

## **Výskyt rezíduí triazínových herbicídov v potravinách na počiatočnú výživu dojčiat**

JÁN ČEPČEK

**SÚHRN.** Je známe, že triazínové herbicídy z dôvodu chemickej stability a perzistencie prechádzajú z vody a krmív do mlieka. V tejto práci je dokázané, že triazíny sú prítomné, hoci iba v malých množstvách, aj v takej dôležitej súčasti detskej výživy ako sú potraviny na počiatočnú výživu dojčiat. Významné rozdiely v koncentráciách triazínových herbicídov medzi vzorkami potravín na počiatočnú výživu dojčiat pochádzajúcimi od rôznych výrobcov neboli zistené.

**KLÚČOVÉ SLOVÁ:** herbicídy; triazíny; expozícia; potraviny na počiatočnú výživu dojčiat

Kedže triazíny sú chemicky stabilné a v životnom prostredí perzistentné, môžu prechádzať z rastlinných krmív a vody do mlieka [1]. Táto práca sa zameriava na stanovenie šiestich triazínových herbicídov (atrazín, simazín, propazín, prometryn, desmetryn a terbutryn) v potravinách na počiatočnú výživu dojčiat.

Analýzou triazínových herbicídov v rôznych matriciach sa zaoberalo množstvo publikovaných prác [2-8]. Extrakčné metódy použité v tejto práci sú založené na postupoch publikovaných v prácach [9-12].

Pre stanovenie triazínov je plynová chromatografia všeobecne citlivejšia ako vysokoúčinná kvapalinová chromatografia, a preto sa aj väčšina stanovení malých množstiev ich rezíduí uskutočňuje práve ňou. Najčastejšie sa pri plynovo-chromatografickom stanovení používajú kolóny so stacionárnou fázou DB-1, OV-1 alebo stacionárne fázy na báze polyetylén glykolu [7].

Na stanovenie triazínov sa použila plynová chromatografia v spojení s dusíko-fosforovým detektorom, pretože v molekule triazínov je 5 dusíkov, takže odozva na tomto detektore je oproti uhlíkatým látkam vysoká a tento

---

RNDr. Ján ČEPČEK, Centrum pre chemické látky a prípravky, Limbová 14, 833 01 Bratislava. E-mail: cepcek@cchlp.sk

detektor je selektívny na stanovenie triazínových herbicídov. Pri porovnaní citlivosti plameňovo-ionizačného detektora (FID) a dusíko-fosforového detektora (NPD) je citlivejší NP-detektor a to 10- až 20-násobne.

## **Materiál a metódy**

### *Chemikálie a vzorky*

Acetón, p. a. (Lachema, Brno, Česká republika), *n*-hexán p. a., *n*-heptán p. a., chloroform p. a., metanol p. a. (Merck, Darmstadt, Nemecko), Florisil (Merck, Darmstadt, Nemecko), bezvodý síran sodný (Merck, Darmstadt, Nemecko), chlorid sodný (Mikrochem, Pezinok, Slovenská republika), vodný roztok kyseliny octovej ( $c = 2 \text{ mol.l}^{-1}$ ), vodný roztok hydroxidu sodného ( $c = 1 \text{ mol.l}^{-1}$ ).

### *Štandardy*

Simazín, prometryn, tebutryn (PolyScience, Niles, Illinois, USA), atrazín, propazín, desmetryn (Labor Dr. Ehrenstorfer, Augsburg, Nemecko).

### *Vzorky*

Dvanásť rôznych typov vzoriek potravín na počiatočnú výživu dojčiat uvádzaných na trh v SR pochádzajúcich od piatich výrobcov zo Slovenska aj zo zahraničia (Holandsko a Česká republika).

### *Prístroje a zariadenia*

Presné váhy a analytické váhy Sartorius L 2200P (Sartorius AG, Hamburg, Nemecko), laboratórna sušiareň HS 31A (Laboratorní přístroje, Praha, Česká republika), rotačná vákuová odparka Heidolph Instruments (Schwabach, Nemecko).

### *Deproteinizácia a extrakcia*

Vzorky potravín na počiatočnú výživu dojčiat odobrané z maloobchodnej siete sa deproteinizovali. 10 g vzorky sa rozpustilo v horúcej destilovanej vode podľa návodu výrobcu, zmiešalo s 20 ml octanového tlmivého roztoku (kyselina octová,  $c = 2 \text{ mol.l}^{-1}$ ; hydroxid sodný,  $c = 1 \text{ mol.l}^{-1}$ ; 1:1, v/v) a 60 ml metanolu. Vzniknutá zmes vo vode s metanolom sa vymrazila počas 20-tich minút, vyvrážený podiel sa prefiltroval cez skladaný filtračný papier a premyl 20 ml destilovanej vody. Deproteinizovanie sa opakovalo a k spojeným filtrátom sa pridalo 100 ml 15%-ného roztoku chloridu sodného. Takto získaný

roztok sa 3-krát extrahoval 25 ml chloroformu, vysušil bezvodým síranom sodným a zahustil na odparke pri 40 °C na objem 2 ml.

