

Monika KOSIKOWSKA^{1*} i Marek BIZIUK¹

PRZEGLĄD METOD OZNACZANIA POZOSTAŁOŚCI PESTYCYDÓW W PRÓBKACH POWIETRZA

METHODS OF DETERMINATION OF PESTICIDES RESIDUES IN ATMOSPHERE - A REVIEW

Abstrakt: Pesticyny to liczna i chemicznie zróżnicowana grupa związków. Są one powszechnie używane na całym świecie do niszczenia i unieszkodliwiania organizmów niebezpiecznych dla ludzi i produktów. Do ochrony produktów i upraw stosuje się pestycyny, które w różny sposób trafiają do atmosfery. Oznaczanie zawartości pestycydów w powietrzu jest niezmiernie ważne, gdyż transport atmosferyczny jest jednym z podstawowych źródeł zanieczyszczenia środowiska pestycydami, w tym terenów nawet bardzo odległych od miejsc, w których je zastosowano. Analiza próbek powietrza jest o wiele bardziej kłopotliwa niż np. próbek wody czy gleby. W powietrzu stężenie pestycydów jest znacznie mniejsze. Do analizy próbek powietrza niezbędne jest zastosowanie aparatury oddzielającej powietrze od cząstek stałych. Etapy analizy oznaczania pestycydów w powietrzu to: izolacja, wzbogacenie, oczyszczenie i oznaczenia końcowe.

Słowa kluczowe: pestycyny, atmosfera, pył zawieszony, przygotowanie próbek, ekstrakcja, oczyszczanie, techniki oznaczeń końcowych

Wprowadzenie

Pesticyny należą do wielu różnych grup związków chemicznych. Są one bardzo powszechnie stosowane ze względu na ich rozległy zakres działania. Umożliwiają one kontrolę ilości i jakości żywności poprzez niszczenie chwastów i szkodników oraz pomagają ograniczyć wiele chorób ludzi przenoszonych przez insekty lub gryzonie [1].

Pesticyny są związkami o średniej lotności. Ich aktywność może być klasyfikowana w rozmaity sposób:

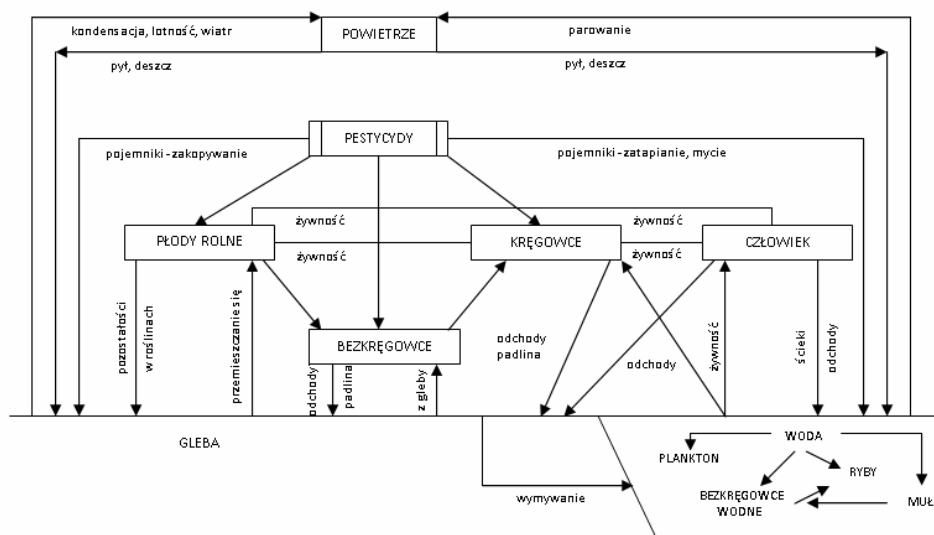
- w zależności od struktury chemicznej:
 - pestycyny nieorganiczne,
 - pestycyny organiczne;
- w zależności od typu organizmów, na które działają:
 - zoocydy (insektocydy, rodentocydy, bakteriocydy, larwicydy itd.),

¹ Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, fax 058 347 17 83, tel. 058 347 26 94, email: biziuk@chem.pg.gda.pl

* Autor do korespondencji: email: monika@kosikowski.pl

- herbicydy,
- fungicydy,
- w przypadku roślin (regulatory wzrostu, synergetyki, desykanty, defloranty);
- w zależności od grupy chemicznej:
 - chloroorganiczne,
 - fosforoorganiczne,
 - pochodne kwasu karbaminowego (uretany),
 - pochodne kwasów fenoksykarboksylowych,
 - pochodne triazynowe.

