

DOLOČEVANJE OSTANKOV FITOFARMACEVTSKIH SREDSTEV V SADJU IN ZELENJAVI - PREDSTAVITEV POSTOPKA ZA MULTIREZIDUALNO METODO

Helena BAŠA ČESNIK¹, Ana GREGORČIČ²

^{1,2} Kmetijski inštitut Slovenije, Centralni laboratorij, Agrokemijski laboratorij, Ljubljana

IZVLEČEK

Razvili smo hitro in učinkovito multirezidualno metodo za kontrolo onesnaženja kmetijskih pridelkov z ostanki pesticidov. Metoda nam omogoča določitev 43 aktivnih spojin hkrati, kar pomeni skupno pripravo vzorca in analizo s plinskim kromatografom z masno selektivnim detektorjem. Ustrezna je za aktivne snovi od zelo polarnih (npr. acefat, metamidofos) do nepolarnih (npr. DDT).

Ključne besede: gelska permeacijska kromatografija, masna spektrometrija, pesticidi, plinska kromatografija, sredstva za varstvo rastlin

ABSTRACT

DETERMINATION OF PESTICIDE RESIDUES IN FRUIT AND VEGETABLES - PRESENTATION OF THE PROCEDURE FOR A MULTIRESIDUAL METHOD

Fast and efficient multiresidual method enabling a simultaneous determination of 43 active substances was developed to control the pollution of agricultural products with pesticide residues. The method implies common preparation of a sample and its analysis with gas chromatograph coupled with mass selective detector. The method is suitable for active substances from very polar (e.g. acephate, methamidophos) to non-polar ones (e.g. DDT).

Key words: gas chromatography, gel permeation chromatography, mass spectrometry, pesticides, plant protection products.

1 UVOD

Z namenom ugotavljanja onesnaženosti kmetijskih pridelkov z ostanki pesticidov smo razvili hitro in učinkovito multirezidualno metodo, ki nam omogoča določitev 43 aktivnih spojin hkrati, kar pomeni skupno pripravo vzorca in analizo s plinsko kromatografijo. Vzorce ekstrahiramo z mešanico topil: acetona, diklorometana in petroletra, z namenom, da ekstrahiramo spojine od zelo polarnih (npr. acefat, metamidofos) do nepolarnih (npr. DDT). Čiščenje vzorcev poteka z gelsko permeacijsko kromatografijo. Spojine analiziramo s plinskim kromatografom z masno selektivnim detektorjem, ki z načinom monitoringa selektivnih ionov (selective ion monitoring) omogoča simultano kvalitativno in kvantitativno ovrednotenje rezultatov.

Točnost metode preverjamo s sodelovanjem v francoski medlaboratorijski primerjalni shemi BIPEA. Metodo uporabljamo za preverjanje zastopanosti ostankov pesticidov v sadju in zelenjavi, v sklopu programa za nacionalni monitoring v Sloveniji. V letih 2001 in 2002 smo analizirali naslednje matrikse: solato, krompir, jabolka, hruške, jagode, stročji fižol, paradižnik, pšenico in ječmen.

¹ mag. chem, Hacquetova 17, SI-1000 Ljubljana

² dr. chem. prav tam

2 MATERIALI IN METODE

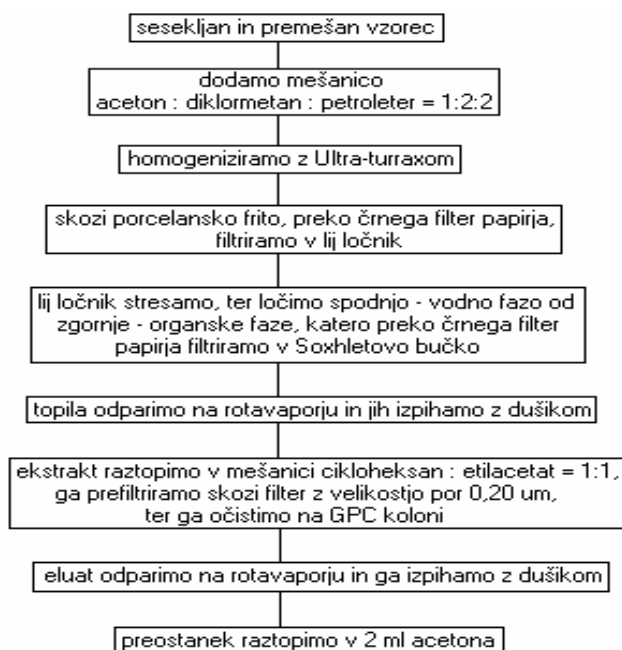
a) Aparature za procesiranje in čiščenje vzorca

