

Z výzkumu a praxe

Problematika pesticidů

Ing. BOHUMIL ŠPINAR, CSc., Ing. VLADIMÍR KELLNER, CSc.,
Ing. JIŘÍ ČULÍK, Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, 120 44 Praha

II. Analýza reziduí pesticidů v zemědělských produktech

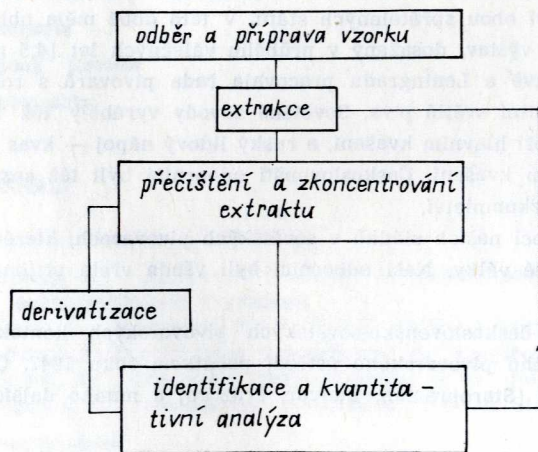
1. ÚVOD

Současný vývoj analytické chemie reziduí pesticidů zaznamenává výrazný odklon od specifických metod pro individuální sloučeniny ve specifických produktech k metodám všeobecným, označovaným též jako skupinové nebo multidetekční analytické systémy. Jsou to analytické metody na izolaci, důkaz, identifikaci a konečné stanovení reziduí více pesticidů, včetně hygienicky významných metabolitů, v jednom analytickém postupu.

Protože se používání pesticidů stále zvyšuje, zavádějí se stále nové typy sloučenin a nové kombinace a formy úpravy přípravků, jsou k jejich analýze potřebné metody, které by obsáhly tuto multiplicitu reziduí se širokým rozsahem struktur a fyzikálně chemických vlastností. Kromě toho se v praxi vyskytují případy, kdy je třeba analyzovat vzorky s neznámým původem možné kontaminace pesticidy (např. dovoz zemědělských produktů). Mimořádnou složitost problému všeobecné metody na analýzu multireziduí pesticidů ještě zvyšuje různorodost zkoumaného materiálu. Proto se vypracovávají metody pro co největší počet sloučenin, ale v omezeném souboru (např. zemědělských plodin, potravin).

Z hlediska metodického zahrnuje analýza reziduí pesticidů téměř všechny oblasti analytické chemie, přičemž zasahuje i do biochemie.

Analýza reziduí pesticidů se skládá z několika základních operací (obr. 1).



Obr. 1

2. ODBĚR A PŘÍPRAVA VZORKU

Odběr vzorků se řídí zásadami výběru reprezentativního, průměrného vzorku a provádí se podle příslušných ČSN, resp. ON. Následující manipulace a uložení vzorku může výrazně ovlivnit výsledky analýz, např. rozkladem reziduí sledovaných látek ve vzorku. Vzorky materiálů rostlinného původu je třeba přechovávat na suchém, chladném a tmavém místě. Pokud analýza bezprostředně nenavazuje na odběr vzorku, je nutné vzorky uchovávat při teplotě -20° [1, 2]. Lykken [3] popisuje podrobné informace a postupy odběru, manipulace a uložení různých vzorků.

3. EXTRAKCE A ČIŠTĚNÍ VZORKŮ

Extrakce závisí na typu vzorku (matrice) a typu pesticidu. Pro výběr vhodného extrakčního systému platí tyto zásady:

1. Použití směsi rozpouštědel je vhodnější než extrakce jednotlivými rozpouštědly. Přednostně se používá směs relativně nepolárního, ve vodě nerozpustného rozpouštědla s polárním rozpouštědlem, mísitelným s vodou (např. aceton-hexan, metanol-dichlormethan).
2. Matrice musí být velmi jemně rozemleta, aby byl co největší styčný povrch s rozpouštědlem.
3. Doba extrakce musí být dostatečná pro průnik rozpouštědla. Této podmínce dobře vyhovuje extrakce podle Soxhleta, kdy při vysoké účinnosti je doba extrakce několikanásobně kratší než při běžné extrakci.
4. Obsah vlhkosti ve vzorku je důležitou veličinou. Pokud je k dispozici vzorek sušený vzduchem, je nutné k němu přidat vodu až do 25–35 % hmotnosti vzorku [4, 5, 6, 7].

