

## Klórozott szénhidrogén peszticidmaradványok meghatározási eljárásainak izotópos ellenőrzése I.\*

MÁRTON ATTILA FERENC, DRASKOVICS IMELDA,\*\*  
KÖMÍVES TAMÁS és DUTKA FERENC

MTA Központi Kémiai Kutató Intézet, Budapest

Érkezett: 1977. szeptember 21.

A radioaktív nyomjelző technika bevált és hatékony eszköz az élelmiszerekben megjelenő peszticidmaradványok természetének, mennyiségének és szignifikanciájának tanulmányozására (1). A módszer előnyei:

- a teljes kezdeti maradvány azonnali és pontos mértékét szolgáltatja;
- az izotóphígításos analízis a legérzékenyebb szermaradék-meghatározási módszer még abban az esetben is, ha a teljes izolálás nem valósítható meg;
- a termény begyűjtése, raktározása, mosása, feldolgozása után bekövetkező maradványvesztésig kvantitatíve követhető (gyakran extrakció és tisztítás nélkül);
- felvilágosítást ad az extrakció, ill. a visszanyerés határfokára (ami a maradványvizsgálat alapvető kérdése);
- alkalmasan frakcionált extraktumok esetében lehetővé teszi a maradványok gyors karakterizálását;
- módot ad a jelzett peszticid sorsának specifikus követésére más peszticidek jelenlétében;
- megfelelő jelzés esetén lehetővé teszi a detektálandó szermaradvány eredeti és bomlástermékek formájában jelenlevő össz mennyiség-meghatározását is, akár az oldószer extraktumban, akár az extrahált mintában.

A módszer alkalmazása – a sugárvédelmi berendezések, megfelelő jelzett vegyületek, mérőberendezések szükségessége miatt – költséges, pl. 100  $\mu\text{Ci}^{14}\text{C}$ -vel jelzett peszticid ára (típustól függően) 100–1000 \$ között van. A magas költség ellenére vitás esetekben gazdaságos, mivel rendkívül érzékeny módszer, pl. ha egy jelzett peszticid specifikus aktivitása 10 mCi/mmól, a kezdeti maradvány – megfelelő számlálástechnikával – 1 g mintában (ill. extraktumban) 0,01 ppm vagy ennél kisebb koncentrációban kimutatható. Nagyobb mennyiségű minta extraktumának bepárlása vagy frakcionálása útján 0,001–0,0001 ppm mennyiség is meghatározható. Megjegyzendő, hogy a FAO/WHO Együttes Ülés által ajánlott leg-alacsonyabb peszticidmaradvány toleranciák kb. 0,01 ppm körüli értékűek (2). Ezzel a módszerrel tehát a peszticidek a kémiai detektálhatóság alatti mennyiség esetében is azonosíthatók.

\* A MÉM Állategészségügyi és Élelmiszer-higiéniai Főosztálya és a MTA Központi Kémiai Kutató Intézete által 1977. március 16–17-én rendezett tudományos szimpóziumon elhangzott előadás alapján (Szerk.)

\*\* MÉM Élelmiszerellenőrző és Vegyvizsgáló Központ, Budapest.

Klórozott szénhidrogének szermaradék-meghatározása elsősorban az állati eredetű élelmiszerekben jelentős. Figyelembe véve, hogy ezek legnagyobb mértékben a zsírban, ill. zsírszövetekben halmozódnak fel, a vizsgálati módszerek számottevő része ilyen minták ellenőrzésével foglalkozik.

Az extrakció és az eluátum tisztítása a szermaradvány meghatározásának egyik lényeges kérdése; még megfelelő minőségű oldószer és reagens alkalmazása esetén is pontosan ismerni kell

- a tisztítási eljárásnál fellépő veszteségeket,
- az analízis folyamán történő esetleges kémiai átalakulásokat,
- a szermaradvány-meghatározás, ill. az azonosítás folyamatában szükségessé váló kémiai átalakítások hatásfokát.

Ezeket a tényeket figyelembe véve a szakirodalomban a DDT készítmények betiltása után is számos közlemény foglalkozik a klórozott szénhidrogének maradványainak meghatározásával, amit az egyre szigorúbbá váló környezet- és egészségvédelmi előírások indokolnak.