Mikser	Iskra
homogenizator	Ultra-turrax T 25, Janke and Kunkel, IKA-Labortechnik
Rotavapor	R-114-V Büchi, opremljen z B-720 kontrolo vakuumu in B-480 vodno kopeljo
gelski permeacijski kromatograf	O.I. Analytical, autoprep™ 1000
GPC kolona	O. I. Analytical, polnjen z bio-beads S-X3, dolžina 44 cm, premer 25 mm

b) GC-MS sistem

plinski kromatograf	Hewlett Packard 6890
avtomatski vzorčevalnik	Hewlett Packard 7683
Injektor	pulzirajoči, brez deljenja vzorca
temperatura injektorja	250°C
Liner	HP 5181-3316
Analitska kolona	HP 5 MS, 30 m x 0.25 mm notranji premer., 0.25 µm debelina filma
predkolona	40 cm x 0.25 mm notranji premer, prazna, deaktivirana
temperatura kromatografske peči	55°C 2 min, 55°C - 130°C 25°C/min, 130°C 1 min 130°C - 180°C 5°C/min, 180°C 30min 180°C - 230°C 20°C/min, 230°C 16 min 230°C - 250°C 20°C/min, 250°C 13min 250°C - 280°C 20°C/min, 280°C 20min
nosilni plin	helij, 1.2 ml/min konstantni pretok
masni selektivni detektor	Hewlett Packard 5973
temperatura ionskega izvora	230°C
temperatura vmesnika	280°C
temperatura detektorja	150°C
Način snemanja	monitoring selektivnih ionov (selected ion monitoring mode), čas vzorčevanja na eni masi (dwell time) se je spreminjal od 30-90 µs (scan/cikel se je spreminjal od 4.65 to 1.01)
programska oprema	Hewlett Packard ChemStation, verzija B.02.05

c) Postopek ekstrakcije in čiščenja



Slika 1: Postopek ekstrakcije in čiščenja vzorca.

Figure 1: Extraction and clean-up procedure.

- **STABILNOST ANALITOV V EKSTRAKTIH VZORCEV**

Stabilnost analitov v ekstraktih vzorcev smo preverjali s pomočjo internega standarda heksaklorobenzena. Naredili smo ekstrakte treh paralelnih vzorcev s koncentracijo 0,16 mg/kg za vsak analit razen za: α -endosulfan: 0,107 mg/kg, β -endosulfan: 0,053 mg/kg, cis-permetrin: 0,059 mg/kg in trans-permetrin: 0,101 mg/kg. Vsak ekstrakt vzorca smo injicirali dvakrat. Analiti so stabilni pri 25°C v avtomatskem vzorčevalniku vsaj 3,5 dni in vsaj 22 dni v hladilniku pri 5°C. Le malation je stabilen 12 dni v hladilniku pri 5°C.

