det deklarerede indhold er vist i tabel 2.

Tabel 2. Tilladte tolerancer på indhold af aktiv stof

Deklareret indhold	Tilladt tolerance
> 10% - 25%	± 6% relativt
> 25% - 50%	± 5% relativt

6. Resultater og diskussion.

I tabel 2 er for hver undersøgt prøve vist det fundne indhold af virksomt stof. Udover analyseresultaterne er til sammenligning tillige angivet de tilladte tolerancer.

Tabel 3. Resultat af analyse af aktivstofindhold i prøver

DMJ-reg.nr.	Aktivstof	Indhold, (g/l)		
		Deklaration	Analyse a), b)	Tolerance
0-00648	Mechlorprop-P 2,4-D	360	365 ± 4	342-378
		160	163,9 ± 1,5	150-170
0-00649	Dichlorprop-P 2,4-D	355	345 ± 3	337-373
		160	172,6 ± 1,6*	150-170
0-00650	Dichlorprop-P MCPA	400	381 ± 4	380-420
		200	193,0 ± 1,8	188-212
0-00651	Dichlorprop-P Mechlorprop-P MCPA	310	314 ± 3	294-326
		130	134,4 ± 1,3	122-138
		160	163,6 ± 1,5	150-170
0-00652	Dichlorprop-P 2,4-D	355	355 ± 3	337-373
		160	165,4 ± 1,5	150-170
0-00653	Mechlorprop-P 2,4-D	360	357 ± 3	342-378
		160	169,8 ± 1,5	150-170
0-00654	Dichlorprop-P MCPA	285	281 ± 3	271-299
		265	273 ± 2,5	252-278
0-00655	Mechlorprop-P	600	600 ± 6	575-625

a) For dichlorprop-P og mechlorprop-P: Totalindhold x % indhold af -P isomer relativt.

b) Gennemsnit (mindst dobbeltbestemmelse) ± 95% konfidensgrænser.

*) Ligger udenfor de tilladte tolerancer.

Som det fremgår af resultaterne fandtes kun én prøve (DMU-reg.nr. 0-00649), hvor indholdet af et aktivstof (2,4-D) lå udenfor de tilladte tolerancer. Der er desuden tale om en ganske lille overskridelse.

I tabel 4 er angivet resultatet af bestemmelsen af isomerforholdet, hhv. dichlorprop-P/dichlorprop-M og mechlorprop-P/mechlorprop-M, for hver af de undersøgte prøver. Isomerforholdet, der er et udtryk for den optiske renhed af den anvendte tekniske kvalitet af aktivstoffet (P-isomerer), viser som det fremgår af resultaterne, en vis variation.

Tabel 4. Resultat af analyse af aktivstoffernes isomerforhold i prøver

DMU-reg.nr.	Aktivstof	Isomerforhold P-isomer : M-isomer
0-00648	Mechlorprop-P	96,4 : 3,6
0-00649	Dichlorprop-P	92,1 : 7,9
0-00650	Dichlorprop-P	85,2 : 14,8
0-00651	Dichlorprop-P Mechlorprop-P	96,4 : 3,6 97,7 : 2,3
0-00652	Dichlorprop-P	96,4 : 3,6
0-00653	Mechlorprop-P	97,6 : 2,4
0-00654	Dichlorprop-P	97,4 : 2,6
0-00655	Mechlorprop-P	97,7 : 2,3

Hovedparten af resultaterne viser et relativt indhold > 95% af den aktive P-isomer, mens en enkelt havde et relativt indhold på kun ca. 85% af dichlorprop-P.

Da den inaktive M-isomer må betragtes som en urenhed i den tekniske kvalitet af aktivstoffet, vil der kunne forventes en vis batchvariation ved produktionen. Det tyder på, at denne variation kan være forholdsvis stor, ligesom det kunne tyde på, at der ved produktionen tages

hensyn til den optiske renhed af aktivstoffet, idet prøven med et relativt indhold af dichlorprop-P på ca. 85% også lå indenfor den tilladte tolerance på indhold af aktivstof.

