

## Tiokarbamát herbicidek szermaradékmeghatározása növényi eredetű élelmiszerekben

FODORNÉ CSORBA KATALIN, KŐMÍVES TAMÁS,  
MÁRTON ATTILA FERENC, DUTKA FERENC

MTA Központi Kémiai Kutató Intézet, Budapest

Érkezett: 1978. szeptember 19.

A herbicidhatású tiokarbamátok egyre szélesebb körű mezőgazdasági felhasználása (1. táblázat) – gazdasági és agrotechnikai tényezők mellett – számos előnyös tulajdonságuk eredménye: kémiai labilitásuk és a talajban bekövetkező gyors degradációjuk környezetvédelmi<sup>1</sup>, kis toxicitásuk (LD<sub>50</sub> ~ 400 – 4000 mg/kg) egészségvédelmi szempontból kedvező<sup>2</sup>. Mivel e vegyületek alkalmazása még nem tekint olyan távoli múltra vissza, mint a klórozott szénhidrogén vagy foszforsavészter peszticideké, érthető, hogy hatóanyagaik élelmiszerekben megtalálható maradványainak analízise korántsem megoldott kérdés.

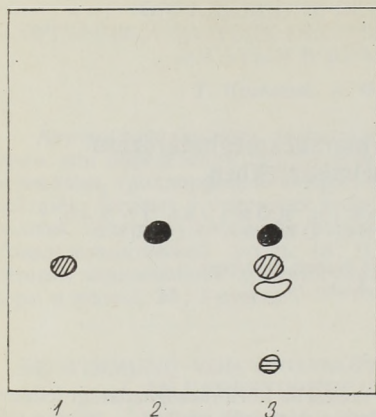
1. táblázat

Tiokarbamát herbicidek és a védett növénykultúrák

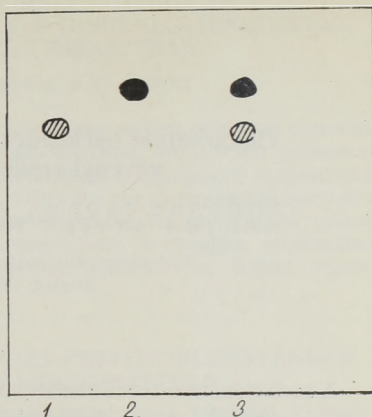
Herbicid	Növényfajta
Butilát	kukorica
EPTC	zöldbab, zöldborsó, burgonya, földieper, narancs, grapefruit, szőlő, mandarin, ananász
Ro-neet (cikloát)	paraj
Ordram (molinát)	rizs
Tillam (pebulát)	cukorrépa, paradicsom, dohány
Vernam (veranolát)	szójabab, dohány

A nemzetközi szakirodalom a növényi eredetű minták tiokarbamát növényvédőszermaradék tartalmának feltárására és kivonására számos oldószert/oldószerrendszert (aceton<sup>4</sup>, etanol<sup>5</sup>, víz – izooktán<sup>6</sup>, n-hexán-izopropanol<sup>7</sup>, éter – nátrium-citrát<sup>8</sup>), az extraktumok tisztítására magnéziumoxid – cellulóz (4 : 1)<sup>5</sup>, szilikagél<sup>1</sup>, savval mosott aktív-szén-kovaföld (1 : 2)<sup>7</sup> oszlopkromatográfiát javasol.

A bomlékonyság, ami a tiokarbamát típusú hatóanyagok toxikológiai előnye, a tisztított extraktumok analízisének szempontjából hátrány; a más peszticid-maradékokra tipikusan alkalmazott analitikai körülmények között ugyanis általában e vegyületek nem gázkromatografálhatók. Ha az extrakció és a tisztítás mégoly hatékony is, a módszer kudarcot vall, mivel a vegyületek nagy része a kolonnatöl-



1. ábra.



2. ábra.

1. ábra. Tiokarbamát szennyezettség meghatározása burgonyában (hexán-etilacetát 9:1 elegyében futtatva)

1. EPTC 1  $\mu\text{g}$  standard, 2: Sutan 1  $\mu\text{g}$  standard, 3: Minta

2. ábra. Tiokarbamát szennyezettség meghatározása parajkrém (hexán-éter 8:2 elegyében futtatva kétszer azonos irányban)

1: EPTC 1  $\mu\text{g}$  standard, 2: Sutan 1  $\mu\text{g}$  standard, 3: Minta

teten elbomlik. Bár ez a hátrány igen gondosan megválasztott körülmények között végzett direkt gázkromatográfiai analízissel kiküszöbölhető, a módszer mégsem jelent egyszerű, rutinszerűen alkalmazható megoldást<sup>9,10</sup>.