A klórozott szénhidrogének mind alacsonyabban megállapított maradványszintjének gáz-, ill. vékonyréteg-kromatográfias meghatározásánál még egy további, nagyon komoly nehézséget okoz a fellépő jelentős mértékű interferencia. A felhasznált csomagolóanyagokból (PVC), vagy a vizsgálatokhoz alkalmazott vegyszerekből a DDT és metabolitjaihoz hasonló tulajdonságú szerves (klór) vegyületek közvetlenül az élelmiszerekbe kerülhetnek. Ezért az egyes meghatározási eljárásokat a poliklórozott bifenilek (PCB) (3), valamint a hexaklórbenzol (HCB) (4) zavaró hatás kiküszöbölése céljából külön-külön vizsgálták. A PCB-k azonosítása, ill. mennyiségi meghatározása jelenleg még nem tekinthető megoldottnak (5), erre vonatkozóan némi felvilágosítást csupán a kombinált gáz-kromatográf-tömegspektrométeres vizsgálatok adnak.

Hazai viszonylatban a klórozott szénhidrogén-maradványok meghatározását az Élelmiszer-higiéniai Ellenőrző Szolgálat (ÉHESZ), a Közegészségügyi és Járványügyi Állomások (KÖJÁL) és a Megyei (Fővárosi) Élelmiszerellenőrző és Vegyvizsgáló Intézetek (MÉVI) végzik az Országos Élelmezés- és Táplálkozástudományi Intézet (OÉTI) által kidolgozott módszer alapján (6).

Tekintettel arra, hogy a legkifinomultabb peszticid-analitikai módszer esetén is az eljárás kardinális kérdése az extrakció és a tisztítás (clean up), az izotópos módszert ezek tesztelésére alkalmaztuk.

### Kísérleti rész

#### *Mintaelőkészítés gázkromatográfias meghatározáshoz*

Jól honogenizált átlagmintából hús és húskészítmények esetén 5 g-ot, nagyobb zsírtartalmú készítményeknél (mint kolbász-, szalámitfélék) 2 g-ot, zsír és zsírszövet esetében 1 g-ot kétszeres mennyiségű kvarchomokkal és vízmentes nátriumszulfáttal porrá dörzsölünk. Az így nyert anyag megfelelően előmosott *Czeglédy* – *Cieleszky* f. oszlopra vitelét kb. 3 órás petroléteres extrakció követi, 50–60 °C-os vízfürdőn. A kapott elumátot szobahőmérsékleten bepároljuk.

#### *Mintaelőkészítés vékonyréteg-kromatográfias vizsgálathoz*

*Sonka, lapocka, izom- és májminták* vizsgálatánál 25 g-ot kétszeres mennyiségű kvarchomokkal és vízmentes nátriumszulfáttal dörzscsészében száraz porrá dörzsölünk. Az anyagot rázógépen 150–200 cm<sup>3</sup> petroléterrel kétszer egymásután 1/2 órán át extraháljuk. Az egyesített extraktumot szobahőmérsékleten kb. 30 cm<sup>3</sup>-re

bepárlódni hagyjuk, majd *Czeglédy* – *Cieleszky* f. oszlopon tisztítjuk. A kapott eluátumot szobahőmérsékleten újból bepároljuk.

20 g zsírt, vagy zsírszövetet 50 cm<sup>3</sup> acetonitrillel telített petroléterrel választó-tölcsérbe mosva, 20–20 cm<sup>3</sup> petroléterrel telített acetonitrillel négyszer egymásután kirázva történik a kivonás. Az alsó acetonitriles fázisok szobahőmérsékleten való bepárlása után a maradékot petroléterrel felvéve, *Czeglédy* – *Cieleszky* oszlopon tisztítjuk. A kapott eluátumot szobahőmérsékleten bepároljuk.

