

Organofoszfát peszticidmaradványok meghatározása színezékanyagban gazdag élelmiszerekben

KÓMÍVES TAMÁS, MÁRTON ATTILA FERENC, DUTKA FERENC

MTA Központi Kémiai Kutató Intézet, Budapest,

Érkezett: 1978. szeptember 19.

Napjainkban valamennyi, használatra engedélyezett organofoszfát peszticidre specifikus és érzékeny — elsősorban a gyártási folyamatok követésére, valamint az adott növényvédőszerrel kezelt termények/termékek vizsgálatára alkalmas — analitikai módszer áll rendelkezésre.¹ Ismeretlen eredetű minták esetében azonban ezek az eljárások eszköz- és munkaigényességük miatt nem használhatók. Ennek tulajdonítható, hogy az érdeklődés mind a hazai, mind a nemzetközi élelmiszer peszticidmaradványok analitikai gyakorlatban a többszörös, ún. „multi” meghatározási módszerek felé fordult.² A vizsgált peszticidek és élelmiszerek rendkívül változatos fizikai és kémiai jellemzői azonban ma még nem teszik lehetővé olyan analitikai eljárás kidolgozását, mellyel az összes, használatra engedélyezett peszticid tetszőleges élelmiszerből meghatározható.

Jelen dolgozatunkban ismertetésre kerülő munkánk alapvető célkitűzése az, hogy a hazai forgalmazásra engedélyezett organofoszfát peszticidek egy nehezen analizálható csoportjára³ egyszerű maradványvizsgálati módszert dolgozzunk ki. Modell élelmiszerként a természetes színezékanyagban gazdag fűszerpaprikát és parajkrémet választottuk. Mintáinkat a vizsgálatok előtt organofoszfát peszticidekkel (dimetóát, formotion, triklórfon, mevinfosz, klórfenvinfosz, foszfamidon) szennyeztük.

1. táblázat

10 g fűszerpaprikából kivont anyag mennyisége és megoszlása diklórmétán-víz-acetonitril rendszerben

Oldószer	ϵ^a	Bepárlási maradék g	Megoszlás		Megoszlási arány m_d/m_v
			m_d (szerves fázis) g	m_v (vízes fázis) g	
Metanol	32,7	1,175	0,989	0,186	5,3
Acetonitril	38,8	0,850	0,773	0,077	10,1
Nitrometán	35,9	0,832	0,764	0,067	11,4
Aceton	20,7	1,747	1,300	0,447	2,9
Diklórmétán	10,4	1,188	0,648	0,540	1,2
Etilacetát	6,0	0,921	0,844	0,076	11,1
Kloroform	4,7	1,323	0,693	0,630	1,1
n-Hexán	1,9	0,844	0,760	0,084	9,0

^a Az oldószer 25 °C-on mért dielektromos állandója, Nilles, G. P., Schuetz R. D.: J. Chem. Educ., 50, 267, 1973.

10 g parajkréből kivont anyag mennyisége és megoszlása diklórmétán-víz-acetonitril rendszerben

Oldószer	ϵ	Bepárlási maradék g	Megoszlás		Megoszlási arány m_d/m_v
			m_d (szerves fázis)	m_v (vízes fázis)	
Metanol	32,7	0,160	0,117	0,043	2,7
Acetonitril	38,8	0,101	0,074	0,027	2,7
Nitrometán	35,9	0,043	0,036	0,007	5,1
Aceton	20,7	0,101	0,067	0,034	2,0
Diklórmétán	10,4	0,056	0,040	0,016	2,5
Etilacetát	6,0	0,102	0,098	0,004	24,5
Kloroform	4,7	0,063	0,032	0,031	1,0
n-Hexán	1,9	0,054	0,052	0,002	26,0

A szerves foszfát növényvédőszerrek igen nagy érzékenységgel és specificitással rendelkező kimutatási módszereinek (foszforszelektív gázkromatográfiás detektor, enzimbénítás technika) kidolgozását követően felmerült az élelmiszerkivonatok tisztítás nélküli analizisének lehetősége. Bizonyítást nyert azonban, hogy a tisztítási lépés elhagyása a gázkromatográfiás kolonnák karakterisztikájának megváltozását eredményezheti, a vékonyrétegekromatográfiában pedig peszticidjellegű foltok megjelenéséhez vezethet.⁴ Az élelmiszerminták többsége emiatt – néhány speciális eset (pl. az ivóvíz) kivételével – csak tisztítási lépés közbeiktatásával analizálható.

