



*A kép illusztráció / Picture is for illustration only  
Fotó/Photo: Tolokán Adrienn*

# Növényvédő szerek mérése élelmiszerekből SFE-SFC-MS/MS- rendszerrel

**Kulcsszavak:** SFE-SFC-MSMS, növényvédő szerek maradékai, szuperkritikus folyadék extrakció (SFE), szuperkritikus folyadékkromatográfia (SFC), tömegspektrometria, QuEChERS, hidrofíli interakciós kromatográfia

## 1. Összefoglalás

Tanulmányomban növényvédő szerek élelmiszerekből történő mérését mutatom be szuperkritikus folyadék extrakció (Supercritical Fluid Extraction – SFE) és szuperkritikus folyadékkromatográfia (Supercritical Fluid Chromatography – SFC) online kapcsolatával és tandem tömegspektrometriás detektálással. Alávettem továbbá szerves klórtartalmú peszticidek szuperkritikus extraktumát GC-MS/MS analízisnek is. Az SFC hatékony technikának bizonyult növényvédő szerek mérésére széles kémiai struktúra, polaritás és molekulatömeg tartományban. Száz különböző peszticidmolekulát extraháltam és mértem különböző élelmiszermatrixokból online SFE-SFC-MS/MS-technikával. A teljes folyamatra nézve jó ismételhetőség jellemző 1-10 ng/g koncentráció tartományban. Az LOQ értékek 0,1-10 µg/L tartományba estek. A rendszer konfigurációja lehetővé teszi, hogy automatikusan offline SFC-re váltsunk. Az így nyert extraktumokat GC-MS vizsgálatra bocsátva a legtöbb szerves klórtartalmú növényvédő szerre jó pontosság (80-125 %) érhető el.

## 2. Bevezetés

A növényvédő szerek emberi szervezetre gyakorolt káros hatása nagy bizonytalanságot hordoz, mert alacsony koncentrációban, hosszú ideig tartó kitettség lehetséges, ezért a növényvédő szerek mérése fontos, és kihívást jelent a laboratóriumok számára. Következésképpen, szerte a világon szigorúbb élelmiszerbiztonsági szabályozást sürgetnek, amivel nyomást gyakorolnak a növényvédőszer-vizsgáló laboratóriumokra, azért, hogy bővítsék a célkomponensek listáját, és alacsonyabb koncentrációkat tudjanak detektálni [1].

A növényvédőszer-analitikában főként a GC-MS és LC-MS technikákat használják. A komponensek széles fizikokémiai tulajdonsága miatt gyakran két külön technika – a GC-MS/MS és az LC-MS/MS – alkalmazására van szükség. Általánosságban, az LC-t részesítik előnyben poláros és nem illékony komponensek,

míg a GC-t az illékony komponensek mérésére alkalmazzák [2]. A gyakorlatban növekvő igény van egy olyan összetett rendszerre, amely egyszerre sok eltérő tulajdonságú növényvédő szert képes detektálni és a minta-előkészítő egységet is magában foglalja.

Külön előny az, hogy a minta extrakcióját szuperkritikus fluidum alkalmazásával végzik el.

A szuperkritikus folyadékok karakterisztikájukat tekintve hasonlítanak a gázokra és a folyadékokra is: alacsony viszkozitás, nagy diffúzivitás és oldhatóság jellemző rájuk. A széndioxid szuperkritikus állapotúvá válik relatíve alacsony hőmérsékleten és nyomáson (31.1 °C és 7.38 MPa). Alacsony toxicitása, inertége, elérhetősége és alacsony ára miatt a szuperkritikus széndioxidot széles területen alkalmazzák [3]. Az általánosan alkalmazott analitikai módszerek offline minta-előkészítést biztosítanak, amit kromatográfias analízis követ.

<sup>1</sup> Shimadzu Europa GmbH, Duisburg, Németország

Az általunk alkalmazott berendezés jelentősen csökkenti a minta-előkészítésre fordított időt, és csökkenti a manuális munka által bevezethető hiba lehetőségét is [4]. Ez az új technika automatizálja a minta-előkészítést: a mintamátrix szuperkritikus folyadék extrakciója után a minta emberi beavatkozás nélkül kerül az analitikai kolonnára. A szuperkritikus extrakció (SFE) gyakran és sikeresen használható extrakciós módszer, amely alkalmas növényvédő szerek maradárainak kivonására élelmiszer mátrixból. A szuperkritikus széndioxid (SC-CO<sub>2</sub>) működő SFE-rendszer előnye az, hogy kevés szerves oldószert fogyaszt, kevésbé toxikus és a SC-CO<sub>2</sub>-t használat után könnyű eltávolítani az előkészített mintából.

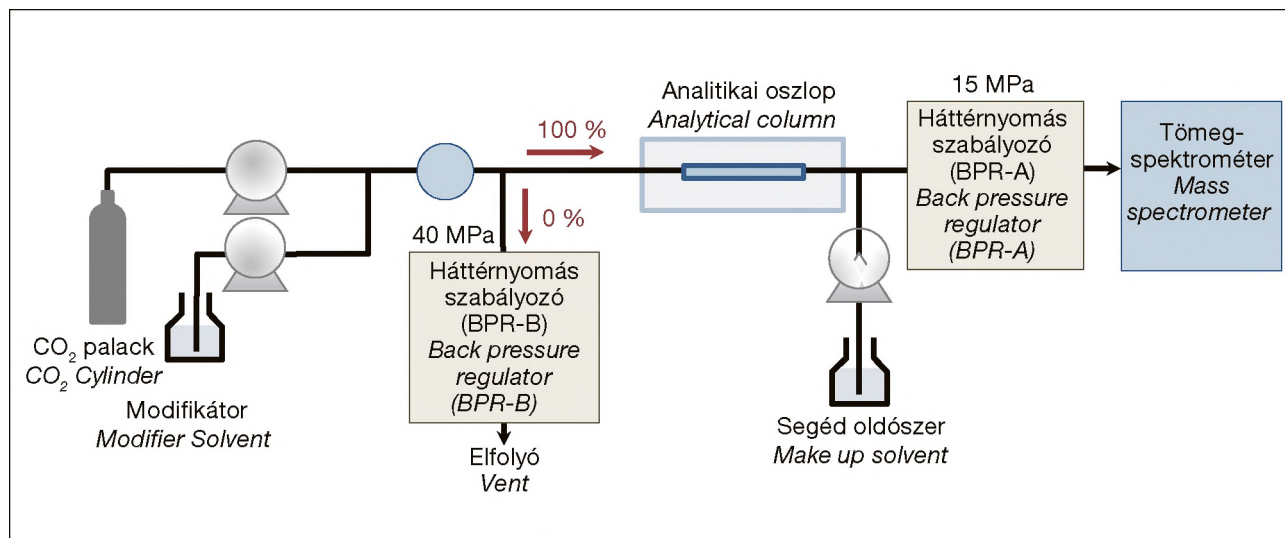
Az általunk használt berendezés egy online rendszerben kombinálja az SFE és SFC technikát, ezért az egész folyamat az extrakciótól a célvegyületek méréséig teljesen automatikus. Továbbá poláros szerves módosítókat (metanol) is adagolhatunk a szuperkritikus széndioxidhoz, ezért a rendszer széles polaritástartományba tartozó komponensek extra-

hálására és mérésére használhatjuk [5], [6]. Habár a cél az, hogy egy egyedi rendszerünk legyen online SFE-SFC-MS-kapcsolattal, szükség szerint az SFE-t más módszerekkel is lehet kombinálni. A rendszer lehetőségét ad az SFE offline alkalmazására is [7], [8].