### *Čistenie*

Po prečistení deproteinizovaných a extrahovaných vzoriek sa optimalizoval výber sorbentu ako aj výber elučného činidla a jeho objem. Zahustené chloroformové extrakty sa čistili nanosením na florisilovú kolónu a eluovaním 30 ml chloroformu, ktorý sa pri 40 °C odparil práve do sucha a rozpustil v 1 ml *n*-hexánu.

### *Plynovochromatografická analýza*

Na plynovochromatografickú analýzu sa použil plynový chromatograf GC 8000 Top s automatickým injektorom AS 800 a detektorom NPD 800 (výrobca ThermoQuest Italia, Miláno, Taliansko). Do injektora sa dávkovali 2 µl vzorky v *n*-hexáne.

### *GC parametre pre analýzu*

Injektor:	Splitless 1 min, 250 °C
Kolóna:	50 m × 0,32 mm x 0,25 µm, ULTRA 2 (Crosslinked 5% Ph Me Silicone)
Detektor:	NPD, 300 °C
Teplotný program termostatu:	100 °C, stúpanie 20°C/min do 170 °C, 1°C/min do 250 °C, 5 minút izotermicky
Nosný plyn:	dusík (99,999 %), stredná rýchlosť nosného plynu $\bar{u} = 10,24 \text{ cm.s}^{-1}$

## **Výsledky a diskusia**

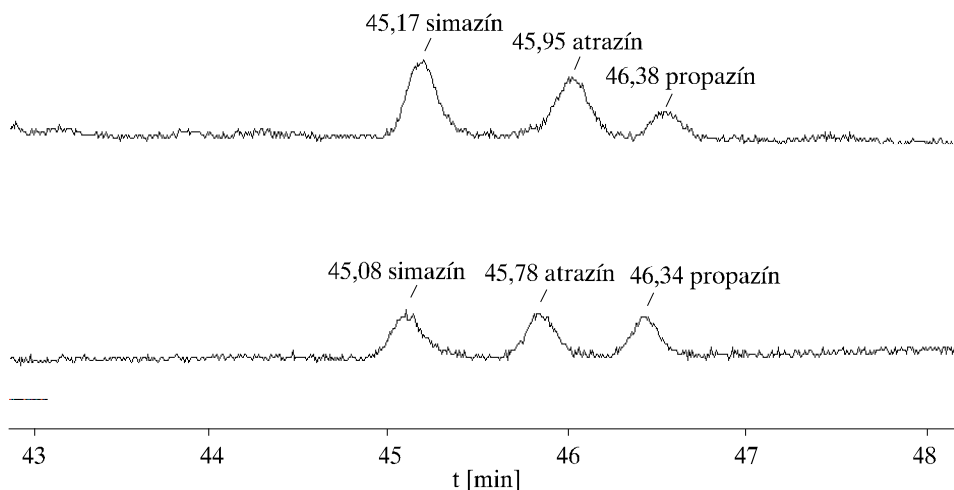
Pri vývoji plynovo-chromatografickej metódy stanovenia bolo vzhľadom na potrebu účinného rozdelenia jednotlivých triazínov potrebné optimalizovať výber kolóny, jej dĺžku a priebeh teplotného programu. Po optimalizácii sa podarilo dosiahnuť dostatočné rozdelenie všetkých stanovovaných triazínov bez rušivého vplyvu matrice. Relatívne dlhé retenčné časy jednotlivých píkov síce so stúpajúcim časom znižujú citlivosť stanovenia, ale teplotný program a dĺžka kolóny, ktoré to spôsobili, boli nutné kvôli eliminácii iných rušivých píkovo pri stanovení.

Linearita závislosti koncentrácie triazínov od odozvy detektora vyjadrená hodnotami korelačných koeficientov sa pohybovala v rozmedzí od

0,9916 do 0,9982. Medza stanovenia bola  $0,0001 \text{ mg.kg}^{-1}$  a reprodukovateľnosť vyjadrená hodnotou smerodajnej odchýlky sa pohybovala v intervale 10,9–27,8 %. Výťažnosť metódy pre stanovené zlúčeniny bola pre simazín 89,8 %, pre atrazín 81,7 %, pre propazín 75,0 %, pre desmetryn 38,8 %, pre prometryn 65,7 % a pre terbutryn 56,3 %.