7. Konklusion.

På baggrund af de udførte kontrolanalyser på de udtagede prøver må det konkluderes, at der er en tilfredsstillende god overensstemmelse mellem produkternes deklARATION og det faktiske indhold af de aktive phenoxysyre-isomerer dichlorprop-P og mechlorprop-P,- og af indhold af aktivstof iøvrigt.

Derudover må det konkluderes, at den optiske renhed af dichlorprop-P og mechlorprop-P almindeligvis er høj >95%, men at der kan forekomme en relativ stor (ca. 15%) variation ihvertfald for dichlorprop-P, hvilket vil medføre en tilsvarende variation i indholdet af den inaktive M-isomer, der må betragtes som en urenhed i produktet.

Referencer.

8. 1. Miljøstyrelsen: Salg af bekæmpelsesmidler 1987, 1988 og 1989. Miljøstyrelsen, 1990. 18s. - Orientering fra Miljøstyrelsen 4.
2. Henriët, J., Martijn, A., Poulsen, H.H., (red):
Analysis of Technical and Formulated Pesticides, Vol. 1C, 1985. s.2088-2092. - CIPAC Handbook.

Danmarks Miljøundersøgelser

Danmarks Miljøundersøgelser er en forskningsinstitution i Miljøministeriet.

Opgaverne er at varetage og rådgive om dataindsamling og øge kendskabet til de processer og sammenhænge i naturen, der er af betydning for såvel anvendelsen som beskyttelsen af Danmarks natur- og miljøverdier.

Desuden skal Danmarks Miljøundersøgelser udvikle værktøjer og metoder, der kan sikre en sammenhængende og konsekvent politisk prioritering samt formidle resultaterne af forskningen og rådgive offentlige myndigheder og private virksomheder.

Den overordnede ledelse af Danmarks Miljøundersøgelser varetages af en bestyrelse, mens den daglige ledelse varetages af direktør og vicedirektør. Institutionen er i øvrigt organiseret med et økonomi- og personalesekretariat, et forsknings- og udviklingssekretariat og syv forskningsafdelinger.

Direktion:

Direktør Henrik Sandbech
Vicedirektør John Tychsen
Direktionssekretær Jytte Keldborg

Økonomi- og Personalsekretariatet:
Sekretariatschef Marianne Viltøft

Forsknings- og Udviklingssekretariatet:
Vicedirektør John Tychsen

Adresse: Danmarks Miljøundersøgelser
Thoravej 8, 2450 København NV
Tlf. 31 19 77 44
Telefax: 38 33 26 44 og 31 19 76 92

Forskningsafdelinger:

Afd. for Forureningskilder og Luftforurening
Forskningschef: vakant
Frederiksborgvej 399, 4000 Roskilde
Tlf. 42 37 11 37. Telefax: 42 37 21 03

Afd. for Terrestrisk Økologi
Forskningschef: Hans Løkke
Vejlsovej 11, bygn. J., 8600 Silkeborg
Tlf. 86 81 60 99. Telefax: 86 81 49 90

Afd. for Miljøkemi
Forskningschef: vakant
Mørkhøj Bygade 26 H, 2860 Søborg
Tlf. 31 69 70 88. Telefax: 31 69 88 07

Afd. for Flora- og Faunaøkologi
Forskningschef: Helmuth Strandgaard
Kalø, 8410 Rønde
Tlf. 86 37 25 00. Telefax: 86 37 24 35

Afd. for Havmiljø og Mikrobiologi
Forskningschef: Meret Reuss
Jægerborg Allé 1B, 2920 Charlottenlund
Tlf. 31 61 14 00. Telefax: 31 61 09 06

Afd. for Systemanalyse
Forskningschef: John Holten-Andersen
Thoravej 8, 2450 København NV
Tlf. 31 19 77 44. Telefax: 38 33 26 44

Afd. for Ferskvandsøkologi
Forskningschef: Torben Moth Iversen
Lysbrogade 52, 8600 Silkeborg
Tlf. 86 81 07 22 Telefax: 86 81 14 13

Konsulent i systemeksport: Hans Flyger
Frederiksborgvej 399, 4000 Roskilde
Tlf. 42 37 11 37. Telefax: 42 37 21 03