3.1 Metody přípravy vzorku

3.1.1 Přímá extrakce organickým rozpouštědlem

Výběr rozpouštědla závisí na typu extrahované látky-pesticidu a na analyzované matrici. Mezi nejpoužívanější rozpouštědla patří acetonitril [8], petrolether [9], aceton, dichlormethan [10] a ethylacetát [11]. S výhodou se ke zlepšení extrakce používají i směsi rozpouštědel [12]. Získaný extrakt se většinou dále čistí kolonovou chromatografií. Jako sorbent se využívá převážně Florisil [2, 8]. Florisil je syntetický křemičitan hořečnatý, používaný jako stacionární fáze v chromatografii typu kapalina-pevná látka k oddělení pesticidů od doprovodných nečistot. Používá se také pro vzájemné dělení jednotlivých pesticidů využitím směsi rozpouštědel [13, 14]. Komerčně dostupný Florisil 60/100 GR je vhodný pro analýzu pesticidů po předchozí aktivaci, tj. po několikahodinovém ohřevu na asi 140°C . Před vlast-

ním použitím je nutné určit adsorpční kapacitu Florisilu, popřípadě ji upravit přidavkem vody [15].

V menší míře se k čištění extraktů využívají jiné sorbenty, např. Celit [2, 8], aktivní uhlí [16], oxid hlinitý [17, 18] a silikagel [19]. S úspěchem byla zkoušena i metoda gelové permeační chromatografie [11].

3.1.2 Metoda tzv. nucené destilace [20]

Používá se k čištění surových rostlinných extraktů obsahujících rezidua organofosforových pesticidů. Využívá se principu tzv. nucené destilace (Sweep Codistillation) ve Storherrově trubici. Metoda byla také použita pro čištění extraktů chlorovaných pesticidů z másla [21] a z rostlinných extraktů [22].

3.1.3 Adsorpční extrakce [23]

Jedná se o metodu extrakce a zkoncentrování vzorků v kolonách, popř. v mikrokolonách plněných pevným sorbentem. Metoda je vhodná pro analýzy velkých objemů kapalných nebo plyných vzorků. Ve stopové analýze vzduchu a vody se používají sorbenty AMBERLITE XAD-II [24], AMBERLITE XAD-IV [25], na bázi styren-divinylbenzenu, dále řada látek typu SEPARON [26], např. SEPARON SE na bázi kopolymeru styren-ethylen-dimethakrylát a silikagel s kovalentně vázanou oktadecylovou fází SEPARON SIX C₁₈. Při stanovení herbicidů typu fenoxysylin, triazinů a močoviny byly využity sorbenty na bázi silikagelu SILASORB 300, SILASORB C₁₈, SILASORB NITRIL a SILASORB AMIN. Dobré sorpční a eluční vlastnosti byly pozorovány u sorbentu SILIPOR₁₈ [27]. K rychlé extrakci a zkoncentrování chlorovaných pesticidů z vody se v zahraničí používají sorbenty podobného typu, např. OCTADECYL C₁₈ [28].

3.2 Metody vynechávající čištění extraktu

Byla popsána rychlá metoda extrakce a identifikace 23 pesticidů přítomných v krvi bez čištění extraktu [29]. Při stanovení organofosforových insekticidů v obilí, v případě selektivní plamenofotometrické detekce, lze vypustit přečištění extraktu [1].

Čištění extraktu nevyžaduje ani technika plynové radiochromatografie, při níž se pracuje se značenými pesticidy (např. uhlíkem ¹⁴C), jejichž přítomnost a množství ve vzorku se určuje měřením radioaktivity. Tato metoda se využívá zvláště v metabolických studiích [30].

4. ANALÝZA PESTICIDŮ

Metodologií analýzy pesticidů se rozsáhle zabývají Zweig a Sherma [31], organizace „Association of Official Analytical Chemists“ vydává doporučené analytické metody stanovení jednotlivých druhů pesticidů: organochlorových pesticidů [32, 33], organofosforových pesticidů [34, 35], karbamátů a smíšených sloučenin [36, 37], fungicidů a herbicidů [38, 39].

Nejpoužívanější metody analýzy pesticidů jsou metody plynové a tenkovrstvé chromatografie, v poslední době narůstá význam vysokoúčinné kapalinové chromatografie (HPLC).

