

Stanovenie rezíduí močovínových herbicídov v poľnohospodárskych plodinách chromatografiou na tenkých vrstvách

KATARÍNA SCHULTZOVÁ – JOZEF TEKEL – JANA KOVAČIČOVÁ

Súhrn. Práca sa zaoberá stanovením rezíduí močovínových herbicídov v mrkve, rajčiakoch a cibuli. Konečné stanovenie metoxuronu, chloroxuronu, metabenzthiazuronu a linuronu sa robí chronometrickou metódou po rozdelení herbicídov na tenkej vrstve silikagélu. Medza stanovenia metódy je $0,01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (metoxuron) a $0,005 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (chloroxuron, metabenzthiazuron a linuron). Priemerná výťažnosť metódy overená na modelových vzorkách je 85 %. Metóda umožňuje súčasné stanovenie triazinového herbicídu prometrynu.

Každoročná aplikácia pesticídnych prípravkov v poľnohospodárstve je impulzom pre analytikov a hygienikov sledovať obsah ich rezíduí v jednotlivých zložkách životného prostredia. Herbicídy tvoria asi 70 % objemu spotrebovaných pesticídnych prípravkov na ochranu rastlín. Z nich v súčasnosti nadobúda význam skupina herbicídnych zlúčenín na báze derivátov fenylmočoviny. Príklady použitia vybraných herbicídov tohto typu v praxi sú v tabuľke 1.

Plodiny a účinné látky, ktorými sme sa v práci zaoberali, sme zvolili vzhľadom na údaje v tabuľke 1.

Rezíduá močovínových herbicídov sú jednou z problémových oblastí analýzy rezíduí. Plynová chromatografia, najzaužívanejšia metóda na analýzu rezíduí, zlyháva v dôsledku termickej nestálosti týchto látok. Tento nedostatok niektorí autori obchádzajú použitím rôznych derivatizačných techník, čo však komplikuje a predlžuje analýzu. Bez derivatizácie sa dajú rezíduá močovínových herbicídov stanoviť kvapalinovou chromatografiou, avšak pri použití bežného UV detektora vzniká problém nedostatočnej selektivity.

Aj chronometrická metóda [2, 3], vypracovaná na analýzu rezíduí herbicídov – inhibítorov Hillovej reakcie (močovínové herbicídy patria do tejto skupiny), umožňuje stanovenie bez derivatizácie, po chromatografickom rozdelení na tenkej vrstve.

RNDr. Katarína Schultzová, Ing. Jozef Tekel, CSc., Ing. Jana Kovačičová, CSc., Výskumný ústav potravinársky, Trenčianska 53, 825 09 Bratislava.

Tabuľka 1. Použitie herbicídnych prípravkov do poľnohospodárskych plodín [1]
Table 1. Application of herbicide additives into agriculture plants [1]

Účinná látka ¹	Plodina ²	Prípravok ³
chlorbromuron ⁴	mrkva, zemiaky, hrach, šošovica, sója, kukurica ¹⁰	Maloran
chloroxuron ⁵	mrkva, cibuľa, cesnak, jahody ¹¹	Tenoran
linuron ⁶	mrkva, petržlen, zemiaky, obilniny, strukoviny, kukurica ¹²	Afalon, Kumirol, Linuron
metabenzthiazuron ⁷	cibuľa, cesnak, pšenica, trávny na semeno ¹³	Tribunil
metoxuron ⁸	mrkva, hrach, jačmeň, pšenica ¹⁴	Dosanex
metobromuron ⁹	tabak, fazuľa, cibuľa ¹⁵	Patoran

¹Active substance; ²Crop; ³Preparation; ⁴Chlorbromuron; ⁵Chloroxuron; ⁶Linuron; ⁷Metha benzthiazuron; ⁸Metoxuron; ⁹Metobromouron; ¹⁰Carrot, potatoes, pea, letucce, soya, maize; ¹¹Carrot, onion, garlic, strawberries; ¹²Carrot, parsley, potatoes, cereals leguminous, maize; ¹³Onion, garlic, wheat, grass seed; ¹⁴Carrot, pea, barley, wheat; ¹⁵Tobacco, bean, onion.