Szerokie wykorzystywanie pestycydów wpływa na rosnące zanieczyszczenie nie tylko wody i gleby, ale również powietrza (rys. 1). Jest to wywołane unoszeniem się pestycydów podczas aplikacji (rozpylania) oraz emisją poaplikacyjną. Podczas rozpylania pestycydów 30÷50% rozpylanej ilości przedostaje się do atmosfery. Efekt ten wywołany jest przez lotność pestycydów. Pod terminem emisja poaplikacyjna kryją się takie zjawiska, jak: erozja wietrzna gleby i parowanie pestycydów z powierzchni gleby lub roślin. Pestycydy w atmosferze, w zależności od ich trwałości, mogą być niszczone, transportowane na duże odległości i osadzone. Po aplikacji pestycydy występują w atmosferze w fazie gazowej, zaadsorbowane na cząstkach stałych lub są rozpuszczone w parze wodnej.



Rys. 1. Obieg pestycydów w środowisku [1]

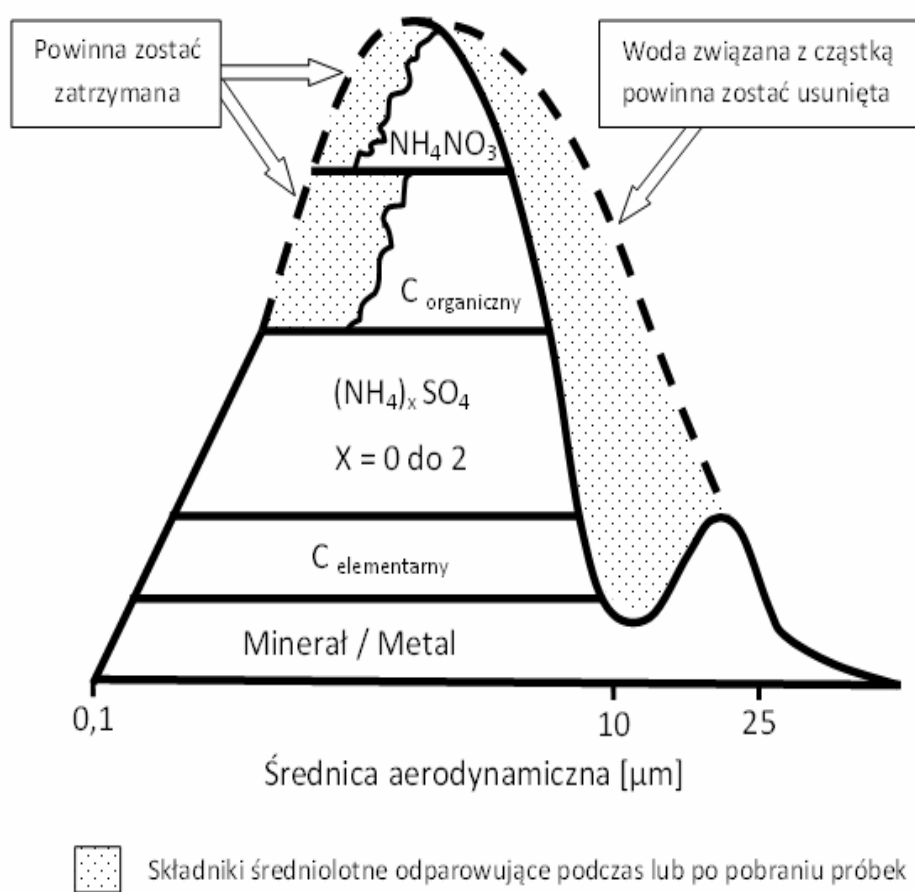
Oznaczanie zawartości pestycydów w powietrzu jest niezmiernie ważne, gdyż transport atmosferyczny jest jednym z podstawowych źródeł zanieczyszczenia środowiska pestycydami, w tym terenów nawet bardzo odległych od miejsc, w których je zastosowano.

Pestycydy charakteryzują się różnymi właściwościami fizycznymi i chemicznymi oraz małą zawartością w próbkach środowiskowych. Dlatego do oznaczania pestycydów

w środowisku wymagana jest specjalna procedura analityczna, która umożliwi wykrywanie jednocześnie dużej liczby związków. W wielu przypadkach podczas oznaczania pestycydów konieczna jest izolacja związków ze złożonej matrycy oraz ich wzbogacenie przed oznaczeniem końcowym.

Analiza próbek powietrza jest bardziej skomplikowana niż próbek wody czy gleby. Do badania próbek powietrza potrzebne są urządzenia, które odseparowują fazę gazową od cząstek stałych (pyłu, kurzu). Urządzenia te przepuszczają przez siebie duże objętości powietrza i wzbogacają pestycydy na stałych sorbentach, przy czym w fazie gazowej występują niewielkie zawartości pestycydów. Oznaczanie pestycydów w powietrzu najczęściej przeprowadza się w opadach atmosferycznych lub w pyłach.

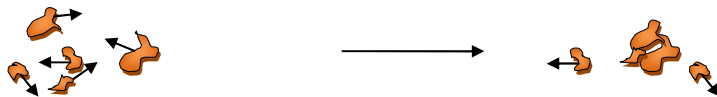
Pył PM (*Particulate Matter*) jest jednym z potencjalnych zagrożeń zdrowia wywołanych zanieczyszczeniem powietrza (rys. 2). Cząstki zawarte w powietrzu dostają się do niego poprzez emisję pierwotną lub w wyniku emisji wtórnej (różne reakcje zachodzące podczas transportu gazów oraz lotnych związków organicznych na odległość) [2].