4.1 Plynová chromatografie (GLC)

V plynové chromatografické analýze pesticidů je v mnoha případech nutné použít derivatizace, tj. převedení na těkavější deriváty. Derivatizací se také často zvýší tepelná stabilita látek, zlepší detekce, zlepší účinnost separace, a tím i přesnost analýzy. Pro různé typy látek byly navrženy různé deriváty. Nejčastěji se používají trimethylsilyl-ethery a estery, methylethery a estery, dále acetáty, hydrazony, oximy, heptafluorbutyráty a další [40].

Bache et al. [41] připravili halomethylsilyl-deriváty při analýze fenolických pesticidů a herbicidů. Polární fenolické pesticidy (ioxynil, bromoxynil) byly převedeny na methylestery reakcí s diazomethanem [42]. Stanley [43] popsal metody přípravy diazomethanu a diazoethanu a jejich použití v přípravě methyl- a ethylesterů herbicidů 2,4-D, 2,4,5-T, 2,4-DB. Při analýze arylkarbamových pesticidů byla využita acylace acetylchloridem [44], triazinové herbicidy byly stanoveny jako silylderiváty [45].

4.1.1 Identifikace látek

Nejsnazší metodou identifikace je provedení analýzy standardu a neznámé látky za stejných podmínek, na stejné aparatuře a hledání retenční shody. V mnoha případech lze s výhodou použít k identifikačním účelům selektivní detektory, popř. kombinace dvou detektorů, které dávají výrazně odlišné odezvy pro určité atomy nebo funkční skupiny v molekulách chromatografovaných látek.

4.1.2 Detektory používané v GC-analýze pesticidů

Aue [46] a Zweig a Sherma [47] podávají obšírný přehled detektorů používaných v analýze pesticidů.

Nejpoužívanějšími detektory jsou detektor elektronového záchytu (ECD), termoionizační detektor (FPD) a coulometrický detektor.

4.1.2.1 Detektor elektronového záchytu (ECD)

U ECD se využívá jeho selektivní odezva pro látky s velkou elektronovou afinitou, zejména pro alkyhalogenidy. Má velké použití při stopové analýze reziduí chlorovaných insekticidů [48, 49], polychlorovaných bifenyli [49, 50] a některých typů herbicidů [51, 52]. Byla vyvinuta metoda simultánní analýzy 75 pesticidů v rostlinném materiálu s využitím ECD [53]. Souhrnné informace o použití ECD v analýze pesticidů podávají Cochrane a Maybury [54].

4.1.2.2 Plamenofotometrický detektor (FPD)

FPD je selektivní pro látky s heteroatomy P, S, halogeny a skupinu -CN. Změnou interferencečního filtru lze měnit spektrální rozsah, a tak identifikovat jednotlivé látky přítomné ve směsi (526 nm — P, 394 nm — S). Beroza a Bowman [55, 56] podávají souhrnný přehled o využití FPD v analýze pesticidů a předkládají výsledky analýz 138 pesticidů s využitím FPD. Nejširší použití FPD je v analýze organofosforových insekticidů [57] a thiokarbamátů [58].

4.1.2.3 Termoionizační detektor se solí alkalického kovu (AFID)

Tento detektor je selektivní na látky obsahující v molekule atomy P a N, poskytuje odezvu na látky s atomy S a halogeny. Používá se pro analýzy organofosforových insekticidů [59], karbamátových insekticidů [60] a pro další pesticidy s heteroatomy P, N, S v molekule [61, 62, 63].

4.1.2.4 Coulometrický detektor

Dává dobrou selektivní odezvu na látky obsahující halogeny nebo síru. Jeho citlivost je nižší ve srovnání s ostatními detektory, avšak je velmi selektivní. Využívá se převážně v analýze chlorovaných insekticidů, herbicidů a fungicidů [64, 65, 66, 67].

4.1.2.5 Multidetekční systémy [40, 68, 69, 70]

Při analýze neznámých směsí se s výhodou používá kombinací několika selektivních detektorů, popř. kombinace univerzálního detektoru se selektivním, a to buď v sériovém nebo paralelním zapojení.

Coulometrický detektor se nejčastěji kombinuje buď s tepelněvodivostním, nebo plamenionizačním detekto-

rem (FID), ECD bývá nejčastěji kombinován s FID, lze využít kombinace dvou plamenofotometrických detektorů s různými interferenčními filtry, popř. spojení FPD s coulometrickým detektorem.