Zvláštnym analytickým problémom je aj stanovenie rozkladných produktov močovínových herbicídov, t. j. substituovaných anilínov.

Dornseiffen a Verwaal [4] použili na stanovenie rezíduí močovínových herbicídov metódu GLC/ECD po alkalickéj hydrolýze zlúčenín na príslušné anilíny a následnej bromácii. Analýzou rezíduí močovínových herbicídov a ich anilínových degradačných produktov vo vode, pôde a rastlinnom materiáli sa zaoberali de Kok a kol. [5]. Metóda sa zakladá na stanovení derivátov močovín a anhydridom kyseliny heptafluoromaslovej a osobitne derivátov anilínov technikou GLC/ECD. Postup sa rozpracoval pre 15 močovínových herbicídov a 11 anilínov. Pri použití techniky HPLC/UV sa dosiahla bez derivatizácie, iba po vhodnom vyčistení extraktu, medza stanovenia 0,015 mg · kg⁻¹ pre metoxuron v rajčiakoch [6] a 0,02 mg · kg⁻¹ pre diuron v špargli [7]. Luchtefeld [8] zaradil medzi kolónu kvapalinového chromatografu a fluorescenčný detektor zariadenie na fotodegradáciu rozdelených materských zlúčenín. Fotodegradačné produkty derivatizoval ortohtalaldehyd. Na modelových vzorkách dosiahol priemernú výťažnosť 95 % na hladine rezíduí 0,05 mg · kg⁻¹, resp. 98 % výťažnosť na hladine rezíduí 0,5 mg · kg⁻¹ pre 6 močovínových herbicídov v 8 plodinách. V práci študoval iba materské látky.

Kováč a kol. [9] konkrétne rozpracovali chronometrickú metódu [2, 3] na stanovenie rezíduí močovínových herbicídov v pšenici.

Cieľom našej práce bolo rozšíriť aplikáciu chronometrickej metódy stanovenia rezíduí močovínových herbicídov vo vybraných plodinách.

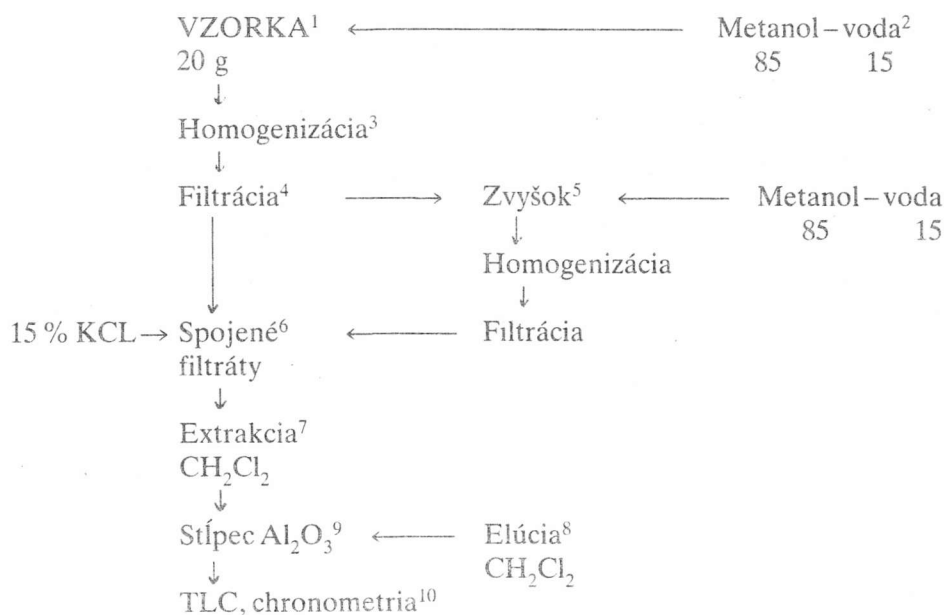
Experimentálna časť

Materiál a pomôcky. Štandardné roztoky herbicídov (metoxuron, chloroxuron, metabenzthiazuron, linuron) v acetóne ($c = 10 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$):

- oxid hlinitý, neutrálny podľa Brockmanna II-III (80–100 mesh),
- síran sodný, bezvodný, žihaný 18 hodín pri teplote 600°C ,
- mobilná sústava pre TLC: chloroform–octan etylový (9:1) v/v,
- chromatografické dosky Silufol® 20 × 20 cm, prečistené vyvíjaním v acetóne.