### 3. Anyag és módszer

#### 3.1. SFC-MS/MS: Széles polaritási tartományba tartozó peszticidek mérése különféle mátrixokból

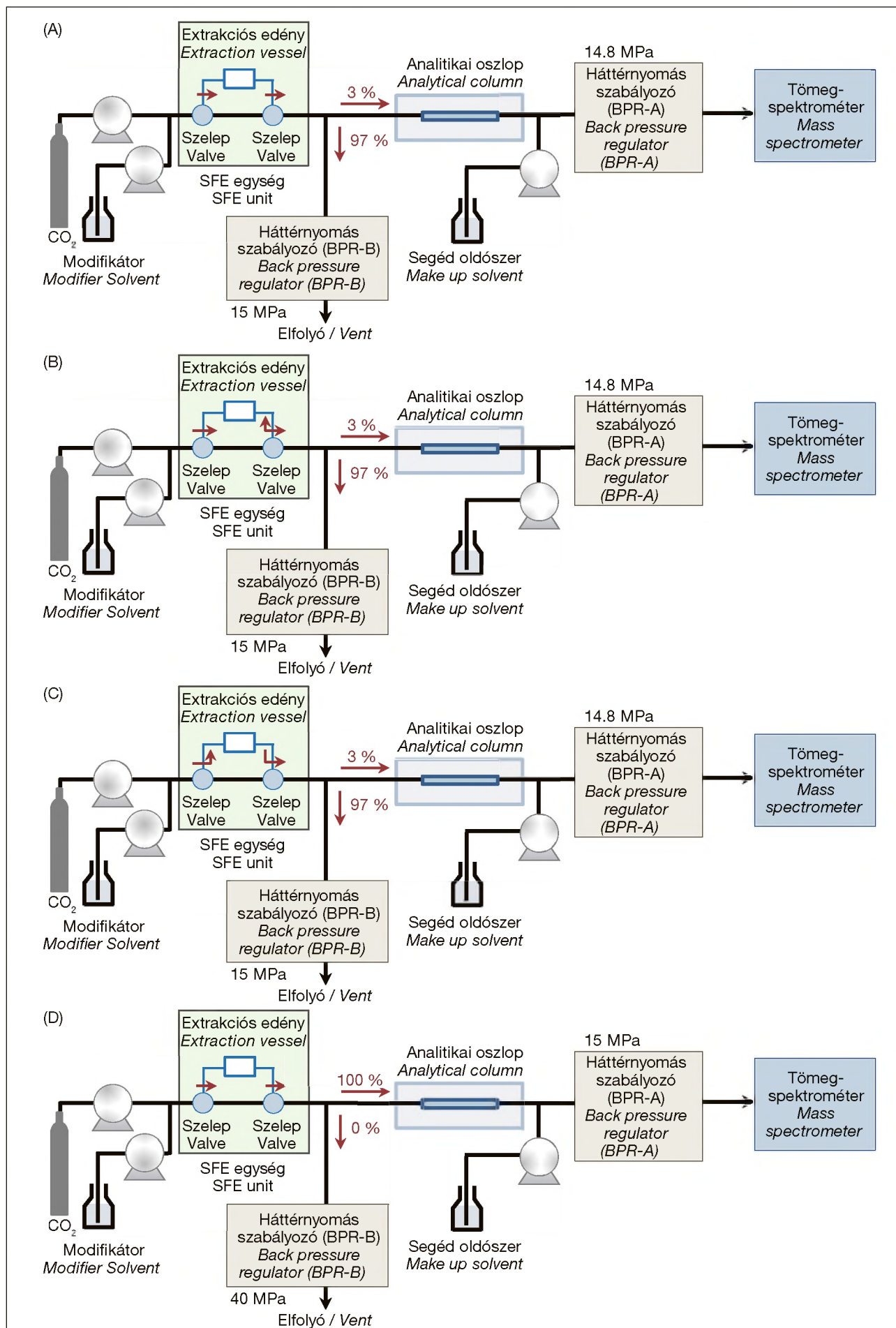
A kísérleteket a Nexera UC online SFE-SFC-MS rendszerrel (Shimadzu Corporation, Japán) végeztem. A berendezés működési elvét az 1. ábra szemlélteti. A szuperkritikus széndioxidot a szerves poláros oldószerral (modifikátorral) együtt áramoltatjuk keresztül az analitikai rendszeren, ahol az analitikai oszlopon történik a gradiens-elválás. A tömeg szerinti elválást és detektálást LCMS-8050 hármas kvadrupol tömegspektrométeren végeztem (Shimadzu Corporation, Japán). Az analitikai beállításokat az 1. táblázat tartalmazza.



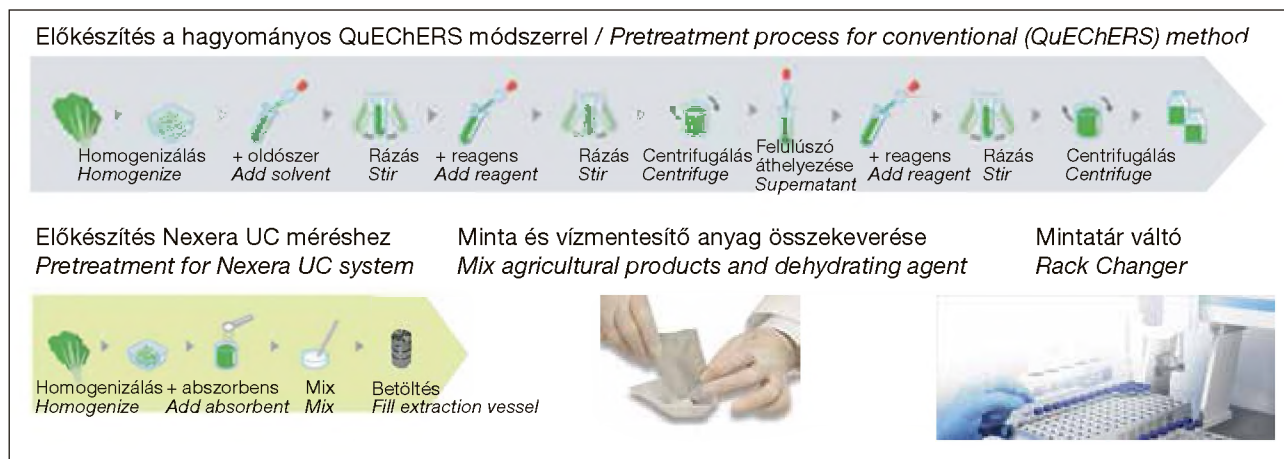
1. ábra. Mérés az SFC-MS-rendszeren  
Figure 1. SFC-MS analysis

1. táblázat. Az SFC-MS-módszer analitikai beállításai  
Table 1. Analytical settings of SFC-MS

SFC kondíciók (Nexera UC rendszer, Shimadzu) SFC conditions (Nexera UC system, Shimadzu)	LCMS 8050 LCMS 8050
Oszlop: Princeton 2-Ethylpyridine 150x4.6mm, 5µm Column: Princeton 2-Ethylpyridine 150x4.6mm, 5µm Mozgó fázis: CO <sub>2</sub> / Mobile phase: CO <sub>2</sub> Módosító (B): 0.1 %w/v ammónium formiát metanolban Modifier (B): 0.1% w/v ammonium formate in MeOH Gradiens: 0 - 90 %B 7 perc alatt / Gradient: 0 to 90% B in 7 min Áramlási sebesség: 3 mL/perc / Flow rate: 3 mL/min Háttérnyomás szabályozók (BPC): (A) 15 MPa, (B) 40 MPa / Back pressure control: (A) 15 MPa, (B) 40 MPa	Ionizáció: Elektrospray (ESI) / Ionization method: Electrospray ionization (ESI+) Polaritás: Pozitív / Polarity: Positive Kapilláris feszültség: (2 - 4) kV / Capillary voltage: (2 - 4) kV Porlasztógáz áramlási sebesség: 3 L/perc / Nebulizing gas flow: 3 L/min Fűtött gáz sebessége: 10 L/perc / Heating gas flow: 10 L/min Száritógáz sebessége: 10 L/perc / Drying gas flow: 10 L/min Desolvation Line hőm.: 250 °C / Desolvation line T: 250 °C Heat block hőm.: 400 °C / Heat block T: 400 °C Interface hőm.: 300 °C / Interface T: 300 °C MRM: 46 event, 92 MRM átmenet / MRM: 46 events, 92 MRM



2. ábra. Analízisutak az online SFE-SFC-MS-rendszerben  
Figure 2. Analytical pathways in the online SFE-SFC-MS system



3. ábra. Minta-előkészítés  
Figure 3. Sample Preparation

2. táblázat. Az SFE-SFC-MS-rendszer analitikai kondíciói  
Table 2. Analytical parameters of the SFE-SFC-MS system