4.1.3 Kombinace plynové chromatografie s jinými instrumentálními metodami

Plynová chromatografie se kombinuje s infračervenou, ultrafialovou spektroskopií, polarografií, hmotnostní spektrometrií a s jinými technikami, které umožňují identifikaci pesticidů přítomných ve vzorku v množství nižším než 1 µg/kg. Používá se buď přímého spojení s plynovým chromatografem, kdy tyto přístroje pracují jako selektivní detektory, nebo nepřímé spojení, tzn. zachycování frakcí z plynového chromatografu a následná charakterizace uvedenými instrumentálními metodami.

4.1.3.1 Infračervená spektroskopie

Plynový chromatograf pracuje buď v přímém spojení s IČ spektrometrem nebo se analyzují zachycené frakce z plynového chromatografu. Identifikace je založena na srovnávání IČ spekter vzorku a referenčních sloučenin. Je popsáno velké množství IČ spekter čistých pesticidů [71, 72]. Souhrnný přehled o použití IČ spektroskopie podávají Blinn a Gunther [3] a Giang [74].

4.1.3.2 Ultrafialová spektroskopie

Většina pesticidů absorbuje ultrafialové záření. Analyzují se roztoky pesticidů v organických rozpouštědlech, neabsorbujících UV záření v daném rozsahu nebo v plyné fázi [75]. UV spektroskopie vykazuje vyšší citlivost, ale nižší rozlišení než IČ spektroskopie. Přímé spojení s plynovým chromatografem není popsáno [47]. Přehled použití UV spektroskopie v analýze pesticidů podávají Holmes a Sudhakar [76].

4.1.3.3 NMR spektrometrie

Tato metoda, založená na magnetických vlastnostech látek, patří rovněž k metodám používaným v analýze pesticidů. Biros [77] popisuje analýzu DDT a jeho metabolitů, byly analyzovány další chlorované pesticidy aldrin, dieldrin [78], karbamáty [79] a organofosforové pesticidy [80]. Wilson [81] podává souhrnnou zprávu o aplikaci NMR spektrometrie v analýze pesticidů.

4.1.3.4 Polarografie

K identifikaci pesticidů se používá porovnání půlvlnných potenciálů vzorků a referenčních sloučenin stejného množství, analyzovaných za stejných podmínek. Gajan [87] diskutuje praktické aspekty použití polarografie v analýze pesticidů, Hance [83] popisuje polarografické chování 38 pesticidů v 5 různých elektrolytech, byly analyzovány methylkarbamátové insekticidy [84]. Podrobné informace o použití polarografických metod v analýze pesticidů podávají Smyth a Smyth [85] a Volke a Slančík [86].

4.1.3.5 Hmotnostní spektrometrie

Pro identifikaci pesticidů získala v posledních letech zvláštní význam kombinace plynové chromatografie s hmotnostní spektrometrií (GC-MS). V praxi se užívá dvojího způsobu kombinace GC-MS: nepřímého spojení (off-line) a přímého spojení (on-line). Safe a Hutzinger [87] vypracovali atlas hmotových spekter hlavních typů pesticidů, chlorovaných pesticidů, organofosforových pesticidů, karbamátů, triazínů a močovin. Safe a Boyd [88] popsali princip metody a využití různých technik hmotnostní spektrometrie v analýze pesticidů. Metoda GC-MS se používá také v metabolických studiích různých typů pesticidů [89, 90, 91, 92].

4.2 Vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC)

Metoda HPLC umožňuje rychle a reprodukovatelně

detektovat nepatrná množství látek (10^{-9} g) za současného kvalitativního a kvantitativního vyhodnocení. Podle mechanismu interakce chromatografované látky s pevným sorbentem lze HPLC rozdělit do čtyř hlavních aplikačních skupin [93]: 1. adsorpční chromatografie, 2. rozdělovací chromatografie, 3. iontově-výměnná chromatografie, 4. gelová permeační chromatografie.

S vývojem detektorů se rozšiřuje využití HPLC ve stopových analýzách. Nejčastěji se používají detektory založené na absorpci v UV oblasti spektra s neměnnou nebo neměnitelnou vlnovou délkou, diferenciální refraktometrie, fluorescenční detektory a elektrochemické detektory. Detekční limit se pohybuje podle použitého detektoru v oblasti 10^{-6} — 10^{-12} g/ml [94]. Souhrnné zprávy o využití metody HPLC v analýze pesticidů podávají Moye [95], Ivie [96] a Hanks a Colvin [97]. Lawrence a Turton [98] popisují chromatografická data 166 pesticidů, analyzovaných metodou HPLC.