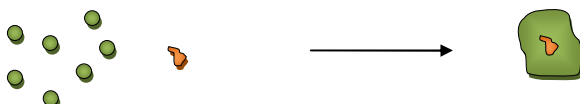
Rys. 2. Główne składniki średniolotne i nielotne w $\text{PM}_{2,5}$ [3]

Procesy formowania się pyłu to:

- koagulacja: cząstki zderzają się ze sobą, tworząc większe ziarna



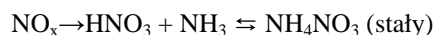
- kondensacja: gazy kondensują się na małej cząstce stałej i tworzą ciekłą kroplę



- procesy chmura/mgła: gazy rozpuszczają się w kropli wody i reagują chemicznie; cząstki stałe powstają, gdy woda odparuje



- reakcje chemiczne: gazy reagują ze sobą, tworząc cząstki (przy odpowiednich warunkach temperatury i wilgotności względnej)



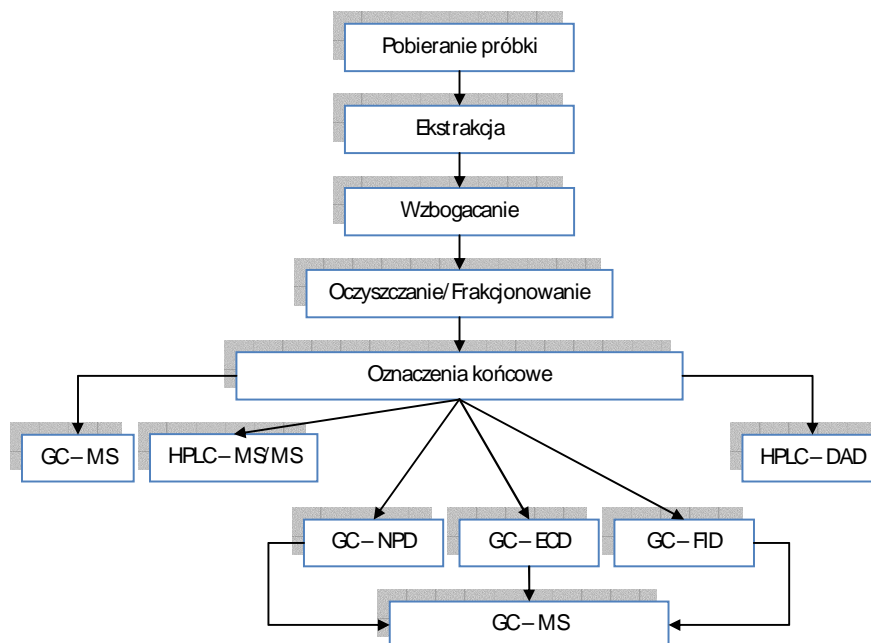
Atmosferyczny pył zawieszony składa się z mieszaniny stałych cząstek, które są wprowadzane do atmosfery ze źródeł antropogenicznych i przyrodniczych i posiada różne rodzaje właściwości morfologicznych, fizycznych oraz chemicznych w różnych obszarach występowania. PM zawiera jony nieorganiczne, związki metaliczne, węgiel i związki organiczne. Frakcja organiczna jest bardzo złożona i zawiera setki związków organicznych. Pierwotne cząstki są emitowane bezpośrednio przez źródło. Wtórne cząstki są formowane z gazów poprzez reakcję chemiczną w atmosferze. Bierze w tym udział tlen atmosferyczny, para wodna, ozon, rodniki, takie jak wodorotlenowy i azotanowy, oraz zanieczyszczenia: ditlenek siarki, tlenki azotu, gazy organiczne pochodzące ze źródeł naturalnych i antropogenicznych.

Metody przygotowania próbek środowiskowych

Pestycydy w atmosferze mogą być oznaczane w dwóch rodzajach próbek:

- w próbkach pyłów atmosferycznych,
- w próbkach powietrza.

Schemat oznaczania pestycydów w atmosferze przedstawia rysunek 3.



Rys. 3. Schemat oznaczania pestycydów w powietrzu

Metody pobierania i wstępnego przygotowania próbek pyłów i fazy gazowej

Konwencjonalne metody pobierania próbek gazowych, w których oznaczane są pestycydy, polegają na przepuszczeniu określonej objętości powietrza przez stały sorbent. Do tego celu potrzebne są pompy i przepływomierze. Drogie pompy i konieczność częstego kalibrowania przepływomierzy stwarzają duże trudności przy pobieraniu próbek gazowych w sposób profesjonalny. Anality zatrzymane na sorbentach wymagają chemicznej desorpcji z zastosowaniem drogich i potencjalnie toksycznych rozpuszczalników (oprócz techniki desorpcji termicznej). Czas pobierania próbki jest uwarunkowany czułością metody i objętością przebiecia stosowanych sorbentów przez oznaczane anality. By pobierać próbki bez konieczności wykorzystywania toksycznych rozpuszczalników i drogich pomp, potrzebny jest wielozadaniowy próbnik powietrza bez używania zasilania [4].