A vékonyréteggromatográfia (vrk) olyan egyszerű és sikeres peszticidmaradék-analitikai módszernek bizonyult, hogy a IUPAC illetékes szakbizottságának felmérése szerint a 70-es évektől kezdődően a leggyakrabban használt eljárásá vált<sup>11</sup>. A tiokarbamátok esetében e módszer fejlesztésére azonban kevés figyelmet fordítottak, annak ellenére, hogy az AOAC szerint<sup>12</sup> a vrk a gázkromatográfia kiegészítő, ellenőrző és az interferencia-jelenségeket kiszűrő módszere.

Vizsgálatainkhoz a tiokarbamát herbicidek félkvantitatív detektálására korábban kidolgozott eljárásukat<sup>13</sup> (érzékenység: 50 ng/folt) alkalmazzuk.

## KÍSÉRLETI RÉSZ

### Vizsgált készítmények

gyorsfagyasztott parajkrém, zöldbab, zöldborsó, burgonya.

### Peszticid standardok

EPTC 1 mg/cm<sup>3</sup> n-hexános oldata

### Reagensok

A felhasznált oldószereket (valamennyi REANAL készítmény) az alábbiak szerint tisztítottuk:

Benzol: kénsavval, vizes nátrium-hidrogénkarbonáttal, majd vízzel mostuk és kalcium-kloridról desztilláltuk.

Petroléter: koncentrált kénsavról desztilláltak.  
Acetonitril: 4 literéhez 1 cm<sup>3</sup> 85%-os foszforsav hozzáadása után 30 g foszfor-  
pentoxidról desztilláltak.

n-Hexán

Ecetsav 90%-os

Etanol

Éter

Florisil (REANAL) szárított, 5%-ban dezaktivált

Aktívszén (REANAL)

Hyflo-szupercell (REANAL)

Magnéziumoxid (REANAL)

Cellulóz (MERCK)

Kieselgel 60 (0,2–0,5 mm) (REANAL)

Silufol (KAVALIER) előregyártott 200 μ vastagságú lap

N,2,6-triklór-benzokinon-imin (TBI) (MERCK)

N-klór-2,6-dibróm-benzokinon-imin (DBI) (MERCK)

### Gyorsfagyasztott zöldségfélék tiokarbamátartalmának meghatározása

#### Kivonás

a) Nagy víz (> 70%) és kis cukor- (<5%) tartalmú mintákból (100 g) a növényvédőszeret acetonitrillel (200 cm<sup>3</sup>) nagy fordulatszámon végzett két perces turmixolással vonjuk ki, majd 12 cm Ø Büchner tölséren szűrjük. A szilárd maradékot 2×20 cm<sup>3</sup> acetonitrillel átmoszuk, majd ismét szűrjük.<sup>12</sup>

b) A nagy víz- (> 70%) és 5–15% cukortartalmú mintáknál az előbbieket szerint járunk el azzal az eltéréssel, hogy az acetonitriles kivonást 50 cm<sup>3</sup> víz hozzáadása után végezzük<sup>12</sup>.

A szűrlet térfogatának meghatározását követően 10 g-nak megfelelő (~ 30 cm<sup>3</sup>) alikvotot 125 cm<sup>3</sup>-es választótölsériben 30 cm<sup>3</sup> diklórmetánnal extraháltunk és 30 mp-es erős rázás, majd 10–15 perces állás után a fázisokat szétválasztjuk. A diklórmetános fázisból 1 g mintának megfelelő mennyiséget az előre elkészített oszlopra viszünk.

#### Tisztítás

2 g Kieselgel 60 (0,2–0,5 mm) és 2 g Hyflo-szupercell keverékét 12 mm Ø oszlopban benzollal előnedvesítjük és a tisztított mintát vákuumszivattal mellett 60–80 cm<sup>3</sup> benzollal eluáljuk. Az eluátumot 1 cm<sup>3</sup>-re bepárolva vrk-val ellenőrizzük.