4.3 Tenkovrstvá chromatografie (TLC)

Metoda TLC je často užívána k separaci a identifikaci pesticidů ve vzorcích, obsahujících řádově µg a více. Detekce se provádí většinou pod UV světlem, kdy jsou sledované látky zobrazeny jako skvrny na fluoreskujícím pozadí.

Eishbein podává přehled o chromatografii triazínů [99], karbamátů [100], močovin a thiomčovín [101], Watts [102] popisuje TLC organofosforových pesticidů. Metoda TLC je využívána převážně k identifikačním účelům, v poslední době je také aplikována k semikvantitativním a kvantitativním stanovením reziduí pesticidů [103]. Organofosforové a karbamátové insekticidy byly analyzovány metodou TLC s citlivostí 0,5 µg [104]. O použití různých rozpouštědel při analýze chlorovaných pesticidů informuje Armstrong a Terril [105]. Mendoza [106] podává podrobné informace o využití TLC metody v analýze pesticidů.

5. ZÁVĚR

Analýza reziduí pesticidů je prudce se rozvíjející výsoké specializovaný obor analytické chemie. Zaváděním nových typů pesticidních sloučenin do praxe a různorodostí zkoumané matrice vznikají mnohdy nejasnosti při volbě vhodného analytického postupu.

Cílem této práce bylo podat přehled analytických metod používaných při analýze reziduí pesticidů v zemědělských produktech a usnadnit orientaci v dané problematice.

Literatura

- [1] WOODBRIDGE A. P., MC KERRELL E. H. v knize: Trace Organic Sample Handling (E. REID, Ed.), Vol. 10, s. 129. John Wiley, New York 1981.
- [2] MC CULLY K. A. v knize: Methods in Residue Analysis (A. S. TAHOIRI, Ed.), Vol. IV, s. 321. Gordon and Breach, New York 1971.
- [3] LYKKEN L.: Residue Rev. 3, 1963, s. 19.
- [4] CHIBA M., MORLEY M. V.: J. Agric. Food Chem. 16, 1968, s. 916.
- [5] BERTUZZI P. F., KAMPS L., MILES C. I., BURKE J. A.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. 50, 1967, s. 823.
- [6] BURKE J. A., PORTER M. L.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. 50, 1967, s. 1260.
- [7] WILLIAMS I. H.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. 51, 1968, s. 715.
- [8] MILLS P. A., ONLEY J. H., GAITHER R. A.: J. Assoc. Off. Agric. Chem. 46, 1963, s. 186.
- [9] WALISZEWSKI S. M., SZYMZYNSKI G. A.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. 65, 1982, s. 677.
- [10] AMBRUS A., LANTOS J., VISI E., CZATLOS I., SARVARI L.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. 64, 1981, s. 733.
- [11] GUINIVAN R. A., THOMPSON N. P., BARDALAYE P. C.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. 65, 1982, s. 210.
- [12] CASSIL C. C.: Residue Rev. 1, 1962, s. 37.
- [13] JOHNSON L.: J. Assoc. Off. Agric. Chem. 45, 1962, s. 383.