#### *Czeglédy* – *Cieleszky* f. oszlop

A tisztító oszlop, amelybe legalul kevés üvegyapotot teszünk, a következő szorbenseket tartalmazza egymásra rétegezve:

*Savas töltet:* 10 g vízmentes nátriumsulfát, 5 g aktivált Florisil, 4 g Hyfflo-szupercell, 3 g Hyfflo-szupercell + 3 cm<sup>3</sup> oleum (10%), 10 g, vízmentes nátriumsulfát;

*Lúgos töltet:* 10 g vízmentes nátriumsulfát, 5 g aktivált Florisil, 10 g alumínium-oxid Brockmann V., 4–5 g káliumhidroxid por (diklórmétánnal átnedvesítve), 10 g vízmentes nátriumsulfát.

Az elkészített oszlopokat 50 cm<sup>3</sup> 20% diklórmétánt tartalmazó petroléterrel mossuk, kb. 1/2 órán át cirkuláltatva az oldószert, majd a diklórmétánt tartalmazó petrolétert elöntjük. A mintát, a fenti módszer alkalmazása esetén pedig az extraktumot visszük fel az előmosott oszlopra, majd az oldószercirkulációt 100–150 cm<sup>3</sup> petroléterrel újra megindítjuk, kb. 3 órán át folytatjuk, végül az oldatot szobahőmérsékleten bepároljuk.

*Florisil aktiválása:* A Florisilt 140 °C-on 12 órán át hevítjük, majd 5 s% vízzel egyenletesen elkeverjük.

#### Az eredmények kiértékelése

<sup>14</sup>C – DDT és <sup>14</sup>C – DDE alkalmazásával végzett ellenőrző vizsgálataink a következő eredményekhez vezettek.

A megadott leírás szerint készült savas töltésű oszlopon 1–10 ng <sup>14</sup>C-jelzett DDT-t tartalmazó 1 g étkezési zsírt extraháltunk. Az extraktumot *Kuderna* – *Danish* készüléken bepárolva, az átlagos visszanyerés mértéke 75% volt.

A szermaradvány-meghatározási eljárásoknál a 25% veszteség még elfogadható lenne, de a visszanyerést nagymértékben befolyásolta

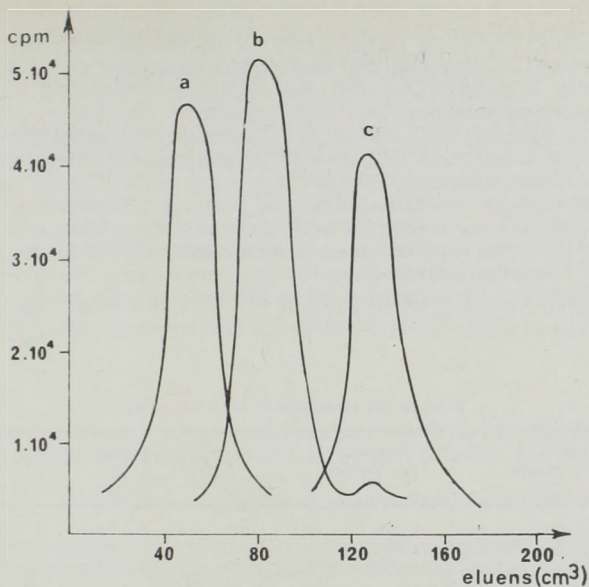
- a meghatározást végző személy gyakorlata,
- az oszlopkészítés technikája,
- az elució sebessége.

Az említett tényezők hatását jellemzi, hogy ellenőrző vizsgálataink során a visszanyerés 70–100% között ingadozott. Megfelelő gyakorlattal végzett oszlop-előkészítés esetén már reprodukálhatóan elérhető volt a 98%-os visszanyerés.

Ezen kísérleti körülmények között <sup>14</sup>C – DDT alkalmazásával vizsgáltuk a klórozott szénhidrogének elucióját (1. ábra). Az ábra jól reprezentálja az oszlop-előkészítés jelentős befolyását az elució maximum helyére, valamint a visszanyerés százaléka vonatkozóan.

Összegezve az eljárást:

- az oszlop-előkészítés nagy rutint igényel,
- az alkalmazott extrakciós berendezés nem biztosítja automatikusan a megfelelő oldószerszintet (ezért szükséges az időszakonkénti utántöltés), s ez nem vezet tökéletes elucióhoz.