SFE kondíciók (Nexera UC rendszer, Shimadzu) SFE conditions (Nexera UC system, Shimadzu)	SFC kondíciók (Nexera UC rendszer, Shimadzu) SFC conditions (Nexera UC system, Shimadzu)
<p>Mozgó fázis / Mobile phase: CO<sub>2</sub> (A) Mozgó fázis modifikátora (B): 0.1 %w/v ammónium formiát metanolban oldva Modifier (B): 0.1% w/v ammonium formate in MeOH Áramlási sebesség: 5 mL/perc / Flow rate: 5 mL/min Extrakció / Extraction: 0 - 1 perc statikus mód (5%B) 0 - 1 min static mode (5% B) 1 - 3 perc dinamikus mód (5%B) 1 - 3 min dynamic mode (5% B)</p> <p>Extrakciós edény hőm. / Extraction vessel T: 40°C Háttérnyomás szabályozók (BPC): Back pressure control: (A) 14.8 MPa, (B) 15 MPa (split arány / split rate: 3%) Make-up: 0.1 %w/v ammónium formiát metanolban Make-up: 0.1% w/v ammonium formate in MeOH</p>	<p>Oszlop: Shim-pack UC-RP 5 µm (250 mm x 4.6 mm) Column: Shim-pack UC-RP 5 µm (250 mm x 4.6 mm) Mozgó fázis / Mobile phase: CO<sub>2</sub> (A) Mozgó fázis modifikátora (B): 0.1 %w/v ammónium formiát metanolban oldva Modifier: 0.1% w/v ammonium formate in MeOH Áramlási sebesség: 3 mL/perc / Flow rate: 3 mL/min Gradiens: 0% (0perc) → 10%(10perc) → 30%(14perc) → 40% (14.01-17perc) Gradient: 0% (0 min) → 10% (10 min) → 30% (14 min) → 40% (14.01-17 min)</p> <p>Oszlop hőm. / Column T: 40 °C Háttérnyomás szabályozó (BPC): Back pressure control: (A) 15 MPa, (B) 40 MPa Make-up: 0.1 %w/v ammónium formiát metanolban (0.4 ml/min) Make-up: 0.1% w/v ammonium formate in MeOH (0.4 ml/min)</p>
<b>LCMS 8050</b>	
<p>Ionizációs mód: Elektrospray (ESI) Ionization method: Electrospray Ionization (ESI) Kapilláris feszültség: (2 - 4) kV Capillary voltage: (2 - 4) kV Heat gas áramlás: 10 L/perc Heating gas flow: 10 L/min Desolvation Line hőm.: 250°C Desolvation line T: 250°C Interface hőm.: 300°C átmenet Interface T: 300 °C</p>	<p>Polaritás: pozitív és negatív Polarity: Positive and negative Ködkamra gáz áramlás: 3 L/perc Nebulizing gas flow: 3 L/min Szárítógáz áramlás: 10 L/perc Drying gas flow: 10 L/min Heat block hőm.: 400°C Heat block T: 400°C MRM (multiple reaction monitoring): 103 event, 206 MRM MRM: 103 events, 206 MRM transitions</p>

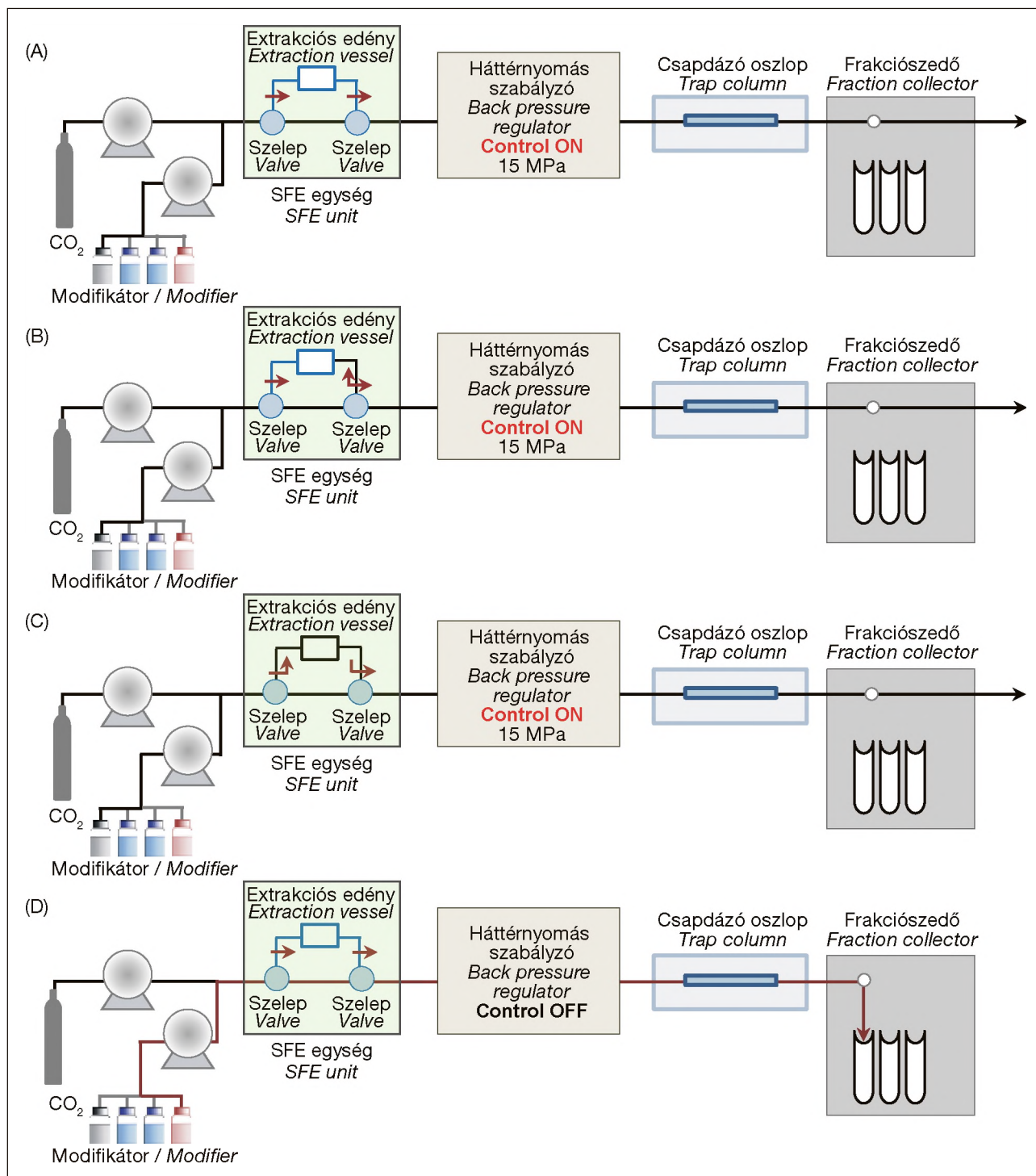
### 3.2. SFE-SFC-MS/MS: peszticidek mérése élelmiszerekben

Az online SFE-SFC-MS-rendszer működési elvét a **2. ábra** szemlélteti. A mintával megtöltött extrakciós edényt az SFE-egységbe kell helyezni, majd 40°C-ra

kell fűteni (**2A ábra**). Ezután kell az extrakciós edénybe pumpálni a szuperkritikus állapotban lévő széndioxidot. A töltés után az áramlást leállítjuk, hogy a komponensek statikusan extrahálódjanak (**2B ábra**). A statikus extrakció idejének lejártá után az extraháló szert átáramoltatjuk az extrakciós edényen, aminek

következtében egy dinamikus extrakciós folyamat is végbe fog menni. (2C ábra). A dinamikus extrakciós lépés során a mintából kivont komponensek az analitikai oszlopba jutnak. Élelmiszerekből nagy mennyiségű szennyező anyag is extrahálódik, ami káros lehet az analitikai oszlopra és a tömegspektrométerre nézve is. Ezért egy beépített áramlásosztó szerkezet révén a teljes extraktumnak csak egy kis része kerülhet az analitikai oszlopra és a tömegspektrométerbe. A dinamikus extrakciót követően az extrahálószer áramlása csak az oszlop és tömegspektrométer irányába megy végbe (2D ábra).