Uniwersalne i tanie pasywne pobieranie próbek powietrza zostało opracowane jako przeciwieństwo do konwencjonalnego aktywnego pobierania próbek. Pasywne pobieranie wykorzystuje swobodny przepływ analitów ze środowiska pobierania do medium, które pobiera. Różne metody pasywnego pobierania są wykonywane przy użyciu: półprzepuszczalnych membran SPMD [5], dysków z pianki poliuretanowej, żywicy lub cienkiej warstwy etylen/octan winylu jako medium do pobierania.

W celu określenia zawartości pestycydów w próbce powietrza i pyłu do pobierania stosuje się najczęściej próbniki o dużej objętości zaopatrzone w różnego rodzaju filtry oraz adsorbenty i pojemniki (tab. 1). Najczęściej stosowanymi filtrami są filtry szklane o różnych średnicach (30 cm, 10 cm, 90 mm, 25 mm) oraz filtry kwarcowe o średnicach 102 i 150 mm. Do pobierania próbek gazowych stosuje się adsorbenty (XAD-2, XAD-4, Carbopack, Carbotrap, Carboxen, Tenax TA, Chromosorb, żel krzemionkowy), osadzone na wspomnianych powyżej filtrach, lub pojemniki wykonane z pianki poliuretanowej, stali nierdzewnej lub szkła. Stosowane są także impaktory kaskadowe (impingery, absorbery) z cykloheksanem. Żywica XAD jest najczęściej używana ze względu na dobre właściwości sorpcyjne w stosunku do dużej grupy związków, łatwość czyszczenia i możliwość używania jej wielokrotnie.

Każde urządzenie do pobierania musi być odpowiednio przygotowane. Początkowo filtry wraz z żywicą oraz pojemniki oczyszcza się w aparacie Soxhleta rozpuszczalnikami i ich mieszaninami. Używane rozpuszczalniki to: heksan, dichlorometan, aceton, eter dietylowy i eter petrochemiczny.

Następnym etapem jest suszenie w suszarce i magazynowanie filtrów w polietylenowych torebkach, a żywicy w polietylenowych butelkach.

W przypadku samych filtrów stosuje się prażenie w wysokiej temperaturze w celu wyeliminowania związków organicznych oraz kondycjonowanie, ważenie i przechowywanie w polietylenowych torebkach lub folii aluminiowej.

Po pobieraniu (przed analizą), trwającym tyle czasu, by próbka była reprezentatywna, filtry i żywice pakuje się w czyste polietylenowe torebki i butelki, szklane słoiki z teflonową przykrywką, folię aluminiową i przechowuje w ciemności w temperaturze najczęściej -18°C .

Tabela 1

Zestawienie metod pobierania próbek

Próbka	Metoda pobierania	Literatura
Pył zawieszony	próbnik o dużej objętości filtry kwarcowe i szklane	[6, 7]
Pył i faza gazowa	próbnik o dużej objętości filtry szklane pokryte żywicą XAD-2	[8-15]
Pył i faza gazowa	próbnik o dużej objętości filtry szklane i kwarcowe pojemnik PUF/XAD-2/PUF	[16-19]
Pył i faza gazowa	próbnik o dużej objętości filtry szklane i pojemniki z żelazem krzemionkowym	[20]
Faza gazowa	ekrany ze stali nierdzewnej pokryte XAD-4	[21]
Faza gazowa	pojemnik ze stali nierdzewnej i różne adsorbenty: Carbopack, Carbotrap, Carboxen, Tenax TA, Chromosorb, XAD-4	[22]
Faza gazowa	próbnik powietrza z pompą próbnik automatyczny Explorer impaktor z cykloheksanem rurki szklane wypełnione adsorbentami połączone do pompy	[23]
Faza gazowa	SPME - PDMS włókno	[4]
Faza gazowa	membrany półprzepuszczalne SPMD ze średniej gęstości polietylenu LDP wypełnione trioleiną	[5]

Inną metodą pobierania próbek atmosfery jest zastosowanie mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej (SPME). Jest to metoda bezropuszczalnikowa, wygodna w użyciu w warunkach polowych, prosta w obsłudze i w optymalnych warunkach niewymagająca używania pomp. W metodzie tej zredukowana została liczba zabiegów, jakim poddawana jest próbka, gdyż łączy ona izolację analitów z matrycy, wzbogacenie próbki oraz dozowanie do kolumny chromatograficznej w jeden etap. Metoda ta polega na podziale analitów między fazę stałą (sorbent) i matrycę próbki [1, 4].