- [14] LANGLOIS B. E., STEMP A. R., LISKAB J.: J. Agric. Food Chem. **12**, 1964, s. 243.
- [15] MILLS P. A.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. **51**, 1968, s. 29.
- [16] MC LEOD H. A., MENDOZA C., WALES P., MC KINLEY W. P.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. **50**, 1967, s. 1216.
- [17] THORNBURG W. W. v knize: Analytical Methods for Pesticides, Plant Growth Regulators and Food Additives (G. ZWEIG, Ed.), Vol. 1, s. 87. Academic Press, New York 1963.
- [18] COFFIN D. E., SAVARY G.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. **47**, 1964, s. 875.
- [19] KADOUM A.: Bull. Environ. Contam. Toxicol. **3**, 1968, s. 354.
- [20] STORHERR R. W., WATTS R. R.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. **46**, 1965, s. 1154.
- [21] OTT D. E., GUNTHER F. A.: J. Agric. Food Chem. **12**, 1964, s. 239.
- [22] EICHNER M. Z.: Lebensm. Unters. Forsch. **167**, 1978, s. 245.
- [23] DRESSLER M.: Chem. Listy **74**, 1980, s. 1245.
- [24] REES G. A., AU L.: Bull. Environ. Contam. Toxicol. **22**, 1979, s. 561.
- [25] PRAKASH S. R., VIJAYASHANKAR Y. N., VISWESWARIAH K.: Pesticides **8**, 1979, s. 49.
- [26] BRÍZOVÁ E., VOZKA S., ČOUPEK J.: Sborník konference Interan 82, Karlovy Vary 1982, s. 27.
- [27] JANDERA P., SVOBODA L., CHURÁČEK J.: Sborník konference Interan 82, Karlovy Vary 1982, s. 51.
- [28] BAKER — 10 Extraktionssystem, firemní literatura firmy Baker Chemikalien.
- [29] JAIN N. C., FONTAN C. R., KIRK O. L.: J. Pharm. Pharmacol. **17**, 1965, s. 362.
- [30] CANNIZZARRO R. D., CULLEN T. E., MURPHY R. T.: J. Agric. Food Chem. **18**, 1970, s. 728.
- [31] ZWEIG G., SHERMA J.: Analytical Methods for Pesticides and Plant Growth Regulators, Vol. XI, Academic Press, New York 1980.
- [32] BURKE J. A.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. **62**, 1979, s. 376.
- [33] BURKE J. A.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. **63**, 1980, s. 277.
- [34] MC CULLY K. A.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. **62**, 1979, s. 383.
- [35] MC CULLY K. A.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. **63**, 1980, s. 283.
- [36] STORHERR R. W.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. **62**, 1979, s. 376.
- [37] STORHERR R. W.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. **63**, 1980, s. 272.
- [38] NEWSOME W. H.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. **62**, 1979, s. 379.
- [39] NEWSOME W. H.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. **63**, 1980, s. 273.
- [40] SMOLKOVÁ E., FELTL L., PACÁKOVÁ V.: Plynová chromatografie III, SPN, Praha 1979.
- [41] BACHE C. A., ST. JOHN L. E., LISK D. J.: Anal. Chem. **40**, 1968, s. 1241.
- [42] GUTENMANN W. H., LISK D. J.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. **48**, 1965, s. 1173.
- [43] STANLEY C. W.: J. Agric. Food Chem. **14**, 1966, s. 321.
- [44] EPSTEIN A. J., GASKIL D. R., LUCCHESI C. A.: Anal. Chem. **39**, 1967, s. 721.
- [45] STOKS P. G., SCHWARTZ A. W.: J. Chromatogr. **168**, 1979, s. 455.
- [46] AUE W. A.: J. Chromatogr. Sci. **13**, 1975, s. 329.
- [47] ZWEIG G., SHERMA J.: Analytical Methods for Pesticides and Plant Growth Regulators, Vol VI, Academic Press, New York 1977.
- [48] GOODWIN E. S., GOULDEN R., REYNOLDS R.: Analyst (London) **86**, 1961, s. 697.
- [49] GODEFROOT M., STECHELE M., SANDRA P., VERZELE M.: J. High Res. Chromatogr. and Chromatogr. Commun. **5**, 1982, s. 75.
- [50] HANSEN L. G., WASHKO P. W., TUINSTRAM M. T., DORN S. B., HINESLY T. D.: J. Agric. Food Chem. **29**, 1981, s. 1012.
- [51] MIERZWA S., WITEK S.: J. Chromatogr. **136**, 1977, s. 105.
- [52] YOUNG H. Y., CHU A.: J. Agric. Food Chem. **21**, 1973, s. 711.
- [53] BECKER G.: Dtsch. Lebensm. Rundsch. **75**, 1979, s. 148.
- [54] COCHRANE W. P., MAYBURY R. B. v knize: Electron Capture (A. ZLATKIS, C. F. POLLE, Eds.), kap. 10, Elsevier, New York, 1981.
- [55] BEROZA M., BOWMAN M. C.: Environ. Sci. Technol. **2**, 1968, s. 450.
- [56] BOWMAN M. C., BEROZA M.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. **53**, 1970, s. 499.
- [57] HANSEN L. B., CASTILLO G. D., BIEHL E. R.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. **64**, 1981, s. 1232.