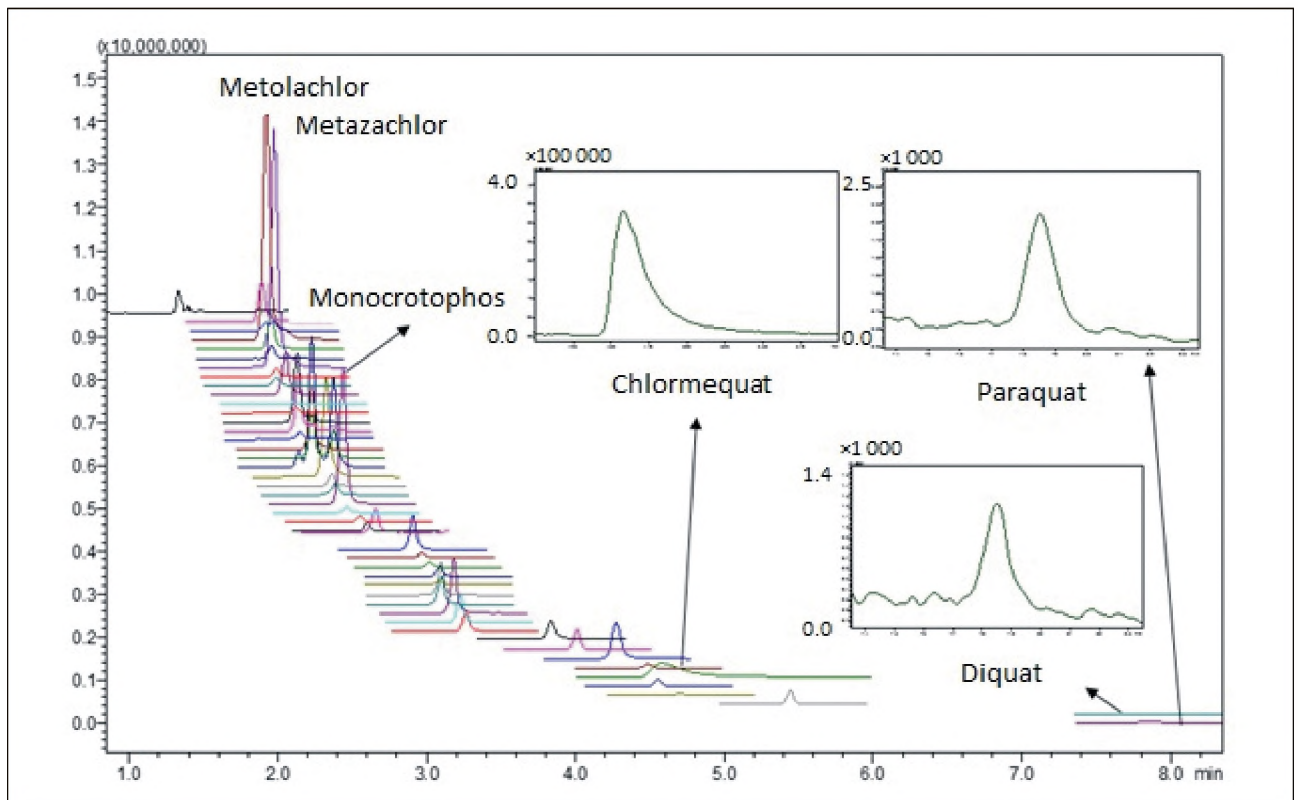
A növényvédő szerek élelmiszerekből történő kivonására és a minták előkészítésére napjainkban a leggyakrabban az ún. QuEChERS (gyors, egyszerű, olcsó, hatékony, állékony és megbízható – Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe) módszert használják. A módszer ugyan az egyszerűséget és a gyorsaságot részesíti előnyben, ennek ellenére számos lépést tartalmaz, mint például a reagensek hozzáadása, az oldószeres extrakció, a tisztítás szilárd fázisú folyadék extrakcióval vagy a centrifugálás. Ezzel szemben az online SFE-SFC-MS-rendszer csak egy keverési lépést igényel: 1 g élelmiszer



4. ábra. Az offline SFE-extrakció áramlási útja  
Figure 4. Flow diagram of offline SFE extraction

3.táblázat. SFE-offline-GC-MS analitikai beállításai  
Table 3. Analytical settings of SFE offline-GCMS

Offline SFE:	GCMS-TQ8040
<p>Extrakciós edény: 5 mL / <i>Extraction vessel: 5 mL</i>                      Extrakciós oldószer: CO<sub>2</sub> + metanol (5%)  <i>Extraction solvent: CO<sub>2</sub> + Methanol (5%)</i>                      Áramlási sebesség: 5 mL/perc / <i>Flow rate: 5 mL/min</i>                      Hőmérséklet / <i>Temperature: 60°C</i>                      Háttérnyomás szabályozó / <i>Back pressure control: 15 MPa</i>                      Extrakciós idő: 8 min (statikus extrakció → dinamikus extrakció) / <i>Extraction time: 8 min (Static extraction → Dynamic extraction)</i>                      Csapdázási kondíciók / <i>Trap condition</i>                      Csapdázó oszlop / <i>Trap column: Shim-pack GIST C18 (50x4.6mm,5µm)</i>                      Hőmérséklet / <i>Temperature: 50°C</i>                      Kinverési kondíciók / <i>Recovery condition</i>                      Elúciós oldószer: aceton/hexán = 50/50 / <i>Elution solvent: Acetone/Hexane = 50/50</i>                      Áramlási sebesség / <i>Flow rate: 2 mL/perc</i>                      Hőmérséklet / <i>Temperature: 60°C</i>                      Frakcionálási idő: 2 min (12-14 perc) / <i>Fraction time: 2 min (12-14 min)</i></p>	<p>Oszlop / <i>Column: Rxi-5 30 m × 0.25 mmID, df = 0.25 µm</i>                      Minta injektálása / <i>Sample injection: Splitless (250°C, Sampling time 1.00 min), high-pressure injection</i>                      Kontrol mód / <i>Control mode: Linear velocity (He, 47.2 cm/sec)</i>                      Oszlop termosztát hőmérséklete: 50°C (1perc) → (25°C/perc) → 125°C → (10°C/perc) → 300°C (15 perc)                      Injektálási mennyiség / <i>Injection volume: 1 µL</i>                      Ionforrás hőm. / <i>Ion source T: 200°C</i>                      Interfész hőm. / <i>Interface T: 250°C</i>                      Oldószervágási idő / <i>Solvent cut time: 1.5 perc</i>                      Detektor feszültség / <i>Detector voltage: 2 kV</i>                      Mód / <i>Mode: MRM (29 event, 58 MRM átmenet)</i></p>



5. ábra. SFC kromatogram 50 µg/L  
Figure 5. SFC chromatogram at 50 µg/L

mintát 1 g vízmentesítő anyaggal kell összekeverni, majd az extrakciós edénybe helyezni (3. ábra). Ilyen módon a rendszer javítja a laboratórium mintaátresztő képességét, csökkenti a környezetterhelést, és véd a minta-előkészítésből származó emberi hibáktól is. Az erre a célra fejlesztett mintatálcaváltóval ösz-

szesen akár 48 minta is extrahálható folyamatosan. Kísérleteim során barnarizs, eper és olaj mintákat (1g) dúsítottam 100 peszticidet tartalmazó különböző koncentrációjú (10 – 2000 µg/L) mix oldatokkal (100 µL), ami 1-200 µg/kg dúsítási koncentrációt jelent. Az analitikai beállításokat a 2. táblázatban foglaltam össze.