I. ábra

A petroléteres, ill. acetonitriles extrakciók, valamint az ezt követő bepárlás és oszlopszűrés (az általunk vizsgált savas töltet esetében) gyakorlatilag az 1. eljárással azonos eredményhez vezetett.

Vizsgálati eredményeink alapján megállapítottuk, hogy a Magyarországon széles körben alkalmazott eljárás eredményei – amennyiben kellő rutinnal rendelkező személy végzi a meghatározást – megbízhatóak és így a klórozott szénhidrogén szermaradványok szintjéről megfelelő tájékoztatást nyújtanak. Nagyszámú minta esetében azonban a módszer rutinellenőrzésre – a korlátozott hely és létszám-lehetőségek, valamint időigényesség miatt – nem tekinthető optimálisnak.

A klórozott szénhidrogén szermaradványok meghatározási eljárásainak minden lépése, így a gáz- vagy vékonyréteg-kromatográfiai vizsgálatokhoz szükséges minták előkészítése, nagy hibalehetőségeket rejt magában.

A Magyarországon alkalmazott szobahőmérsékleten történő bepárlás és acetonitril esetében hosszadalmas (kb. 3–4 nap), megfelelő szellőzés hiányában az egészségre ártalmas, valamint tűz- és robbanásveszélyes művelet. Hátránya továbbá, hogy a bepárlódás folyamán az áttöltések és utánmosások egyik edényből a másikba olyan komoly hibák forrása lehet, amely az analitikus gyakorlatától független, és így a vizsgálati eredmények tekintélyes szórását vonja maga után.

Az elmúlt években kidolgozott szermaradvány-meghatározási eljárásoknál általános tendencia, hogy az extraktumokat/elátumokat a veszteséget minimalizáló körülmények között párolják be, amit ugyancsak az egyre csökkenő engedélyezett maximális szermaradványszint (2, 7) indokol.

A nemzetközileg jelenleg széles körben elfogadott és alkalmazott mintaelőkészítési eljárásokhoz rotációs bepárlókészüléket, vagy ha az oldószer forráspontja lehetővé teszi, Kuderna-Danish készüléket (8) alkalmaznak.

A *Kuderna-Danish* készülék 3 főrészből áll:

- kolonna: viszonylag magas elméleti tányérszámu, 3 lépcsős, üveggömb-folyadékzár megoldású, ami nem túl jelentős tenzió-(forráspont) különbség esetén is gyakorlatilag tökéletes elválasztást biztosít a legillékonyabb komponens számára;
- tároló edény: speciális kiképzése, valamint a kolonna által biztosított reflux állandó mosóhatása folytán a bepárlás végén a tárolóedény falán szermaradvány nem marad vissza;
- gyűjtő edény: csiszoldugós kémcső, vagy osztott centrifuga-cső, ahol a desztillációs maradék gyakorlatilag kvantitativé összegyűlik és a megfelelő mértékű bepárlás után a koncentrációmeghatározáshoz a mintavétel közvetlenül megtörténhet.

A *Kuderna-Danish* készülék előnyeit  $^{14}\text{C}$ –DDT-vel jelzett törzsoldatok bepárlásánál kapott eredmények egyértelműen bizonyítják (1. táblázat).

1. táblázat

Petroléteres törzsoldatok bepárlási adatai

Bepárlás módja	Törzsoldat mennyisége $\text{cm}^3$	Visszanyerés %		
		min.	max.	átlag
Bepárlódás .....	100	40	80	60
Rotadest .....	100	50	90	75
<i>Kuderna-Danish</i> .....	100	93	100	98

A táblázat adatai jól reprezentálják, hogy a meghatározás pontossága, ill. a mérési eredmények szórása milyen nagy mértékben függ a bepárlás során alkalmazott át- és utánmosások számától.

Vizsgálati eredményeink alapján a *Kuderna-Danish* készülék alkalmazását javasoljuk minden olyan esetben, ahol ezt az oldószer forráspontja lehetővé teszi. Magasabb forráspontú oldószer esetében kombinált eljárást tartunk célszerűnek:

- a) a magas forráspontú oldószer eltávolítása Rotadesten (a peszticidek bomlásának megelőzésére nem túl magas hőmérsékleten) vízsugár-vákuum alkalmazásával,
- b) a desztillációs maradék gondos és bőséges átmosása *Kuderna-Danish* készülékbe, majd bepárlása.