Prípravu homogenátu chloroplastov, detekčného skúmadla a chronometrické vyhodnotenie chromatogramu opisujú práce [2, 3, 9].

Postup pri analýze. K vzorke rastlinného materiálu (20 g) sa pridá 100 ml zmesi metanol–voda (85 + 15) a homogenizuje sa 2 minúty v extrakčnom homogenizéri Ultra Turrax. Zmes sa prefiltruje, spojené filtráty sa zriedia 30 ml 15 % vodného roztoku chloridu draselného a pridá sa 170 ml vody. Rezíduá herbicídov sa extrahujú 3 × 50 ml metylénchloridu alebo chloroformu. Ex-



Obr. 1. Schéma analýzy rezíduí močovínových herbicídov v rastlinnom materiáli.

Fig. 1. Analysis scheme of urea herbicide residues in plant material. (¹Sample; ²Methanol + water; ³Homogenization; ⁴Filtration; ⁵Residue; ⁶Joined filtrates; ⁷Extraction; ⁸Elution; ⁹Column; ¹⁰Chronometry.)

trakt sa vysuší filtráciou cez vrstvu bezvodého síranu sodného, zahustí sa na vákuovej rotačnej odparke na objem asi 2 ml. Zahustený extrakt sa prečistí na stĺpci 5 g oxidu hlinitého prevrstveného 2 g bezvodého síranu sodného v kolóne (1 × 40 cm), ktorý sa vopred premyje 25 ml metylénchloridu. Rezíduá močovínových herbicídov sa eluujú 35 ml metylénchloridu. Zachytený eluát sa odparí do poslednej kvapky a odparok sa rozpustí v 1 ml acetónu. Z acetónového roztoku sa nanášajú vhodné objemy (10 µl) na chromatografickú dosku Silufol® a po vyvinutí a vysušení chromatogramu sa stanoví obsah rezíduí chronometrickou metódou, podrobne opísanou v prácach [2, 3, 9].

Celý postup schematicky znázorňuje obrázok 1.

Výsledky a diskusia

Výťažnosť opísanej analytickej metódy sa overila v modelových pokusoch na mrkve, cibuli a rajčiakoch, do ktorých sa pridali študované herbicídne zlú-

Tabuľka 2. Výťažnosť stanovenia rezíduí močovínových herbicídov metódou TLC v mrkvi, rajčiakoch a cibuli

Table 2. Recovery of urea herbicide residues determination by TLC method in carrot, tomatoes and onion

Herbicíd ¹	Plodina ²	Hladina rezíduí ³ [mg . kg ⁻¹]	Výťažnosť a interval spoľahlivosti ⁴ [%]
metoxuron ⁵	mrkva ¹⁰	0,1 (a)	84,3 ± 5,1
		0,02 (a)	82,6 ± 7,4
	rajčiaky ¹¹	0,1 (b)	80,7
		0,02 (b)	77,6
chloroxuron ⁶	mrkva ¹⁰	0,1 (a)	83,8 ± 6,6
		0,02 (a)	79,0 ± 5,1
	cibuľa ¹²	0,1 (a)	92,9 ± 4,1
		0,02 (b)	96,2
metabenzthiazuron ⁷	mrkva ¹⁰	0,1 (a)	84,9 ± 5,6
		0,02 (a)	78,7 ± 5,7
	cibuľa ¹²	0,1 (a)	86,4 ± 10,2
		0,02 (b)	78,7 ± 5,7
linuron ⁸	mrkva ¹⁰	0,1 (a)	83,8 ± 4,6
		0,02 (a)	79,6 ± 6,3
prometryn ⁹	rajčiaky ¹¹	0,1 (b)	90,0
		0,02 (b)	94,8
	cibuľa ¹²	0,1 (a)	84,8 ± 8,2
		0,02 (b)	94,6

(a) 5 stanovení; Five determinations.