- **TOČNOST IN NATANČNOST**

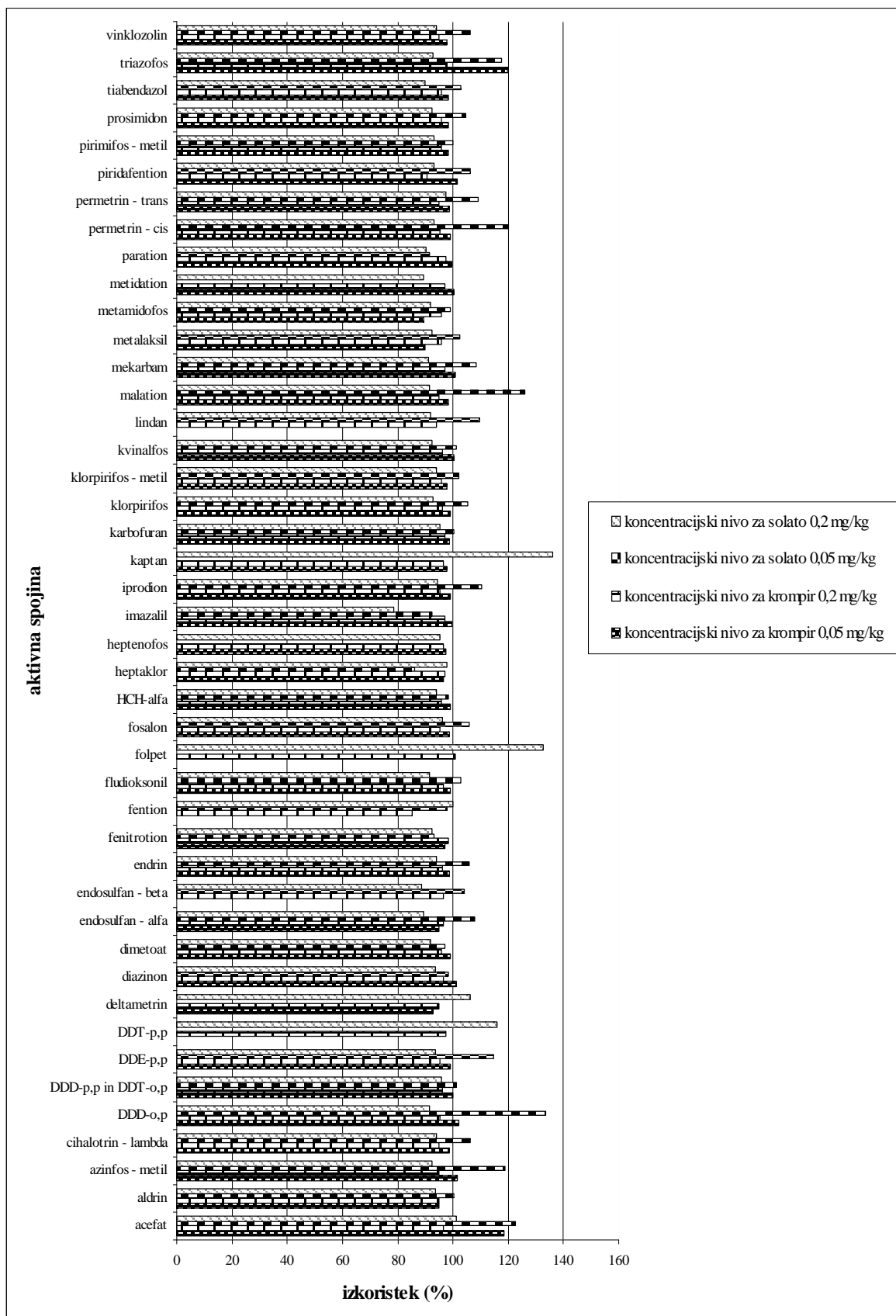
Točnost in natančnost metode smo preverjali tako, da smo desetim praznim vzorcem krompirja in solate pred ekstrakcijo dodali mešanico vseh 43 pesticidov in sicer na dveh koncentracijskih nivojih za vsak matriks: 0,05 in 0,2 mg/kg za večino spojin, razen za: α -endosulfan: 0,033 in 0,133 mg/kg, β -endosulfan: 0,017 in 0,067 mg/kg, cis-permetrin: 0,018 in 0,073 mg/kg, trans-permetrin: 0,032 in 0,127 mg/kg, ter za vsoto p,p-DDD in o,p-DDT: 0,1 in 0,4 mg/kg. Pri koncentracijskem nivoju 0,05 mg/kg so izkoristki za krompir varirali od 89 - 120%, za solato pa med 86 - 134%. Pri koncentracijskem nivoju 0,2 mg/kg pa so bili izkoristki za krompir od 85 - 101%, ter za solato od 79 - 136%. Metoda je kvantitativna, če se izkoristki gibljejo od 70 - 120% v koncentracijskem območju od 0,01 - 0,1 mg/kg in od 70 - 110% v koncentracijskem območju od 0,1 - 1 mg/kg.

4 SKLEPI

- Multirezidualna metoda je ustrezna za ekstrakcijo širokega spektra pesticidov od zelo polarnih do nepolarnih.
- Metoda je selektivna.
- Metoda je kvantitativna za večino spojin.
- Metodo smo uporabili za monitoring fitofarmaceutskih sredstev v kmetijskih pridelkih v letih 2001 in 2002.

5 LITERATURA

- Alder, L., Hill, A., Holland, P. T., Lantos, J., Lee, S. M., MacNeil, J. D., O'Rangers, J., van Zoonen, P., Ambrus, A. 1999. Guidelines for single-laboratory validation of analytical methods for trace-level concentrations of organic chemicals. A. Fajgelj, A. Ambrus, (ur.). 1999. Principles and practices of method validation: 179-252.
- Fillion, J., Sauve, F., Selwyn, J. 2000. J. AOAC Int., 83: 698-712.
- General Inspectorate for Health Protection, Ministry of Public Health, Welfare and Sport, 1996. Multi-residue Method 1, Netherlands 1996, 1. del: 1-22.
- Makovi, C. M., McMahon, B. M. F. D. A. (ur.). 1999. Pesticide Analytical Manual, Vol. 1, poglavje 302-7.
- Thier, H. P., Zeumer, H., D. F. G. (ur.). 1987. Manual of Pesticide Residue Analysis, Vol. 1: 383-400.
- Thier, H. P., Zeumer, H., D. F. G. (ur.). 1992. Manual of Pesticide Residue Analysis, Vol. 2: 31-36, 317-322.



Slika 3: Izkoristki na matriksu krompirja in solate.
Figure 3: Recoveries on potato and lettuce matrix.