Obsah triazínov vo vzorkách potravín na počiatočnú výživu dočiat je v [tab. 1](#). Na [obr. 1](#) je časť chromatogramov štandardu (dolná krivka) a reálnej vzorky potraviny na počiatočnú výživu dočiat (horná krivka). Na obrázku možno vidieť píky simazínu, atrazínu a propazínu. Na [obr. 2](#) je druhá časť tých istých chromatogramov s píkmi desmetrynu, prometrynu a terbutrynu.

Z obrázkov je zrejmé, že vzhľadom na odozvu detektora na rezíduá triazínov v reálnych vzorkách sa ich koncentrácie blížia k medzi stanovenia metódy. Je pravdepodobné, že pri použití menej selektívneho detektora by mohli byť rušené matricovým efektom, preto je NP-detektor vhodnejší na stanovenie malých množstiev rezíduí. Pozitívne identifikované píky jednotlivých triazínov sa následne potvrdili plynovo-chromatografickou analýzou v spojení hmotnostným detektorom (GC-MS).



OBR. 1. Prvá časť chromatogramu štandardu (dolná krivka) a vzorky potraviny na počiatočnú výživu dočiat (horná krivka).  
FIG. 1. The first part of the chromatogram of the standard (lower curve) and of the infant formula sample (upper curve).

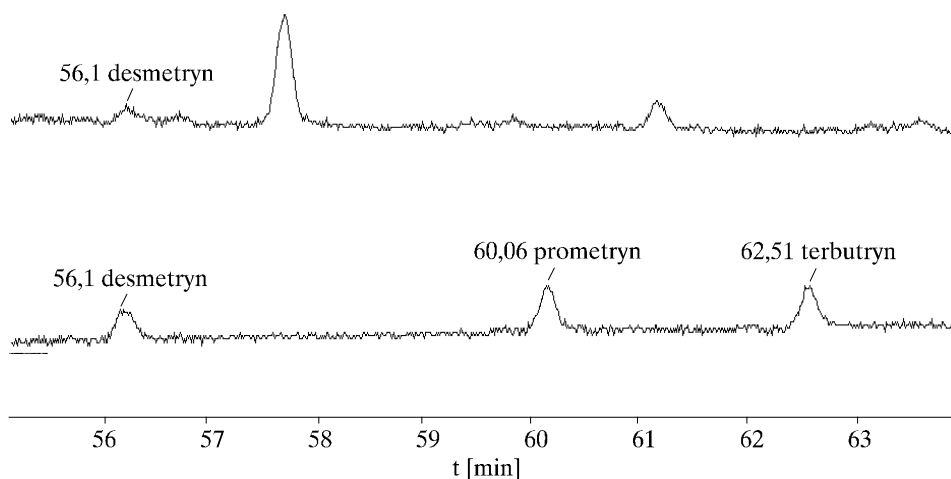
TAB. 1. Obsah triazínov vo vzorkách potravín na počiatočnú výživu dojčiat.

TAB. 1. Triazine contents in infant formula samples.

Vzorka <sup>1</sup>	Koncentrácia <sup>2</sup> [mg.kg <sup>-1</sup> ]					
	simazín	atrazín	propazín	desmetryn	prometryn	terbutryn
1	p. m. s.	p. m. s.	0,0004	0,0006	p. m. s.	p. m. s.
2	p. m. s.	p. m. s.	p. m. s.	p. m. s.	p. m. s.	p. m. s.
3	p. m. s.	0,0006	0,0004	0,0006	p. m. s.	0,0006
4	0,0003	0,0004	0,0003	0,0002	p. m. s.	0,0014
5	p. m. s.	p. m. s.	0,0004	0,0007	p. m. s.	p. m. s.
6	p. m. s.	p. m. s.	0,0004	p. m. s.	p. m. s.	0,0015
7	p. m. s.	0,0006	0,0007	0,0005	p. m. s.	0,0004
8	0,0004	0,0003	0,0005	p. m. s.	p. m. s.	0,0004
9	0,0004	p. m. s.	0,0005	0,0005	p. m. s.	0,0014
10	p. m. s.	p. m. s.	p. m. s.	p. m. s.	p. m. s.	p. m. s.
11	p. m. s.	p. m. s.	0,0006	0,0008	p. m. s.	p. m. s.
12	p. m. s.	p. m. s.	0,0005	0,0008	p. m. s.	p. m. s.

p. m. s. - pod medzou stanovenia.

p. m. s. - below the limit of quantification. 1 - sample, 2 - concentration.