(b) 3 stanovenia; Three determinations.

¹Herbicide; ²Crop; ³Residue level; ⁴Recovery and reliability interval; ⁵Chloroxuron; ⁶Methabenzthiazuron; ⁸Linuron; ⁹Prometryn; ¹⁰Carrot; ¹¹Potatoes; ¹²Onion.

čeniny na hladine rezíduí 0,1, resp. 0,02 mg . kg⁻¹. Hodnoty výťažnosti zhŕňa tabuľka 2. Výťažnosť metódy na hladine rezíduí 0,1 mg . kg⁻¹ bola pre študované herbicídy 80–92 %, na hladine rezíduí 0,02 mg . kg⁻¹ bola 77–96 %. Vzhľadom na to, že ako herbicíd do mrkvy, rajčiakov a cibule sa používa aj triazinový preparát prometryn [1], ktorý je tiež inhibítorom Hillovej reakcie, overovali sme, či prípadná prítomnosť jeho rezíduí v analyzovanej plodine neovplyvní stanovenie rezíduí močovínových herbicídov. V modelových pokusoch na rajčiakoch a cibuli s hladinou rezíduí prometrynu 0,1 a 0,02 mg . kg⁻¹ sme dokázali, že rezíduá prometrynu sa uvedeným postupom stanovia popri rezíduách močovínových herbicídov v jednom postupe, s priemernou výťažnosťou 87 %, resp. 94 % (tab. 2).

Medzu stanovenia metódy pre študované herbicídne zlúčeniny uvádza tabuľka 3.

Tabuľka 3. Medza stanovenia niektorých močovínových herbicídov a preometrynu chronometrickou metódou

Table 3. Determination thresholds of some urea herbicides and prometryne by chronometric method

Herbicíd ¹	Medza stanovenia ² [mg . kg ⁻¹]
chloroxuron, metabenzthiazuron, ³ linuron, prometryn ⁴ metoxuron ⁵	0,005
	0,01

¹Herbicide; ²Determination threshold; ³Chloroxuron, methabenzthiazuron; ⁴Linuron, prometryn; ⁵Methoxuron.

Dosiahnuté hodnoty 0,005–0,01 mg . kg⁻¹ sú dostatočné vzhľadom na maximálne limity rezíduí (MLR) študovaných herbicídov v plodinách.

V ČSSR tieto limity zatiaľ nie sú stanovené, v Maďarsku platí pre rezíduá močovínových herbicídov linuronu a chloroxuronu v rôznych plodinách MLR 0,1 mg . kg⁻¹, pre rezíduá metoxuronu 0,2 mg . kg⁻¹ [10].

Podľa odporúčaní Medzinárodnej únie pre čistú a aplikovanú chémiu (IUPAC) sa pre rezíduá, ktoré majú stanovený MLR na úrovni 0,1 mg . kg⁻¹, vyžaduje medza stanovenia metódy 0,02 mg . kg⁻¹ [11], čo uvedená metóda spĺňa.

Vypracovaná analytická metóda je jednoduchá, nevyžaduje náročné prístrojové vybavenie laboratória a je vhodná na rutinnú prácu, napr. pri kontrolnej praxi, môže sa využiť aj ako screeningová, na orientačné zhodnotenie výskytu rezíduí v oblasti hygienického limitu. Selektívna biochemická detekcia na základe inhibície Hillovej reakcie umožňuje súčasne identifikáciu her-

bicídnej zlúčeniny. Priama metóda chronometrického stanovenia po rozdelení TLC nevyžaduje derivatizáciu, poskytuje dostatočnú výťažnosť (> 75 %) a získané výsledky sa dajú porovnať s metódou GLC, čo sme potvrdili v práci pri sledovaní obsahu rezíduí triazinových herbicídov v mlieku a masle [12]. Výhodou metódy je multireziduálny charakter, ktorý umožňuje po dostatočnom chromatografickom rozdelení na vrstve silikagélu paralelne stanoviť reziduá močovínových a triazinových herbicídov v jednom postupe.