Modell élelmiszereinkből a nemzetközi peszticid-analitikában a foszforsav-észterek extrakciójára javasolt oldószerrek – a szermaradékokkal együtt – jelentős mennyiségű koextraktumot vonnak ki,⁵ melyek oldhatósági jellemzői (7. és 2. táblázat) nem teszik lehetővé az egyszerű, folyadék-folyadék megosztáson alapuló tisztítást. E célra a korábban kidolgozott⁶, szelektív és hatékony, aktív szén – szilikagél oszlopkromatográfiás eljárásunkat használtuk.

KÍSÉRLETI RÉSZ

I. Anyagok

Az oldószerrek és a szorbensek, valamint a vékonyrétegekromatográfiás színképző vegyületek [4-(4-nitrobenzil)-piridin és tetra-etilén-pentamin] korábbi minták (2,5).

Az N-metil-indoxil-acetátot (op. 59–60 °C, irod.⁶ op. 51 °C) N-metil-antranil-sav és N-metil-N-(2-karboxi-fenil)-glicin intermediereken át, az indoxil-acetátot (op. 126–127 °C, irod.⁷ op. 126 °C) 3-jód-indol intermediereken át szintetizáltuk.

II. Folyadék-folyadék megoszlási kísérlet

50 g élelmiszermintát 75 cm³ oldószerrel homogenizáltunk. A kivonatot szűrjük, szárazra pároltuk és megoszlását desztillált víz (50 cm³) – acetonitril (100 cm³) – diklórmétán (150 cm³) rendszerben vizsgáltuk.

Fűszerpaprikából és parajkrémből visszanyert organofoszfát peszticidek enzimatis (E) és kémiai (K) úton kimutatható *m* legkisebb mennyisége, és *R_f* értéke (szorbens: szilikagél, eluens: kloroform – etanol, 24:1)

Peszticid	<i>R_f</i>	<i>m_E</i> ppm	<i>m_K</i> ppm
Klórfenvinfosz	0,63	0,002	0,5
Formotion	0,57	0,5	0,02
Mevinfosz	0,41	0,005	0,05
Foszfamidon	0,31	0,02	0,05
Dimetoát	0,26	1,0	0,02
Triklórfon	0,15	0,05	0,02

III. A szermaradvány meghatározására javasolt módszer

50 g élelmiszermintát 100 cm³ acetonitrillel homogenizálunk. A szuszpenziót üvegszűrőn szűrjük, 50 g vízm. nátrium-szulfáton szárítjuk és a szűrlet térfogatát 250 cm³-es mérőhengerben meghatározzuk.

1 g aktív szén és 3 g Kiesegel 60 keverékből álló szorbenst 10 cm³ acetonitrillel 10 mm belső átmérőjű oszlopra viszünk. A tölteten 4–6 cm³/perc sebességgel 25 cm³ acetonitrilt, 25 cm³ benzolt, majd ismét 25 cm³ acetonitrilt bocsátunk át, és a folyadékszintet 1–2 mm-rel a szorbens fölé állítjuk. Az így előkészített oszlopra 1 g mintának megfelelő mennyiségű extraktumot csepegtetünk. Az elúciót 60 cm³ acetonitrillel, 2–3 cm³/perc csepegtési sebességgel hajtjuk végre, és a nyert eluátumot rotációs bepárlón kb. 1 cm³ térfogatra koncentrálnak.

Az eluátumból 50 és 100 µl mennyiséget viszünk fel szilikagél borítású vékonyréteg lapra (Silufol, KAVALLER) állandó hideg levegőáramban úgy, hogy a foltok átmérője 3–4 mm legyen. Hasonló módon visszük fel a standardokat is, 50 µl térfogatokban. A lemezt száradni hagyjuk, majd kloroform-etanol (24 : 1) eleggyel kifejlesztjük.