Frakcje pyłu PM_{10} i $PM_{2,5}$ (respirabilne frakcje pyłu zawieszonego z aerodynamicznym zakresem średnic odpowiednio mniejszych niż 10 i 2,5 μm) w przeciwieństwie do całkowitej ilości pyłu zawieszonego (*TSP - Total Suspended Particulate*) są uznawane za wskaźniki zanieczyszczenia powietrza ze względu na ich oddziaływanie zdrowotne, gdyż te małe cząstki są w stanie przedostać się do płuc i mieć wpływ na zdrowie i życie człowieka [3].

Metody ekstrakcji analitów z sorbentów i filtrów

W dalszej kolejności po pobraniu próbki, a przed etapem oznaczenia końcowego należy wyekstrahować wzbogacone anality ze stałych sorbentów bądź z filtrów. W tym celu stosuje się następujące techniki ekstrakcji:

- **techniki rozpuszczalnikowe (tab. 2):**

- ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta lub z użyciem aparatu Soxtec,
- przyspieszona ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika (ASE, znana również jako PFE lub PLE),
- ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomagana wytrząsaniem (LE),
- ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomagana ultradźwiękami (UE).

Techniki rozpuszczalnikowe są bardziej dokładne, ale generalnie długotrwałe i podwyższają granicę wykrywalności z powodu strat wywołanych na różnych etapach przygotowania (ekstrakcja, oczyszczanie, wzbogacanie);

- **techniki bezropuszczalnikowe:**

- desorpcja termiczna w strumieniu gazu obojętnego.

Najczęściej używaną metodą ekstrakcji jest ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta. Zaletą tej metody jest prosta aparatura. Jest to metoda mniej pracochłonna niż ekstrakcja przez wytrząsanie czy wspomagana ultradźwiękami. Wadą metody jest długi czas trwania ekstrakcji [1].

Tabela 2

Zestawienie rozpuszczalników używanych do ekstrakcji

Próbka	Rozpuszczalnik	Literatura
Pył zawieszony	eter naftowy	[24-26]
Pył zawieszony	aceton	[6, 27-29]
Pył zawieszony/Powietrze	heksan/aceton	[16]
Pył zawieszony	heksan/dichlorometan	[8-13, 15, 30]
Pył zawieszony/Powietrze	dichlorometan/eter petrochemiczny (eter dietylowy, MTBE)	[14, 17, 19, 23]
Pył zawieszony/Powietrze	heksan/benzen	[18]
Pył zawieszony	dichlorometan	[7]
Powietrze	octan etylu	[21]

Unowocześnioną odmianą ekstrakcji rozpuszczalnikiem w aparacie Soxhleta jest ekstrakcja z użyciem aparatu Soxtec. Pozwala ona zmniejszyć ilość używanego rozpuszczalnika i ograniczyć czas trwania ekstrakcji.

Coraz częściej stosowaną metodą ekstrakcji jest przyspieszona ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika. Technika ta pozwala zwiększyć szybkość ekstrakcji i zmniejszyć zużycie rozpuszczalnika [6, 31]. Metodę tę cechuje także możliwość automatyzacji, prostota obsługi i duża powtarzalność.

Technika ekstrakcji przyspieszonej (ASE) przy użyciu rozpuszczalników w wysokiej temperaturze oraz ciśnieniu znacznie zwiększa wydajność procesu ekstrakcji. Podwyższona temperatura przyspiesza kinetykę ekstrakcji, a zwiększone ciśnienie utrzymuje rozpuszczalniki poniżej temperatury wrzenia, umożliwiając szybką i bezpieczną ekstrakcję. W ASE stosuje się te same rozpuszczalniki co w tradycyjnych metodach ekstrakcji, jednak znacznie bardziej wydajnie, zatem zużycie rozpuszczalnika na jedną próbkę jest znacznie mniejsze.

Inną metodą ekstrakcji stosowaną do ekstrakcji pestycydów z próbki jest ekstrakcja rozpuszczalnikiem wspomagana wytrząsaniem. Ekstrakcja ta wykorzystuje zjawisko podziału analitów pomiędzy ciecz (dobry rozpuszczalnik) i ciało stałe (matryca bądź adsorbent). Proces zazwyczaj prowadzi się w kilku etapach, gdyż jednokrotne stosowanie jest mało wydajne. Zaletą tej metody jest prostota aparatury i wykonania.

Kolejną metodą rozpuszczalnikowej ekstrakcji jest ekstrakcja z użyciem rozpuszczalnika wspomagana ultradźwiękami, inaczej sonifikacja.

Podobnie jak ekstrakcja wspomagana wytrząsaniem ta metoda także wymaga prowadzenia procesu w sposób wielostopniowy, gdyż wydajność pierwszego stopnia ekstrakcji jest zbyt mała. Również kwestia prostoty aparatury i obsługi jest podobna. Sonifikacja oraz ekstrakcja wspomagana wytrząsaniem są metodami bardziej pracochłonnymi w porównaniu do ekstrakcji w aparacie Soxhleta czy ASE.