- [58] STRANKOWSKI K. J., STANLEY CH. W.: J. Agric. Food Chem. **29**, 1981, s. 1034.
- [59] FERREIRA J. R., FERNANDES A. M. S.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. **63**, 1980, s. 517.
- [60] SZETO S. Y., SUNDARAM M. S.: J. Chromatogr. **200**, 1980, s. 179.
- [61] GREENBERG R. S.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. **64**, 1981, s. 1216.
- [62] MULLER M. M., ROSENBERG CH., SILTANEN H., WARTIOVAARA T.: Bull. Environm. Contam. Toxicol. **27**, 1981, s. 724.
- [63] ROSEBOOM H., HERBOLD H. A.: J. Chromatogr. **202**, 1980, s. 431.
- [64] BURKE J. A., HOLSWADE W.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. **49**, 1966, s. 374.
- [65] WILSON B. P., COCHRANE W. P.: J. Chromatogr. **106**, 1975, s. 174.
- [66] LAWRENCE J. F.: J. Chromatogr. **121**, 1976, s. 85.
- [67] LAWRENCE J. F., MC LEOD H. A.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. **60**, 1977, s. 979.
- [68] VERGA V.: Přednáška na semináři firmy Carlo Erba, ČSAV Brno 1982.
- [69] LUKE M. A., FROBERG J. E., DÖÖSE G. M., MASUMOTO H. T.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. **64**, 1981, s. 1187.
- [70] SODERGREN A. J.: J. Chromatogr. **160**, 1978, s. 271.
- [71] WESTLAKE W. E., GUNTHER F. A.: Residue Rev. **1**, 1967, s. 175.
- [72] ABOU-DONIA M. B., MENZEL D. B.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. **51**, 1968, s. 1247.
- [73] BLINN R. C., GUNTHER F. A.: Residue Rev. **2**, 1963, s. 99.
- [74] GIANG P. A.: Agric. Res. Serv. NE-91, 1978, s. 95.
- [75] ALONSO-ALLENDE A.: Alimentaria **116**, 1980, s. 71.
- [76] HOLMES M. G., SUDHAKAR R. G. v knize: Pesticide Analysis (K. G. DAS, Ed.), M. Dekker, New York 1981.
- [77] BIROS F. J.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. **53**, 1970, s. 733.
- [78] ROLL D. B., BIROS F. J.: Anal. Chem. **41**, 1969, s. 407.
- [79] KEITH L. M., ALFORD A. L.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. **53**, 1970, s. 157.
- [80] ROSS R. T., BIROS F. J.: Anal. Chim. Acta **52**, 1970, s. 139.
- [81] WILSON N. K. v knize: Pesticide Analysis (K. G. DAS, Ed.), M. Dekker, New York 1981.
- [82] GAJAN R. J.: J. Assoc. Off. Agric. Chem. **48**, 1965, s. 1028.
- [83] HANCE R. J.: Pest. Sci. **1**, 1970, s. 112.
- [84] BOOTH M. D., FLEET B.: Talanta **17**, 1970, s. 491.
- [85] SMYTH M. R., SMYTH W. F.: Analyst (London) **103**, 1978, s. 529.
- [86] VOLKE J., SLAMNÍK M. v knize: Pesticide Analysis (K. G. DAS, Ed.), M. Dekker, New York 1981.
- [87] SAFE S. H., HUTZINGER D.: Mass Spectrometry of Pesticides and Pollutants, CRC Press, Cleveland 1973.
- [88] SAFE S. H., BOYD R. K. v knize: Pesticide Analysis (K. G. DAS, Ed.), M. Dekker, New York 1981.
- [89] ONUSKA F. I., COMBA M. E.: Biomed. Mass Spectrom. **2**, 1975, s. 176.
- [90] BAKKE J. E., PRICE C. E., ZAYLSKIE R. G.: Biomed. Mass Spectrom. **3**, 1976, s. 329.
- [91] HUBBELL J. P., CASIDA J. E.: J. Agric. Food Chem. **25**, 1977, s. 404.
- [92] BAKKE J. E., PRICE C. E.: J. Agric. Food Chem. **21**, 1973, s. 640.
- [93] MIKEŠ O. a kol.: Laboratorní chromatografické metody, SNTL, Praha 1980.
- [94] FERGANDE P.: High Performance Liquid Chromatography, Pye Unicam Ltd., Cambridge 1979.
- [95] MOYE H. A.: J. Chromatogr. Sci. **13**, 1975, s. 268.
- [96] IVIE K. F. v knize: Analytical Methods for Pesticides and Plant Growth Regulators (G. ZWEIG, J. SHERMA, Eds.), Academic Press, New York 1980.
- [97] HANKS A. R., COLVIN B. M. v knize: Pesticide Analysis (K. G. DAS, Ed.), M. Dekker, New York 1981.
- [98] LAWRENCE J. F., TURTON D.: J. Chromatogr. **159**, 1978, s. 207.
- [99] FISHBEIN L.: Chromatogr. Rev. **12**, 1970, s. 167.
- [100] FISHBEIN L., ZIELINSKI W. L.: Chromatogr. Rev. **9**, 1967, s. 37.
- [101] FISHBEIN L., FALK H. L., KOTIN P.: Chromatogr. Rev. **10**, 1968, s. 175.
- [102] WATTS R. R.: Residue Rev. **18**, 1967, s. 105.
- [103] SHERMA J. v knize: Analytical Methods for Pesticides and Plant Growth Regulators (G. ZWEIG, J. SHERMA, Eds.), Academic Press, New York 1980.
- [104] RAO S. G., RAJU I. S. S., GOPALACKARI N. C.: Ind. J. Agric. Chem. **10**, 1977, s. 209.
- [105] ARMSTRONG D. W., TERRILL R. Q.: Anal. Chem. **51**, 1979, s. 2160.
- [106] MENDOZA C. E. v knize: Pesticide Analysis (K. G. DAS, Ed.), M. Dekker, New York 1981.