A kifejlesztett lapot

a) száradás után 30 másodperc időtartamra brómgőzbe tesszük (exszikkátor aljába helyezett óraüvegre 0,1 cm³ brómot csepegtetve). A bróm teljes elpárolgása (kb. 5 perc) után a lapot enzimoldattal (0,15 g humán plazma 20 cm³ desztillált vízben) permetezzük. 37 °C hőmérsékletre termosztált, vízgőzzel telített futtatókádban 20 percig inkubáljuk, majd a még nedves lapot szubsztrát oldattal (0,02 g 4 cm³ etanolban) permetezzük. A peszticidek 254 nm hullámhosszúságú ultraibolya fényben, világító háttérben, sötét foltok formájában figyelhetők meg (3. táblázat);

b) kiértékelhetjük kémiai szinképző [4-(4-nitro-benzil)- piridin] alkalmazásával is².

I R O D A L O M

- (1) Burchfield, H. P., Storrs, E. E.: J. Chromatog. Sci., 13, 202, 1975.
- (2) Fodorné Csorba K., Márton A. F., Kőmives T., Dutka F.: ÉVIKE, 23, 171, 1977.
- (3) McMahon, B., Burke, J. A.: J. Assoc. Offic. Anal. Chem., 61, 640, 1978.
- (4) Ruzicka, J. H. A., Abbott, D. C.: Talanta, 20, 1261, 1973.
- (5) Kőmives T., Katona A., Márton A. F., Dutka F.: ÉVIKE, 23, 244, 1977.
- (6) Arnold, R. D., Nutter, W. M., Stepp, W. L.: J. Org. Chem., 24, 117, 1959.
- (7) Holt, S. J., Kellie, A. E., O'Sullivan, D. G., Sadler, P. W.: J. Chem. Soc., 1217, 1958.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ОРГАНОФОСФАТНЫХ ПЕСТИЦИДОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ БОГАТЫХ В КРАСЯЩИХ ВЕЩЕСТВАХ

Т. Кемивеш, А. Ф. Мартон, и Ф. Дутка

Авторы знакомят многократный способ аналитики остатков применяемого для определения содержания органофосфатных пестицидов (диметоат, формотион, трихлорфон, мевинфос, хлорфенвинфос, фосфамидон) в продуктах питания богатых в красящих веществах. Образцы экстрагируются ацетонитриллом, экстракт очищается элюентом ацетонитрила на смешанной колонне Кизельгельактивный уголь (3 : 1), а содержание пестицида определяют методом тонкослойной хроматографии (сорбент: Кизельгель, Элент: хлороформ и этанол, 24 : 1 смесь).

BESTIMMUNG VON ORGANOPHOSPHAT-PESTIZIDRÜCKSTÄNDEN IN FARBSTOFFFREICHEN LEBENSMITTELN

T. Kõmives, A. F. Márton und F. Dutka

Eine mehrfache rückstandsanalytische Methode wird zur Bestimmung des Gehaltes von farbstoffreichen Lebensmitteln an Organophosphat-Pestiziden (Dimethoat, Formothion, Trichlorphon, Mevinphos, Chlorphenvonphos, Phosphamidon) beschrieben. Die Muster werden mit Acetonitril extrahiert, das Extrakt an einer gemischten Säule von Kieselgel-Aktivkohle (3 : 1) mit Acetonitril als Eluens gereinigt und sein Pestizidgehalt mit einer dünnenschichtchromatographischen Methode bestimmt, wobei Kieselgel als Sorbens und ein 24 : 1 Gemisch von Chloroform und Äthanol als Eluens dienen.

DETERMINATION OF RESIDUES OF PESTICIDES OF ORGANO- PHOSPHATE TYPE IN FOODS RICH IN PIGMENTS

T. Kõmives, A. F. Márton and F. Dutka

A multiple method of residue determination is described for the determination of organophosphate pesticides (dimethoate, formothion, trichlorphon, mevinphos, chlorphenvonphos, phosphamidon) in foods rich in pigments. The samples are extracted with acetonitrile, the extract purified on a mixed column of kieselgel:activated carbon (3 : 1) using acetonitrile as eluent, and the pesticide content of the purified extract determined by a thin-layer chromatographic method, applying kieselgel as sorbent and a 24 : 1 mixture of chloroform and ethanol as eluent.