Prednosťou prístrojových chromatografických metód (GLC, HPLC) je vyššia separačná účinnosť, exaktný spôsob vyhodnotenia chromatogramu, ako aj nezávislosť od zdroja chloroplastov potrebných na biochemickú detekciu.

Doterajšie výsledky naznačujú, že vypracovaný postup na izoláciu rezíduí a čistenie extraktov z rastlinných materiálov je vhodný aj na konečné stanovenie metódou GLC.

Literatúra

1. Seznam povolených přípravků na ochranu rostlin. Praha, FMZaV ČSSR 1988.
2. KOVÁČ, J. – KURUCOVÁ, M. – BÁTORA, V. – TEKEL, J. – STRNISKOVÁ, V., J. Chromatogr., 280, 1983, s. 176.
3. KOVÁČ, J. – TEKEL, J. – KURUCOVÁ, M., Z. Lebensm.-Unters. Forsch., 184, 1987, s. 96.
4. DORNSEIFFEN, J. V. – VERWAAL, W., Med. Fac. Landbouww. Rijksuniv. Gent, 44, 1989, s. 876.
5. De KOK, A. – van OPSTAL, M. – de JONG, T. – HOOGCARSPEL, E. – GEERDINK, R. B. – FREI, R. W. – BRINKMAN, U. A. T., Int. J. Environ. Anal. Chem., 18, 1984, s. 101.
6. BOLZONI, I. – DAGNINO, M. R., Ind. Conserve, 60, 1985, s. 18.
7. GOEWIE, C. E. – HOGENDOORN, E. A., Food Addit. Contam., 2, 1985, s. 217.
8. LUCHTEFELD, R. G., J. Assoc. Off. Anal. Chem., 70, 1987, s. 740.
9. KOVÁČ, J. – ZELENÁK, J. – KURUCOVÁ, M. – TEKEL, J., Agrochémia, 26, 1986, s. 115.
10. Növényvédő szerek, műtrágyák. Budapest, Mezőgazdasági Kiadó 1986.
11. FREHSE, H., Proc. 6th IUPAC Congress of Pesticide Chemistry (Eds. Greenhalgh, R., Roberts, T. R.). Ottawa 1986, pp. 293.
12. TEKEL, J. – FARKAŠ, P. – SCHULTZOVÁ, K. – KOVAČIČOVÁ, J. – SZOKOLAY, A., Z. Lebensm.-Unters. Forsch., 186, 1988, s. 319.

Do redakcie došlo 13. 12. 1988

Определение остаточных количеств гербицидов типа фенилмочевины тонкослойной хроматографией

Резюме

В статье описан метод определения остатков гербицидов – производных фенилмочевины в моркови, помидорах и луке. Окончательное определение метоксулона, хлороксулона, метабензтиазулона и линулона происходит хронометрическим методом, после распределения остатков на тонких слоях силикагеля. Нижний предел определения метода – $0,01 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$ (метоксурон) и $0,005 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$ (хлороксурон, метабензтиазурон, линурон). Средний процент определения (воспроизводимость метода) в модельных экспериментах – 85 %. Метод позволяет одновременно определить также остатки триазинового гербицида прометрина.

Analysis of the residues of phenylurea herbicides in agricultural crops by thin-layer chromatography

Summary

The paper describes the determination of the residues of phenyl urea herbicides in carrot, tomatoes and onion. Chronometric technique is employed for the quantitation of the contents of metoxuron, chloroxuron, metabenzthiazuron, and linuron following their separation on a silica gel thin layer. The determination limit of the method is 0.01 mg kg^{-1} for metoxuron and 0.005 mg kg^{-1} for chloroxuron, metabenzthiazuron and linuron, at an average recovery of 85 %. The triazine herbicide prometryn can be also determined simultaneously.