OBR. 2. Druhá časť chromatogramu štandardu (dolná krivka) a vzorky potraviny na počiatočnú výživu dojčiat (horná krivka).

FIG. 2. Second part of the chromatogram of the standard (lower curve) and of the infant formula sample (upper curve).

## Záver

Z výsledkov stanovení je zrejmé, že koncentrácie stanovovaných triazínov vo vzorkách potravín na počiatočnú výživu dojčiat sú nízke. Potraviny na počiatočnú výživu dojčiat sa pripravujú z mlieka, ktoré sa starostlivo vyberá a vyššie množstvá rezíduí triazínových herbicídov by boli prekvapujúce. Je pravda, že s vývojom prístrojovej techniky a metodík používaných pri analýze rezíduí je možné stanovovať čoraz nižšie koncentrácie a preto aj počet pozitívne detegovaných vzoriek sa zvyšuje, ale pri porovnaní s absolútnymi množstvami stanovenými v minulosti nie je dôvod na znepokojenie. Ak porovnáme koncentrácie rezíduí triazínov v potravinách na počiatočnú výživu dojčiat pochádzajúcich od výrobcov v zahraničí a na Slovensku, stanovené koncentrácie z pohľadu dosiahnutých analytických parametrov metódy nevykazujú významné rozdiely.

## Literatúra

1. LAGANA, A. - MARINO, A. - FAGO, G.: Evaluation of double solid-phase extraction system for determining triazine herbicides in milk. *Chromatographia*, 41, 1995, s. 178-182.
2. VAN DER HOFF, G. R. - VAN ZOONEN, P.: Trace analysis of pesticides by gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 843, 1999, s. 301-322.
3. PLANAS, C. - CAIXACH, J. - SANTOS, F. J. - RIVERA, J.: Occurrence of pesticides in Spanish surface waters. Analysis by high-resolution gas chromatography coupled to mass spectrometry. *Chemosphere*, 34, 1997, s. 2393-2406.
4. LEE, H.-B. - STOKKER, Y. D.: Analysis of eleven triazines in natural waters. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 69, 1986, s. 568-572.
5. POTTER, T. L. - CARPENTER, T. - PUTMAN, R. - REDDY, K. - CLARK, J. M.: Rapid method for analysis of atrazine and acetanilide herbicides groundwater by micro liquid/liquid extraction. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 39, 1991, s. 2184-2187.
6. TADEO, J. L. - SANCHEZ-BRUNETE, C. - GARCÍA-VALCARCEL, A. I. - MARTÍNEZ, L. - PÉREZ, R. A.: Determination of cereal herbicide residues in environmental samples by gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 754, 1996, s. 347-365.
7. TEKEĽ, J. - KOVAČIČOVÁ, J.: Chromatographic methods in the determination of herbicide residues in crops, food and environmental samples. *Journal of Chromatography*, 643, 1993, s. 291-303.
8. TANABE, A. - KAWATA, K.: Determination of triazine pesticides and related compounds in environmental water by liquid chromatography-mass spectrometry. *Analytical Sciences*, 20, 2004, s. 227-230.
9. TEKEĽ, J. - FARKAŠ, P. - SCHULTZOVÁ, K. - KOVAČIČOVÁ, J. - SZOKOLAY, A.: Analysis of triazine herbicides in butter and pasteurized milk. *Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung*, 186, 1988, s. 319-322.
10. VÍDEN, I. - RATHOUSKÁ, Z. - DAVÍDEK, J. - HAJŠLOVÁ, J.: Use of gas liquid chromatography/mass spectrometry for triazine herbicide residues analysis in forage and milk. *Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung*, 185, 1987, s. 98-105.

11. TEKEĽ, J. - FARKAŠ, P.: Stanovenie rezíduí triazínových herbicídov v masle. Potravinárske vedy, 6, 1988, s. 23-28.
12. VARHOLÁKOVÁ, L.: Stanovenie rezíduí triazínových herbicídov v náhradnej detskej výžive kapilárnou plynovou chromatografiou. [Diplomová práca.] Bratislava : Farmaceutická fakulta Univerzity Komenského, 2000. 65 s.

Do redakcie došlo 6.4.2004.

#### **Incidence of residues of triazine herbicides in infant formulae**

ČEPČEK, J.: Bull. potrav. Výsk., 43, 2004, p. 101-107.

SUMMARY. It is known that triazine herbicides because of their chemical stability and persistence in the environment, are transferred from feed or from well water to milk. The present work demonstrates that triazines are present in such an important component of babies diet as infant formulae, even if in low concentrations. No substantial differences between the concentrations of triazine herbicides under study have been found between infant formulae from various producers.

KEYWORDS: herbicides; triazines; exposure; infant formulae