#### Vékonyrétegekromatográfia

Az 1 órán át 110 °C-on aktivált lapokra a párlat 1/10 részét felcseppentjük és n-hexán–éter (8 : 2) rendszerrel kétszer azonos irányban vagy n-hexán–etil-acetát (9 : 1) eleggyel fejlesztjük ki. TBI vagy DBI 1%-os ecetsavas oldatával permetezzük be és 110 °C-on 2–10 perc alatt a herbicidek fehér háttéren sárga foltként jelennek meg (1., 2. ábra).

### Az eredmények kiértékelése

Kísérleteinkben EPTC-vel és Sutannal szennyezett zöldségkészítményeken ellenőriztük a kivonás és tisztítás hatékonyságát.

A tiokarbamátok kivonására az AOAC klórozott szénhidrogénekre megadott módszerét<sup>12</sup> alkalmazva, a gyorsfagyasztott zöldbabból, burgonyából, paraj-



krémből (ld. a.), zöldborsóból (ld. b.) a bevitt peszticideket közel kvantitatíve viszszanyertük.

Burgonya és a klorofillban gazdag zöldbab, ill. parajkrém készítményeknél a bevitt peszticideket 85–90%-ban nyertük vissza mind a hexán–izopropanol (1 : 1) eleggyel,<sup>7</sup> mind az etanollal<sup>8</sup> végzett kivonás során.

### Tisztítás

A peszticidek visszanyerését 2% diklórmétán-tartalmú petroléterrel eluált magnéziumoxid–cellulóz (4 : 1) oszlopon<sup>6</sup> ellenőriztük. Megállapítottuk, hogy a klorofillban dús parajkrém és zöldbab extraktumok színanyagának megkötésére ezen oszlop és eluensrendszer nem alkalmas, mert a színezőanyag áttör.

A savval mosott aktívzén–kovaföld (1 : 2) keveréke<sup>7</sup>, melyet petroléter–éter (9 : 1) eleggyel eluáltunk, a színezőanyagban szegény minták tisztítására jól bevált, de – az előzőhöz hasonlóan – nagy színezőanyagtartalom esetén nem alkalmazható.

További kísérleteinkben az 5%-ban dezaktivált Florisil oszlop<sup>12</sup> peszticideáteresztőkéességét vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy a 2% diklórmétán-tartalmú petroléter a töltetről nem eluálja a tiokarbamatokat, viszont a petroléter–éter (9 : 1) oldószerleggyel mind az EPTC, mind a Sutan kvantitatíve eluálható.

A Kieselgel 60–Hyflo-szupercell (1 : 1) oszlopkeverékről a tiokarbamatokat 90%-ban eluáltuk benzollal. Ezt az általunk kidolgozott kromatográfiás eljárást javasoljuk a gyorsfagyasztott burgonya és parajkrém extraktumok tisztítására.

### I R O D A L O M

- (1) Smith A. E. S., Fitzpatrick A.: J. Agr. Food. Chem., 18, 720, 1970.
- (2) Kearney P. C., Kaufmann D. D.: Herbicides, Vol. 1. Marcel Dekker, New York, 1969.
- (3) Ya B. Y., Piedade, Y. R., Yoneda H., Matsunaga A. K.: Agr. Inst. Biol., Sao Paulo, 40, 197, 1973.
- (4) Samosvat L. S., Kofman J. Sh.: Him. Sels'k Hoz., 14, 52, 1976.
- (5) Onley J. H., Yip G.: JAOAC, 54, 1366, 1971.
- (6) „Analytical Methods for Pesticides and Plant Growth Regulators” Vol. VII. Academic Press, New York, 1973.
- (7) „Növényvédőszermaradékok meghatározási módszerei” Szerk. Ambrus Árpád, MÉM Növényvédelmi és Agrokémiai Központ, Budapest, 1976.
- (8) Aleksandrova L. G.: Him. Sels'k Hoz., 13, 699, 1975.
- (9) Barney J. E.: JAOAC, 57, 53, 1974.
- (10) Barney J. E.: JAOAC, 59, 213, 1976.
- (11) Stade, P.: JAOAC, 58, 1244, 1975.
- (12) „Official Methods of Analysis” 12th Ed. AOAC, Chapter 29. Washington, D. C., 1975.
- (13) Fodorň Csorba K., Kőmives T., Márton A. F., Dutka F.: Magy. Kém. Folyóirat 84, 526, 1978.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ТИОКАРБАМАТНЫХ ГЕРБИЦИДОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