Vizsgálataink szerint az ily módon végzett mintabepárlások gyakorlatilag szermaradvány-vesztéség nélküliek és a kapott vizsgálati eredmények tökéletesen megbízhatónak tekinthetők.

#### IRODALOM

- (1) Winteringham, F. P. W.: „Pesticide Chemistry Proc. of the Second International Congress of Pesticide Chemistry”, A. S. Tahori, ed. Gordon and Breach, N. Y. 1972, p. 367–378.
- (2) Report of the Eight Session of the Codex Committee on Pesticide Residues, Allnorm 76/24, The Hague, 3–8 March, 1975.
- (3) Eichelberger, J. W.: Anal. Chem. 46, 227, 1974.
- (4) Haldrinet, M. V. H.: J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 57, 580, 1974.
- (5) Oller, W. L., Cranmer, N. F.: J. Chromatog. Sci., 13, 296, 1975.
- (6) Cielezsky V., Dénes A.: Élelmiszerek kémiai-toxicológiai vizsgálati módszerei I. Budapest, 1966.
- (7) Slade, P.: J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 58, 1244, 1975.
- (8) Kontes Glas Co., No. K–569 251.

## КОНТРОЛЬ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ ХЛОРИРОВАННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ I.

*А. Ф. Мартон, И. Драшкович, Т. Кемювеш, Ф. Дутка*

Авторы проверяли используемость широко применяемых в Венгрии способов определения остаточного количества пестицидов хлорированных углеводородов. Использованием ДДТ и ДДЕ меченных с  $^{14}\text{C}$  в некоторых стадиях процесса экстракции и очистки, а также выпаривании исследовали возврат. Установили, что результаты полученные помощью исследуемого метода – если определение с выполняется лицом распоряжающегося соответствующим опытом являются надежным и таким образом могут предоставить об уровне пестицидов хлорированных углеводородов. В случае большого количества образцов данный метод для рутинной проверки не является оптимальным.

## ISOTOPIC CONTROL OF THE METHODS FOR THE DETERMINATION OF RESIDUES OF CHLORINATED HYDROCARBON PESTICIDES. I

*A. F. Márton, I. Draskovics, T. Kőmives and F. Dutka*

The applicability of the method in widespread use in Hungary for the determination of residues of chlorinated hydrocarbon pesticides was controlled. The recoveries in the individual steps of the extraction and cleanup process, furthermore during the evaporation were investigated by means of DDT and DDE labelled with  $^{14}\text{C}$ . It was found that the results obtained by the investigated method are reliable provided the determination is carried out by an adequately trained person, and thus the results give useful informations concerning the level of residues of chlorinated hydrocarbon residues. However, for routine tests by checking a great number of samples the method cannot be considered to be an optimal one.

## KONTROLLE DER BESTIMMUNGSVERFAHREN DER RÜCKSTÄNDE VON AUS CHLORIERTEN KOHLENWASSERSTOFFEN BESTEHENDEN PESTIZIDEN MITTELS ISOTOPE. I

*A. F. Márton, I. Draskovics, T. Kőmives and F. Dutka*

Die Anwendbarkeit des zur Bestimmung der Rückstände von aus chlorierten Kohlenwasserstoffen bestehenden Pestiziden in Ungarn weit verbreiteten Verfahrens wurde kontrolliert.

Die Rückgewinnung bei den einzelnen Schritten des Extraktions- und Reinigungsverfahrens wie auch beim Einengen wurde mittels mit  $^{14}\text{C}$  markiertem DDT und DDE untersucht. Es wurde dabei festgestellt, dass die mit der untersuchten Methode erhaltenen Ergebnisse – falls die Bestimmung von einer entsprechend rutinierten Person durchgeführt wird – verlässlich sind und daher über das Niveau der Rückstände von aus chlorierten Kohlenwasserstoffen bestehenden Pestiziden eine geeignete Information geben. Zur routinemässigen Kontrolle im Fall einer grossen Anzahl von Mustern kann aber die Methode nicht als optimal betrachtet werden.