4. táblázat. Kimutatási (LOD) és mennyiségi méréshatárok (LOQ)  
Table 4. Limits of detection and quantification of different pesticides

Komponens Component	Log Kow - oktanol-víz megoszlási állandó lo- garitmus Log Kow - logarithm of octanol-wa- ter partition coefficient	Retenció- s idő (perc) Retention time (minute)	R2	Tartomány (µg/L) Range (µg/L)	LOD (µg/L)	LOQ (µg/L)	RSD (n=3) 50 µg/L
Aldicarb	1.1	2.1	0.99	1-250	1.0	1.0	4.05
Aldicarb sulfone	-0.6	2.9	0.99	0.1-250	<0.1	0.5	4.01
Aldicarb sulfoxide	-0.2	3.1	0.98	10-250	10.0	10.0	5.58
Atraton	2.7	2.0	0.99	0.5-250	0.1	0.5	4.69
Atrazindesethyl - desisopropyl	-0.1	4.7	0.99	1-250	1.0	5.0	6.69
Atrazine	2.6	2.4	0.99	0.5-100	0.1	0.5	6.18
Atrazine-desethyl	1.5	3.2	0.99	0.1-100	0.1	0.1	6.17
Chlormequat	-3.8	4.7	1.00	0.5-250	0.5	0.5	2.19
Chloroxuron	3.5	4.5	0.99	0.5-250	0.1	0.5	10.67
Chlorpyrifos-ethyl	5.3	2.0	0.98	5-250	1.0	5.0	2.03
Chlorpyri- fos-methyl	4.3	2.0	0.98	1-250	0.5	1.0	2.64
Chlortholuron	2.4	3.8	0.99	5-250	5.0	5.0	2.71
Crimidine	1.3	2.5	0.98	5-250	5.0	5.0	7.70
Cyanazine	2.2	3.1	1.00	0.5-250	<0.1	0.5	6.11
Dimethoate	0.8	3.1	0.99	0.5-250	0.1	0.5	4.40
Diquat	-4.6	7.9	1.00	5-250	5.0	5.0	6.24
Diuron	2.7	4.6	0.99	0.5-250	<0.1	0.5	0.78
Fenthion	4.2	2.1	0.98	5-250	1.0	5.0	2.03
Fenuron	1.0	3.3	0.99	0.1-250	<0.1	0.1	6.29
Imidacloprid	0.8	5.5	0.99	0.5-250	<0.1	0.5	2.72
Isoproturon	2.9	3.2	0.99	0.5-250	0.1	0.5	3.88
Linuron	3.2	3.0	0.99	1-250	0.5	1.0	6.56
Malathion	2.4	1.9	1.00	0.1-250	0.1	0.1	10.34
Metamitron	0.7	4.0	0.99	0.5-250	<0.1	0.5	5.33
Metazachlor	2.4	2.0	0.99	0.1-100	<0.1	0.1	3.19
Methabenzthia- zuron	1.9	2.6	0.99	5-250	5.0	5.0	3.69
Methacrifos	1.9	1.3	0.98	5-250	5.0	5.0	10.12
Methiocarb	2.9	3.1	0.99	1-250	1.0	5.0	8.75
Metobromuron	2.4	2.5	0.99	1-250	<0.1	0.5	4.61
Metolachlor	2.9	1.9	0.99	1-250	0.1	1.0	4.84
Metribuzin	1.7	3.0	0.98	1-250	1.0	1.0	8.21
Monocrotophos	-0.2	2.4	0.99	0.1-250	<0.1	0.1	3.94
Monolinuron	2.3	2.4	0.99	0.5-250	0.5	1.0	6.29
Omethoate	-0.9	2.3	0.99	0.1-250	<0.1	0.1	2.58
Oxadiazon	4.8	1.9	1.00	0.1-250	0.1	0.5	4.38
Paraquat	-4.5	7.9	1.00	10-250	5.0	10.0	11.63



Komponens Component	Log Kow - oktanol-víz megoszlási állandó lo- garitmusa Log Kow - logarithm of octanol-wa- ter partition coefficient	Retenció- s idő (perc) Retention time (minute)	R2	Tartomány (µg/L) Range (µg/L)	LOD (µg/L)	LOQ (µg/L)	RSD (n=3) 50 µg/L
Phosphamidon	1.3	1.9	0.99	0.5-250	0.1	0.5	8.01
Pirimiphos-methyl	4.2	2.0	0.99	0.5-250	0.1	0.5	4.92
Prometryn	3.5	2.1	0.99	0.5-100	<0.1	0.5	5.18
Propazine	2.9	2.1	0.99	0.1-250	<0.1	0.1	4.60
Propham	2.6	2.1	0.91	10-250	5.0	10.0	7.84
Pymetrozine	-0.2	4.3	0.98	0.1-250	<0.1	0.1	3.74
Sebuthylazine	3.1	2.2	0.99	0.1-250	<0.1	0.1	5.95
Simazine	2.2	2.6	0.99	1-250	0.5	1.0	4.47
Terbuthylazine	3.2	2.2	1.00	0.1-250	<0.1	0.1	5.61
Terbutryn	3.7	2.2	0.99	0.5-250	0.1	0.5	0.29

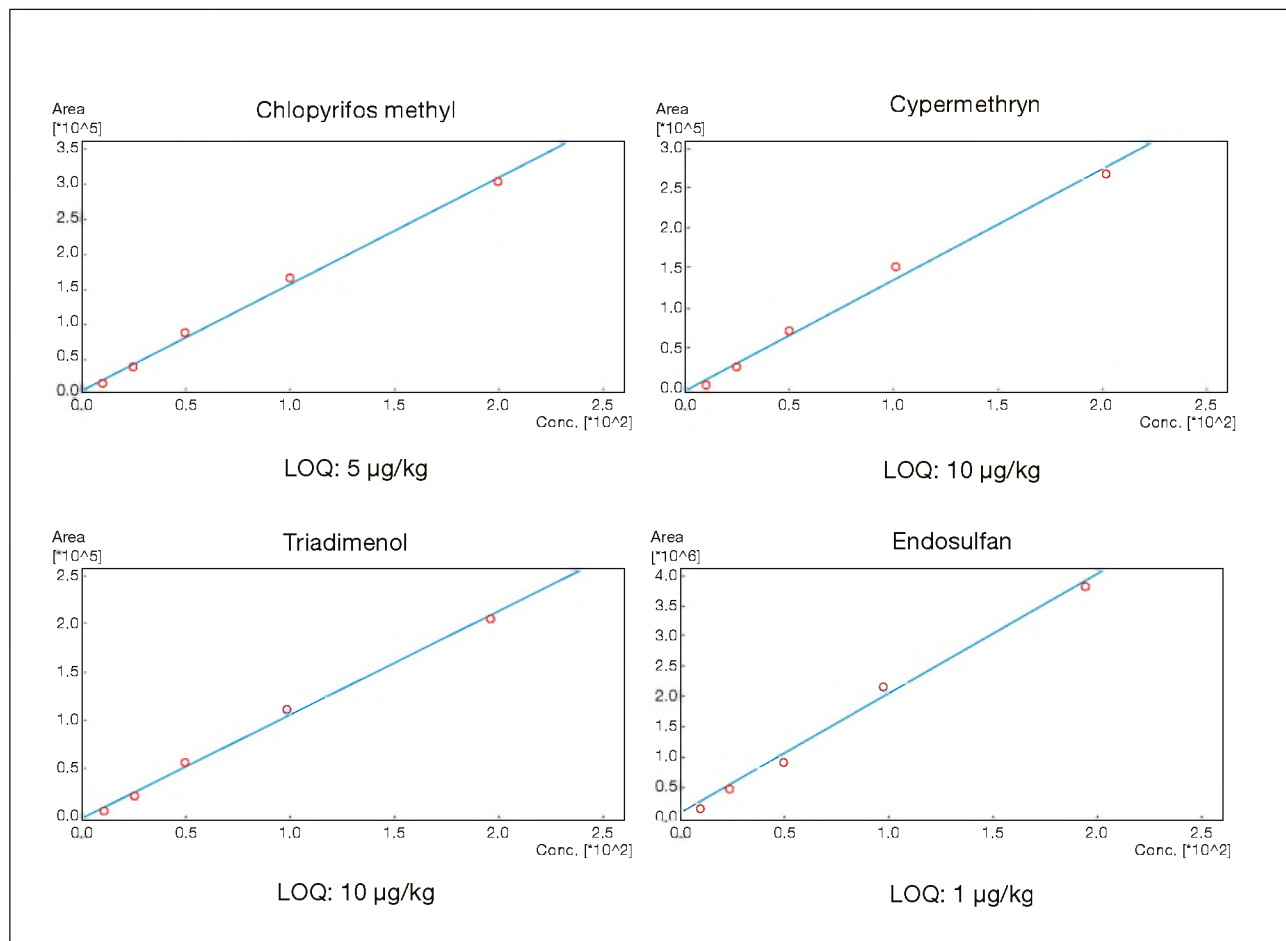
5. táblázat. Ismételtetőségi adatok (barna rizs)  
Table 5. Repeatability values (brown rice)