К. Фодорнэ-Чорба, Т. Кемивеш, А. Ф. Мартон и А. Ф. Дутка

Авторы исследовали способы подготовки образцов для определения остатков средств защиты растений типа тиокарбамата, в пищевых продуктах. Для выявления загрязненности разных пищевых продуктов тиокарбаматом (ЕРТС, бутилат) применяли цветной реагент N,2,6-трихлор-бензохинон-имин, а также N-хлор-, 2,6-дибром-бензохинон-имина. Авторами разработанный способ оказался подходящим для проверки химических загрязнений овощных и фруктовых продуктов питания.

## RÜCKSTANDBESTIMMUNG VON THIOCARBAMAT-HERBIZIDEN IN LEBENSMITTELN PFLÄNZLICHEN URSPRUNGS

*K. Fodor – Csorba, T. Kőmives, A. F. Márton und F. Dutka*

Die Mustervorbereitungsmethoden bei der Rückstandsbestimmung von Herbiziden vom Thiocarbamat-Typ in Lebensmitteln wurden untersucht. Zum Nachweis der Thiocarbamat-Verunreinigung (EPTC, Butylat) bzw. zu ihrer quantitativen Bestimmung in Lebensmittelmustern unterschiedlichen Ursprungs wurden die Farbreagenzien N-,2,6-Trichlorbenzochinonimin und N-Chlor-2,6-dibrombenzochinonimin verwendet. Die von den Verfassern entwickelte Methode erwies sich anwendbar zur Kontrolle der chemischen Verunreinigung von Obst- und Gemüseprodukten.

## DETERMINATION OF RESIDUES OF THIOCARBAMATE HERBICIDES IN FOODS OF VEGETABLE ORIGIN

*K. Fodor – Csorba, T. Kőmives, A. F. Márton und F. Dutka*

The methods of sample preparation at the determination of residues of herbicides of thiocarbamate type in foods were investigated. The colour reagents N,2,6-trichlorobenzoquinoneimine and N-chloro-2,6-dibromobenzoquinoneimine were used for the detection of the thiocarbamate contaminants (EPTC, butylate) and of their quantitative determination of food samples of various origin. The method developed by the authors proved to be suitable for control of the chemical contaminants in fruit and vegetable products.

---

### Szakmai, személyi hírek

1978. december 13-án a megyei, fővárosi élelmiszerellenőrző és vegyvizsgáló intézetek Igazgató Tanácsa Budapesten tartotta ülését, *Dr. Vajda Ödön*, a MÉM ÉVK igazgatójának elnöklétével. Az ülés legfontosabb napirendi pontjai voltak: A fogyasztathatósági határidő, illetve a minőségmegőrzési időtartam megállapítása iránti eljárás, tájékoztató a beruházások állásáról, a műszaki fejlesztési lehetőségekről, tájékoztató a műszerfejlesztés távlati koncepciójának kidolgozásáról, az információs rendszer továbbfejlesztése a gyártmánykönyv és a gyártmánylapok útján, kiegészítés az intézetek 1978. évi értékeléséhez, irányelvek az intézeti havi jelentés elkészítésére és hasznosításának továbbfejlesztésére, az Igazgató Tanács 1979. évi munkaterve, tájékoztató az 1978. évi hálózati jelentés elkészítéséről.

Az Igazgató Tanács ülésén részt vett *Dr. Glózik András* a MÉM Állategészségügyi és Élelmiszerhigiéniai Főosztályának vezetője és a hatósági élelmiszer minőségellenőrzés, valamint ennek a munkának az irányításával összefüggő kérdésekben adott tájékoztatást. Az ülés meghívottjaként *Dr. Pigler József*, a MÉM Élelmiszeripari Higiéniai Ellenőrző Szolgálat igazgatója méltatta az élelmiszerellenőrzésben érdekelt ágazati intézmények együttműködésének fontosságát.

Ezután *Takó Éva* főosztályvezető-helyettes és *Dr. Vajda Ödön*, az Igazgató Tanács elnöke a szervezettel és a működéssel kapcsolatos kérdésekről tájékoztatták a tanácskozás résztvevőit.

G. Gy.