Špinar, B. - Kellnér, V. - Čulík, J.: Problematika pesticidů II. Analýza reziduí pesticidů v zemědělských produktech. Kvas. prům., **29**, 1983, č. 11, s. 242—246.

V práci je podán přehled analytických metod používaných k analýze reziduí pesticidů v zemědělských produktech. Pozornost je věnována odběru a přípravě vzorků, extrakčním metodám, přečištění a zkoncentrování extraktů. Z analytických metod jsou uvedeny nejpoužívanější — plynová chromatografie (GLC) a její kombinace s dalšími fyzikálně chemickými metodami (infračervenou a ultrafialovou spektroskopii, NMR spektrometrií, hmotnostní spektrometrií a polarografií), vysokoučinná kapalinová chromatografie (HPLC) a tenkovrstvá chromatografie (TLC).

Шпинар, Б., Келлнер, В., Чулик, И.: Проблематика пестицидов 2. Анализ остатков пестицидов в продуктах сельского хозяйства. Квас. прум. 29, 1983, № 11, стр. 242—246.

В работе дан обзор аналитических методов, применяемых для анализа остатков пестицидов в продуктах сельского хозяйства. Внимание уделяется отбору и приготовлению проб, методам экстрагирования, очистке и процессу концентрирования экстрактов. Из аналитических методов приводятся чаще всего применяющиеся газовая хроматография (GLC) и ее комбинация с другими физико-химическими методами (инфракрасной и ультрафиолетовой спектроскопией, ЯМР спектроскопией, масс-спектрометрией и полярографией), высокоэффективная хроматография (HPLC) и TLC.

Špinar, B. - Kellner, V. - Čulík, J.: Problems of Pesticides. II. Analysis of Pesticide Residues in Agricultural Products. Kvas. prům. 29, 1983, No. 11, p. 242—246.

A review of analytical methods used for the determination of pesticide residues in agricultural products is made. Problems concerning sampling, sample preparation, methods of extraction, clean up and concentration

of extracts are discussed. The most frequently used analytical methods are given — GLC and its combination with further physico-chemical methods (infra-red and ultra-violet spectrophotometry, NMR spectrometry, mass spectrometry and polarography), HPLC and TLC.

Špinar, B. - Kellner, V. - Čulík, J.: Problematik der Pestizide. II. Analyse der Pestizide-Residuen in landwirtschaftlichen Produkten. Kvas. prům. 29, 1983, Nr. 11, S. 242—246.

Die Arbeit enthält eine Übersicht der analytischen Methoden, die zur Analyse der Residuen von Pestiziden in landwirtschaftlichen Produkten angewandt werden. Die Aufmerksamkeit wird der Probenahme, den Extraktionsmethoden, der Reinigung und Konzentrierung der Extrakte gewidmet. Es werden die am meisten benützten Methoden angeführt — Gaschromatographie (GLC) und ihre Kombinationen mit weiteren physikalisch-chemischen Methoden (IR und UV Spektroskopie, kernmagnetische Resonanzspektroskopie, Massenspektrometrie und Polarographie), Hochdruckflüssigchromatografie (HPLC) und Dünnschichtchromatografie (TLC).