Komponens / Component	RSD % (n=3) 10 µg/kg	Komponens / Component	RSD % (n=3) 10 µg/kg
Acephate	5.6	Imidacloprid	5.8
Atrazine	7.31	Iprodione	3.3
Azinphos methyl	1.61	Isoprothiolane	7.73
Azoxystrobin	2.36	Linuron	12.52
Boscalid	2.79	Malathion	4.85
Bromophos	6.45	Malaoxon	11.42
Carbaryl	12.34	Metconazole	3.84
Carbendazim	4.8	Methacrifos	5.6
Carbofuran	4.22	Methamidophos	2.28
Carboxine	13.44	Methomyl	0.4
Chlorfenvinphos	0.94	Metribuzin	10.62
Chlorothalonil	5.31	Omethoate	5.1
Chlorpropham	9.35	Paclobutrazole	3.15
Chlorpyrifos	10.9	Parathion-methyl	9.1
Chlorpyrifos methyl	8.42	Penconazole	3.98
Cyhalothrin	12.87	Pendimethalin	4.38
Cypermethrin	2.74	Permethrin	6.71
Cyproconazole	1.73	Phorate	1.64
Cyprodinil	6.45	Phorate sulfone	3.18
Deltamethrin	0.29	Phorate sulfoxide	0.89
Demeton-S methyl	4.9	Phosalone	14.01
Diazinon	0.64	Phosmet	3.8
Dichlofos	6.3	Phosphamidon. mixture of E+Z	7.58
Difenoconazole	8.8	Piperonyl butoxide	12.84

Komponens / Component	RSD % (n=3) 10 µg/kg	Komponens / Component	RSD % (n=3) 10 µg/kg
Diflubenzuron	0.64	Pirimicarb	4.19
Dimethoate	12.6	Prochloraz	2.03
Disulfoton	1.07	Procymidone	6.2
Disulfoton sulfone	5.4	Propiconazole	3.83
Epoxiconazole	4.47	Pyraclostrobin	3.75
Ethion	0.42	Pyridaphenthion	6.35
Ethoprophos	2.95	Pyrimethanil	3.6
Etrimfos	9.45	Quinoxifen	6.51
Fenamiphos	8.14	Quinoxifen	14.42
Fenamiphos sulfone	18.42	Spiroxamine	7.25
Fenamiphos sulfoxide	4.42	Tebuconazole	7.36
Fenbuconazole	8.8	Tebufenozide	7.21
Fenhexamid	2.64	Terbufos	4.45
Fenitrothion	14.9	Terbufos sulfone	11.42
Fenpropidin	8.38	Tetrachlorvinphos	8.24
Fenthion	8.59	Thiabendazole	9.98
Fenthion sulfone	6.16	Thiacloprid	4.42
Fenthion sulfoxide	4.67	Thiamethoxam	4.19
Fenvalerate	7.15	Thiodicarb	11.66
Fipronil	7.24	Triadimefon	5.84
Fludioxonil	4.93	Triadimenol	11.49
Fluquinconazole	2.19	Triazophos	4.41
Flusilazole	4.25	Tricyclazole	4.84
Flutriafol	8.58	Trifloxystrobin	4.83
Fonofos	5.76	Triticonazole	4.25
Hexaconazole	2.9	Vinclozolin	2.4
Imazalil	6.3		

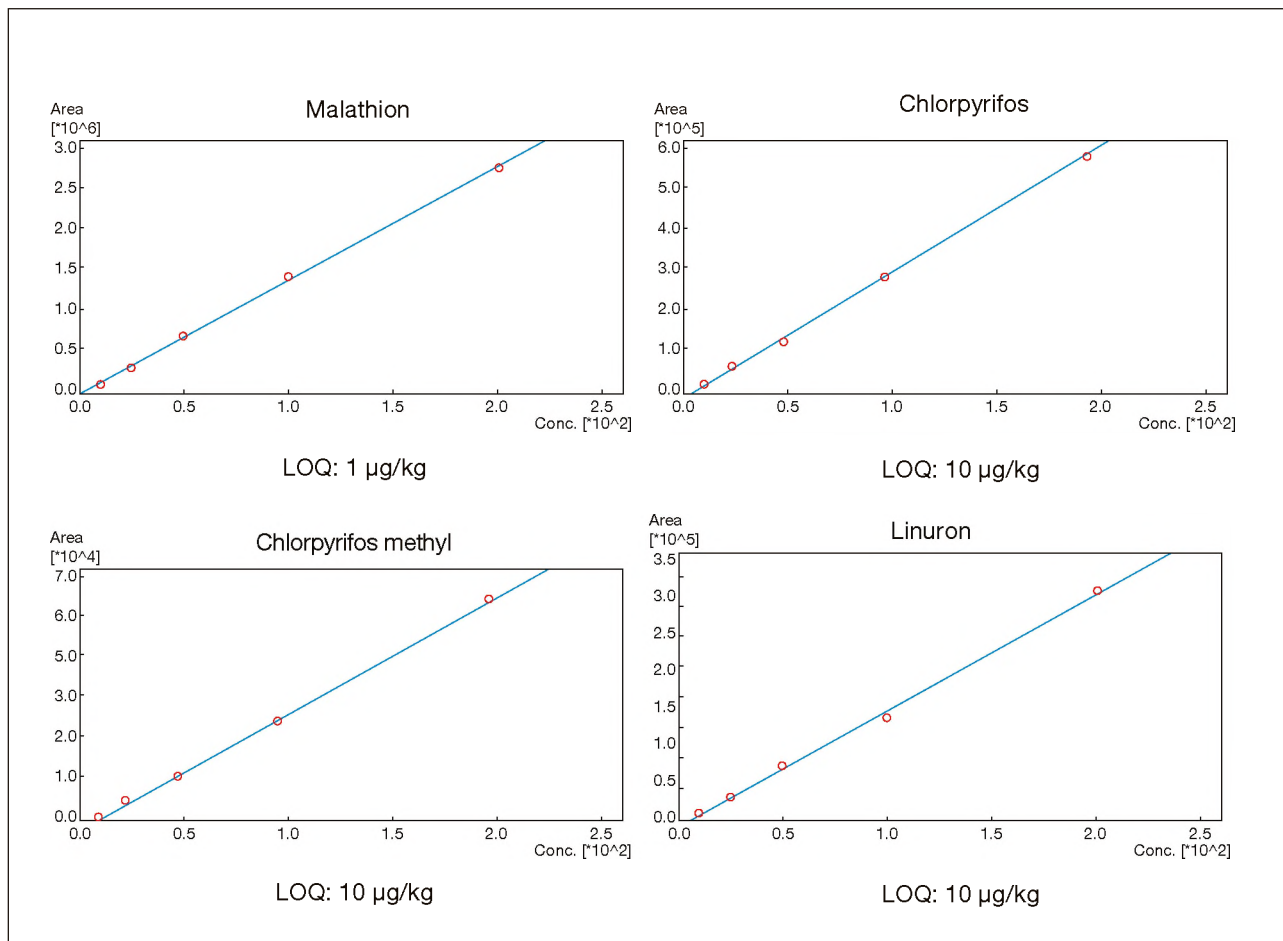


A kép illusztráció / Picture is for illustration only  
Fotó/Photo: Tolokán Adrienn