Do metod bezrozpuszczalnikowych ekstrakcji analitów z sorbentów należy metoda desorpcji termicznej (czyli użycie temperatury jako czynnika ekstrahującego). Wykorzystując desorpcję termiczną (tab. 3), nie ma konieczności przeprowadzania tylu etapów przygotowania próbki. Ponadto obniżona zostaje granica wykrywalności i nie trzeba uwzględniać piku pochodzącego od rozpuszczalnika. Jest to metoda, w której istnieje możliwość jej automatyzacji [22].

Tabela 3

Zestawienie metod ekstrakcji z sorbentu

Próbka	Metoda ekstrakcji	Literatura
Pył PM _{2,5}	ASE	[6, 7]
Pył i faza gazowa	w aparacie Soxhleta	[8-19]
Faza gazowa	wspomagana wytrząsaniem	[21]
Faza gazowa	wspomagana ultradźwiękami	[23]
Faza gazowa	desorpcja termiczna	[22]

Wzbogacanie ekstraktów

Kolejnym etapem w procesie przygotowania próbki jest odparowanie (i/lub wymiana) rozpuszczalnika. Najczęściej stosowaną metodą jest odparowanie rozpuszczalnika w wyparce próżniowej. Jest to metoda szybka i prosta w wykonaniu. Inną metodą jest

odparowanie rozpuszczalnika w strumieniu gazu, najczęściej azotu. Obie te metody charakteryzują się prostotą wykonania. Metody te stosuje się albo osobno, albo w połączeniu.

Oczyszczanie ekstraktów (tab. 4)

Proces oczyszczania ekstraktów obejmuje frakcjonowanie ekstraktu, które można przeprowadzić różnymi metodami:

- chromatografia kolumnowa (NP i RP LC), w tym HPLC

W zależności od układu faz (czy jest to układ faz normalnych czy odwróconych) stosuje się odpowiednie rozpuszczalniki i fazy stacjonarne. W układzie faz odwróconych RP nie można dozować do kolumny rozpuszczalnika niepolarnego, który jest stosowany w większości metod ekstrakcyjnych. Rozwiązaniem tego problemu jest zmiana rozpuszczalnika przed analizą chromatograficzną. Gdy do ekstrakcji zostanie użyty rozpuszczalnik polarny, to RP można uznać również jako metodę oczyszczania ekstraktu.

HPLC oferuje nowe rozwiązania do oznaczania pestycydów. Jest metodą dokładniejszą, bardziej powtarzalną i szybciej frakcjonującą niż klasyczna chromatografia kolumnowa, chociaż detektory stosowane w HPLC nie dostarczają wymaganej selektywności i granicy wykrywalności dla wielu zastosowań w analizie śladowej.

Tabela 4

Zestawienie metod oczyszczania/frakcjonowania ekstraktu

Próbka	Technika oczyszczania/ frakcjonowania	Literatura
Pył zawieszony	filtr propylenowy	[6]
Pył i faza gazowa	ekstrakty oczyszczono za pomocą HPLC (układ faz normalnych) i podzielono na 3 frakcje: 1 - pestycydy chloroorganiczne, 2 - pestycydy fosforoorganiczne, 3 - karbaminiany	[8]
Pył i faza gazowa	oczyszczanie ekstraktu w kolumnach zawierających żel krzemionkowy i Florisil	[16]
Pył i faza gazowa	oczyszczanie ekstraktu w kolumnie z tlenkiem glinu/kwasem krzemowym elucja - dichlorometan ekstrakt podzielono na 2 frakcje za pomocą chromatografii kolumnowej	[17]
Faza gazowa	ekstrakt oczyszczany w kolumnie z Florisilem i bezwodnym azotanem sodu, elucja - aceton/heksan (1:9)	[19]
Pył i faza gazowa	frakcjonowanie ekstraktów HPLC w kolumnie z żelazem krzemionkowym, elucja - heksan/MTBE	[14]
Pył	oczyszczanie ekstraktu w kolumnie chromatograficznej pakowanej Florisilem, elucja - heksan, a następnie heksan/dichlorometan	[7]
Pył i faza gazowa	oczyszczanie i frakcjonowanie techniką HPLC w kolumnie krzemionkowej (otrzymano 3 frakcje)	[15]
Faza gazowa	oczyszczanie i frakcjonowanie ekstraktu techniką HPLC gradientowo w układzie faz normalnych, elucja - heksan/MTBE (zebrano 4 frakcje)	[21]
Faza gazowa	oczyszczanie ekstraktu za pomocą chromatografii żelowej z chlorkiem metylenu jako fazą ruchomą	[5]

- chromatografia adsorpcyjna

Tę metodę stosuje się zarówno do oczyszczania, jak i frakcjonowania ekstraktów. Najczęściej ekstrakty frakcjonuje się w taki sposób, aby rozdzielić pestycydy pod względem struktury chemicznej, np. na pestycydy chloroorganiczne, fosforoorganiczne

i karbaminiany. Do rozdzielania poszczególnych grup pestycydów stosuje się najczęściej kolumny pakowane krzemionką lub Florisilem. Z rozpuszczalników używanych do elucji stosuje się: aceton, heksan, MTBE i dichlorometan.