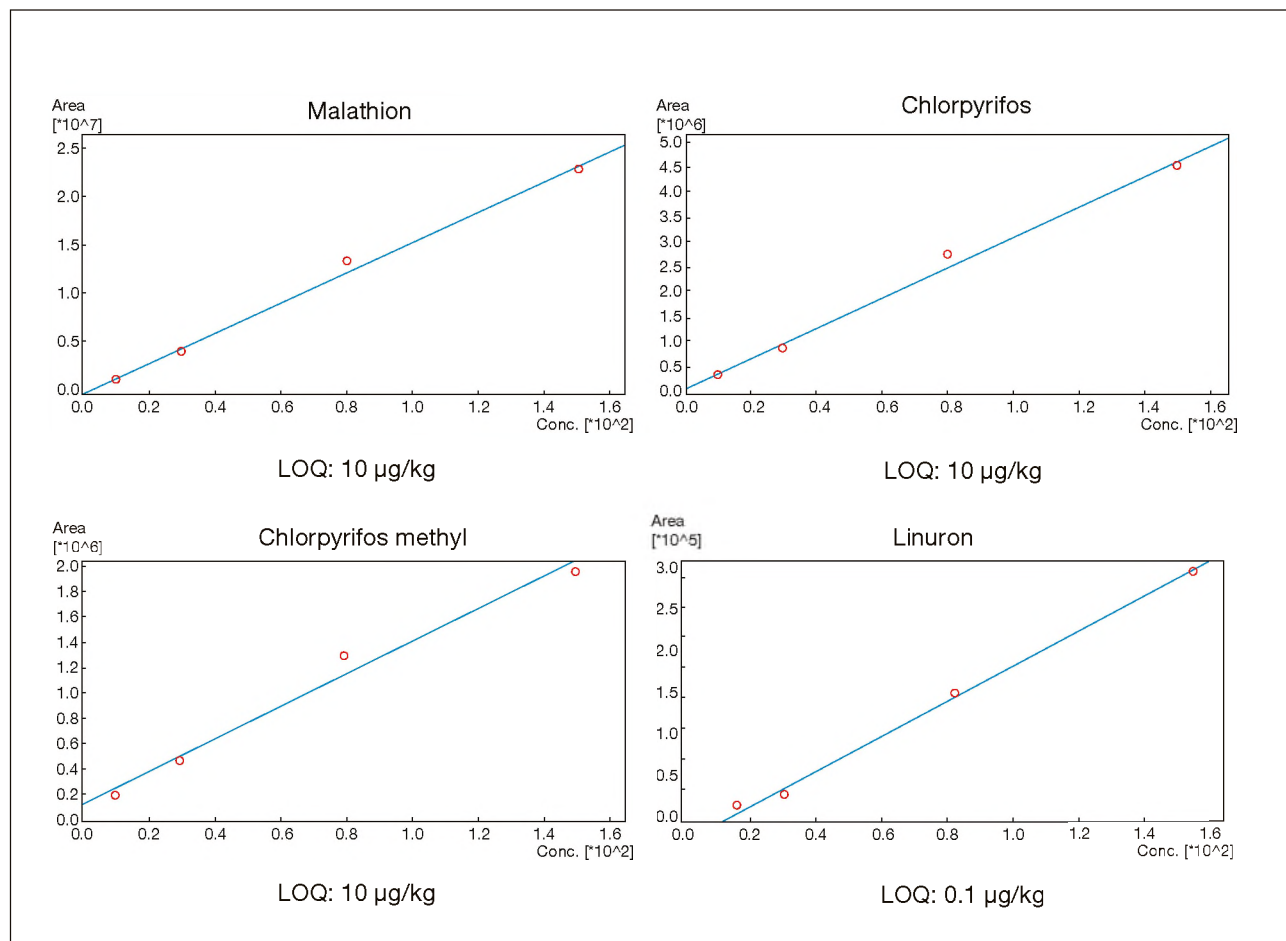
6. ábra. Kalibrációs egyenesek eper mátrixban  
Figure 6. Calibration curves for the extraction of strawberry





7. ábra. Kalibrációs egyenesek barna rizs mátrixban  
Figure 7. Calibration curves for the extraction of brown rice





8. ábra. Kalibrációs egyenesek olaj mátrixban  
Figure 8. Calibration curves for the extraction of oil

### 3.3. SFE-offline-GC-MS/MS: Szerves klórtartalmú peszticidek mérése élelmiszer mátrixból

A 4. ábra az offline SFE-rendszer működését szemlélteti. A mintával megtöltött extrakciós edényt az SFE-egységbe helyeztük és 40°C-ra fűtöttük (4A ábra). Ezt követően az edényt szuperkritikus széndioxidral töltöttük fel és a célkomponenseket statikus körülmények között hagytuk extrahálódni (4B ábra). Ezután következett a dinamikus extrakció, amelynek során szuperkritikus széndioxidot pumpáltunk át az extrakciós edényen (4C ábra). Az extraktumot a csapdázó oszlopon kötöttük meg, majd frakciószedőbe eluálva gyűjtöttük össze a kivonatokat (4D ábra). A frakcionált mintákat egy triple quad detektorral ellátott gázkromatográfval választottuk el (GCMS-TQ8040, Shimadzu Corporation, Japán). Az analitikai beállításokat a 3. táblázatban közöljük.

## 4. Eredmények

### 4.1. SFC-MS/MS: Széles polaritás-tartományú peszticidek mérése különböző mátrixokból

A kvaterner aminok a hagyományos fordított fázisú oszlopon nem rendelkeznek az elválasztásukhoz szükséges retenciával. Elválasztásukra egy alternatív

technika, a hidrofil interakciós kromatográfia (HILIC – Hydrophilic interaction chromatography) használatát javasolják, amivel a nagyon poláros és hidrofil komponensek mérhetők [9]. Annak elkerülésére, hogy két módszert is használni kelljen, az SFC-rendszer lehetőséget nyújt a poláros és nem poláros peszticidek egy futásban való mérésére. Próbaképpen eltérő szerkezetű, polaritású és molekulatömegű peszticideket választottam a vizsgálathoz. Acetonitrilben (+1% ecetsav) oldva különböző koncentrációban (0,1 – 250 µg/L) készítettem peszticid sztenderd oldatokat, amelyeket az 1. táblázatban szereplő beállításokkal vizsgáltam meg. Az 50 µg/L-es minta kromatogramját az 5. ábra szemlélteti. A kvaterner aminok a gradiens végén eluálódnak. Az LOD és LOQ értékeket a 4. táblázat tartalmazza, az LOQ értékek 0,1 és 10 µg/L közé estek.

### 4.2. SFE-SFC-MS/MS: peszticidek mérése élelmiszerekből

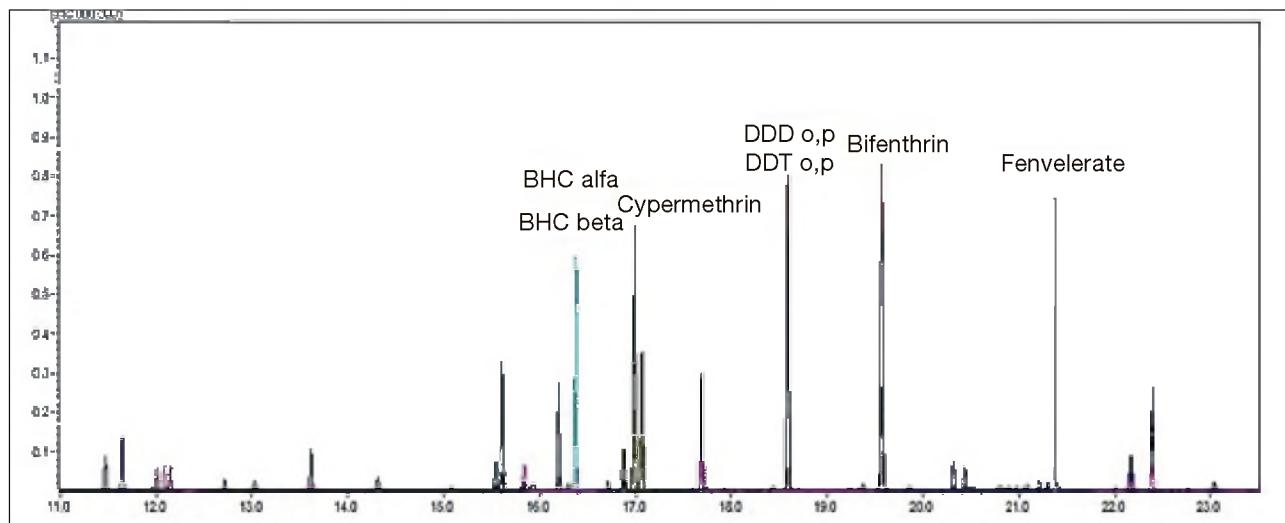
A minták 1-1 grammját (eper, barna rizs és olaj) a 100 peszticidet tartalmazó mix oldattal addicionáltam (lásd a 2.2. szakasz), úgy, hogy a mintákhoz 1-1 g vízmentesítő anyagot (Miyazaki Hydro-Protect) is kevertem, majd a 2. táblázatban feltüntetett analitikai kondíciókkal végeztem a kromatográfias elválasz-

6. táblázat. Kinyerési hatások értékek: sztenderd GC-MS-sel mérve és dúsított lisztminta  
 Table 6. Recovery values: standards analysed by GC-MS and spiked flour sample by offline SFE and GC-MS/MS

Komponens / Component	Visszanyerési hatások Visszanyerési hatások (%)	%RSD (n=3)
Aldrin	70	0.7
BHC-alfa	73	6.2
BHC-beta	73	5.9
Bifenthrin	103	3.5
Chlordane-trans	76	1.6
Chlordane-cis	84	3.3
Chlorothalonil	28	6.4
Cypermethrin	101	3.9
DDD o,p	101	1.2
DDD p,p	56	2.9
DDE o,p	74	2.4
DDE p,p	79	2.3
DDT o,p	102	1.2
DDT p,p	96	11.3
Diclofop-methyl	123	3.4
Dieldrin	78	2.2
Endosulfan alfa	73	2.5
Endosulfan beta	95	0.7
Endrin	77	2.3
Fenvalerate I	84	4.7
HCB	71	1.2
Heptachlor	66	2.3
Heptachlor epoxide	88	3
Lindane	75	3.3
Methoxychlor	150	1.7
Mirex	103	5.4
Permethrin I	124	5.2
Permethrin II	119	7.5
Phenothrin	101	3.7



A kép illusztráció / Picture is for illustration only  
 Fotó/Photo: Simkon Kft.



9. ábra. A 100 ng/g extrahált peszticidek GC-MS/MS kromatogramja  
 Figure 9. GC-MS/MS chromatogram of extracted pesticides at 100 ng/g

tást. Az extrakciótól a mérésig az online SFE-SFC-MS-rendszert használva mintánként 45 perc alatt tudtuk elvégezni az egész analitikai vizsgálatot. A 100 komponensre jó ismételhetőséget értem el 1-10 µg/kg tartományban (5. táblázat). A 6-8. ábrákon néhány peszticid kalibrációs egyeneseit mutatom be különböző mátrixokból mérve.

#### 4.3. SFE-offline-GC-MS/MS: szerves klórtartalmú peszticidek mérése élelmiszermintákban

A szerves klórtartalmú peszticidek gyengén polárosak, hőstabilak és illékonyak. Következésképpen meghatározásuk hagyományosan gázkromatográfiával történik elektronbefogásos (ECD) vagy tömegszelektív (MS) detektorral kapcsolva. [10]. A vizsgálatokhoz a készülékegyüttest offline SFE módban használtam. A GC-MS/MS kalibrációs egyeneseket 10 – 200 µg/L tartományban vettem fel. Lisztet adcionáltam peszticid sztenderd oldattal úgy, hogy a minta növényvédőszer-tartalma 100 ng/g lett. Az adcionált mintákat SFE extrakciónak vettem alá (a mérés körülményeit lásd a 3. táblázatban). Az extrakció után a méréseket GC-MS/MS rendszerrel végeztem. Ezzel a technikával a szerves klórtartalmú vegyületek 80 – 125% visszanyeréssel mérhetőek vissza (6. táblázat). A 100 ng/g-ra dúsított minta kromatogramját a 9. ábra szemlélteti.

#### 5. Következtetések

A szuperkritikus folyadékkromatográfia (SFC) hatékony elválasztástechnikai módszer, amely széles polaritástartományba tartozó növényvédő szereket képes egyszerre meghatározni. Munkámban bemutattam az online-SFE-SFC-MS rendszer működését, ami egyazon rendszerben kapcsolja a szuperkritikus folyadék extrakciót és a kromatográfiát. A készülékrendszert növényvédő szerek extrakciójához és

méréséhez alkalmaztam. Egy példán keresztül bemutattam, hogy a rendszerrel az offline SFE-re való váltás is lehetséges, így a mintákat GC-MS/MS-sel is mérni tudjuk. A közel 100 hatóanyagra rendkívül jó elválasztást, visszanyerést, jó detektálhatóságot és ismételhetőséget kaptam.

A berendezés kiváló lehetőséget nyújt a **különböző polaritású** peszticidek élelmiszermintákból történő méréséhez.

#### 6. Irodalom

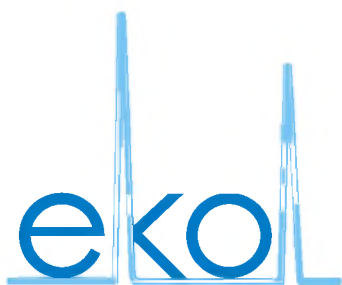
- [1] H. V. Botitsi, S. D. Garbis, A. Economou and D. F. Tsipi (2011): Current mass spectrometry strategies for the analysis of pesticides and their metabolites in food and water matrices, *Mass Spectrometry Reviews* 30, 907-939.
- [2] L. Alder, K. Greulich, G. Kempe and B. Vieth (2006), residue analysis of 500 high priority pesticides: Better by GC-MS or LC-MS/MS? *Mass Spectrometry Reviews* 25, 838-865
- [3] M. Ishibashi, T. Ando, M. Sakai, A. Matsubara, T. Uchikata, E. Fukusaki, T. Bamba (2012): High-throughput simultaneous analysis of pesticides by supercritical fluid chromatography/tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1266: 143-148
- [4] William Hedgepeth, Ken Tanaka (2016): A New Standard in Analytical Workflow Design, Shimadzu Scientific Instruments, Inc., Columbia, Maryland Pittcon
- [5] Application of Nexera UC SFE pre-treatment system for extracting pesticide residues from soil, Shimadzu, application note L 503 ()
- [6] Shimadzu Corporation (2015): Using the Nexera UC online SFE-SFC-MS system to analysis residual pesticides in agricultural

product, Shimadzu, application note L 497, <http://www.shimadzu.com/an/literature/hplc/jpl215036.html> (Hozzáférés: 2016. 06.16.)

- [7] Takanari Hattori, Takero Sakai, Yoshihiro Hayakawa (2016): Efficient extraction of residual pesticides in agricultural products and soils for GC/MS and LC/MS analysis using supercritical fluid extraction, Kyoto 604–8511, Japan ASMS poster Thp 342
- [8] Shimadzu Corporation (2015): Analysis of residual of pesticides in agricultural products using Nexera UC Off-line SFE-GS/MS system, Shimadzu, application note L 503

[9] David R. Baker, Eric Capodanno, Mikaël Levi Shimadzu Corporation, Highly Polar Pesticide Multi-Residue Analysis in Food Safety by LC-MS/MS, Shimadzu, application note C 118 <http://www.shimadzu.com/an/literature/lcms/ego115089.html> (Hozzáférés: 2016. 06.16.)

[10] Barriada-Pereira, M.; Gonzalez-Castro, M. J.; Muniategui-Lorenzo, S.; López-Mahía, P.; Prada-Rodríguez, D.; Fernández-Fernandez (2005): Organochlorine pesticides accumulation and degradation products in vegetation samples of a contaminated area in Galicia (NW Spain). E. Chemosphere, 1571-1578.



## ELVÁLASZTÁSTECHNIKAI KUTATÓ ÉS OKTATÓ LABORATÓRIUM

PHD KUTATÁSI LEHETŐSÉG

CSOMAGOLÓANYAGOKBÓL KIOLDÓDÓ  
KÁROS ANYAGOK VIZSGÁLATA

SZÉNHYDROGÉN-SZENNYEZÉSEK  
KOR- ÉS EREDET-  
MEGHATÁROZÁSA

[www.elvalasztastechnika.hu](http://www.elvalasztastechnika.hu)