- przefiltrowanie ekstraktu przez filtr,
- chromatografia żelowa (GPC).

Chromatografia żelowa jest techniką, której mechanizm korzysta z wykluczania. Można wykorzystać tę metodę do usuwania związków makromolekularnych. Najczęściej wykorzystuje się kolumny wypełnione kopolimerem styrenu i diwinylobenzenu. Metoda ta nie nadaje się do operacji frakcjonowania próbki ze względu na to, że nie możemy rozdzielić grup związków o zbliżonej masie molekularnej.

Derywatywacja pestycydów

Derywatywacja to proces przekształcania związków w pochodne. Dzięki derywatywacji można uzyskać lepszą selektywność, wyższy stopień wzbogacenia analitów, lepsze rozdzielanie składników analizowanej próbki w kolumnie oraz polepszenie czułości i selektywności detekcji. Derywatywacja pozwala również oznaczyć większą liczbę związków w próbce. Wynika to z tego, że nie zawsze izolacja analitów z matrycy połączona ze wzbogacaniem jest skuteczna bez zmiany struktury chemicznej analitów bądź matrycy [1].

W przypadku oznaczania pestycydów, wykorzystując do rozdzielania technikę chromatografii gazowej, najczęściej przeprowadza się derywatywację za pomocą bromku pentafluorobenzylowego (PFBB) [10, 12, 13].

Etap oznaczeń końcowych

Istnieje wiele możliwości przeprowadzenia oznaczeń końcowych pestycydów w próbkach powietrza (pyły i faza gazowa). Wybór odpowiedniej metody oznaczeń zależy przede wszystkim od badanej grupy związków. Podczas analiz ważne jest, by używać detektorów specyficznych dla danej grupy związków (tab. 5). Analizę ilościową przeprowadza się, wykorzystując metodę dodatku wzorca (dodanie wzorca wewnątrzpróbkowego do próbki wykonuje się przed ekstrakcją).

Tabela 5

Zestawienie metod oznaczeń końcowych

Próbka	Metody oznaczeń końcowych	Literatura
Pył	<ul style="list-style-type: none"> • RP HPLC - MS/MS 	[6]
Pył i faza gazowa	<ul style="list-style-type: none"> • 1 frakcja - (pestycydy chloroorganiczne) - analiza GC-ECD z dozownikiem <i>on-column</i> • 2 i 3 frakcja - (pestycydy fosforoorganiczne i karbaminiany) - analiza RP HPLC UV-DAD 	[8, 14, 15, 20]
Pył i faza gazowa	<ul style="list-style-type: none"> • pestycydy chloroorganiczne - analiza GC-ECD • pestycydy fosforoorganiczne i herbicydy - analiza GC-MS 	[16]
Pył i faza gazowa	<ul style="list-style-type: none"> • GC-MS z dozownikiem Split/splitless 	[9, 11-13, 16, 18-20, 22, 23, 32]
Pył i faza gazowa	<ul style="list-style-type: none"> • GC-ECD 	[10, 33]
Pył i faza gazowa	<ul style="list-style-type: none"> • GC • detektory ECD, FID, NPD 	[21, 33]

Do najbardziej popularnych technik stosowanych do oznaczeń końcowych należą:

- kapilarna chromatografia gazowa
Podczas stosowania kapilarnej chromatografii cieczowej istnieje możliwość wyboru typu pracy dozownika. Dozownik taki może pracować z podziałem strumienia gazu nośnego (*split*) lub bez podziału strumienia (*splitless*). Do oznaczania pestycydów w próbkach środowiskowych używa się zarówno trybu *splitless*, jak i *split*. Innym dozownikiem używanym w chromatografii gazowej przy oznaczaniu pestycydów jest dozownik z bezpośrednim dozowaniem do kolumny chromatograficznej (*on-column*).
- wysokosprawna chromatografia cieczowa, najczęściej w układzie faz odwróconych. Natomiast najczęściej używane detektory to:
- spektrometr mas (MS) lub tandem MS/MS
Detektor ten jest obecnie najpowszechniej używany do oznaczeń końcowych zarówno w chromatografii gazowej, jak i cieczowej. Jest przydatny zwłaszcza w przypadku, gdy analizowane są zawartości śladowe w skomplikowanych matrycach. Detektor MS jest detektorem uniwersalnym i selektywnym w zależności od potrzeb. Stosowane metody jonizacji to jonizacja jonami (EI), jonizacja chemiczna (CI) lub elektrorozpylanie (ESI);
- detektor wychwytu elektronów (ECD)
Zasada pracy tego detektora polega na wychwytywaniu elektronów powstających z promieniotwórczego niklu umieszczonego w celce detektora przez molekuły elektrofilowe. Molekuły te przekształcają się w jony ujemne i łączą się z jonami dodatnimi pochodzącymi od gazu nośnego. Połączenie to wywołuje zmniejszenie natężenia prądu jonizacji. Detektor ECD jest detektorem bardzo specyficznym i w przypadku oznaczeń pestycydów stosowany jest do oznaczania pestycydów chloroorganicznych.
- detektor termojonowy (NPD);
Ten typ detektora jest czuły na związki azoto- i fosforoorganiczne;
- detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID);
- detektor UV-DAD (w chromatografii cieczowej).

Wykaz skrótów i akronimów

Skrót/ akronim	Termin angielski	Termin polski
PM	<i>Particulate Matter</i>	pył
TSP	<i>Total Suspended Particulate</i>	całkowita zawartość pyłu zawieszonego
ASE	<i>Accelerated Solvent Extraction</i>	przyspieszona ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika
PFE	<i>Pressurized Fluid Extraction</i>	przyspieszona ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika
PLE	<i>Pressurized Liquid Extraction</i>	przyspieszona ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika
LE	<i>Liquid Extraction</i>	ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika (wspomagana wytrząsaniem)
UE	<i>Ultrasonic Extraction</i>	ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomaganą ultradźwiękami

MTBE	<i>Methyl Tert-Butyl Ether</i>	eter metylowo- <i>tert</i> -butylowy
NP	<i>Normal Phase</i>	układ faz normalnych
RP	<i>Reversed Phase</i>	układ faz odwróconych
LC	<i>Liquid Chromatography</i>	chromatografia cieczowa
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>	wysokosprawna chromatografia cieczowa
PFBB	<i>Pentafluorobenzylbromide</i>	bromek pentafluorobenzylowy
MS	<i>Mass Spectrometry</i>	spektrometria mas
EI	<i>Electron Ionisation</i>	jonizacja jonami
CI	<i>Chemical Ionisation</i>	jonizacja chemiczna
ESI	<i>Electrospray</i>	elektrozpylanie
ECD	<i>Electron Capture Detector</i>	detektor wychwytu elektronów
NPD	<i>Nitrogen Phosphor Detector</i>	detektor termojonowy
FID	<i>Flame Ionization Detector</i>	detektor płomieniowo-jonizacyjny
UV	<i>Ultra-violet</i>	promieniowanie w zakresie ultrafioletowym
DAD	<i>Diode Array Detector</i>	detektor z matrycą fotodiodową
GC	<i>Gas Chromatography</i>	chromatografia gazowa
SPME	<i>Solid Phase Microextraction</i>	mikroekstrakcja do fazy stacjonarnej
PUF	<i>Polyurethane Foam</i>	pianka poliuretanowa
PDMS	<i>Polydimethylsiloxane</i>	polidimetylosiloksan
SPMD	<i>Semipermeable Membrane Device</i>	urządzenie z membraną półprzepuszczalną
LDP	<i>Low-density Polyethylene</i>	polietylen o niskiej gęstości

Literatura

- [1] Biziuk M. (red.): Pestycydy, występowanie, oznaczanie i unieszkodliwianie, WNT, Warszawa 2001.
- [2] Szomańska K., Kołakowski T., Sarafin M. i Waszczyk T.: Raport ARMAAG, ARMAAG, 2003.
- [3] Wilson W.E., Chow J.C., Claiborn C., Fusheng W., Engelbrecht J. i Watson J.G.: *Chemosphere*, 2002, **49**, 1009-1043.
- [4] Wang J., Tuduri L., Mercury M., Millet M., Briand O. i Montury M.: *Environ. Pollut.*, 2009, **157**, 365-370.
- [5] Esteve-Turillas F.A., Pastor A. i de la Guardia M.: *Anal. Chim. Acta*, 2008, **626**, 21-21.
- [6] Coscolla C., Yusa V., Marti P. i Pastor A.: *J. Chromatogr. A*, 2008, **1200**, 100-107.
- [7] Wu S., Tao S., Zhang Z., Lan T. i Zuo Q.: *Atmos. Environ.*, 2005, **39**, 7420-7432.
- [8] Sanusi A., Millet M., Mirabel P. i Wortham H.: *Atmos. Environ.*, 1999, **33**, 4941-4951.
- [9] Sauret N., Wortham H., Putaud J. i Mirabel P.: *Atmos. Environ.*, 2008, **42**, 544-553.
- [10] Scheyer A., Morville S., Mirabel P. i Millet M.: *Atmos. Environ.*, 2008, **42**, 7695-7705.
- [11] Sauret N., Millet M., Herckes P., Mirabel P. i Wortham H.: *Environ. Pollut.*, 2000, **110**, 243-252.
- [12] Scheyer A., Morville S., Mirabel P. i Millet M.: *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005, **381**, 1226-1233.
- [13] Scheyer A., Morville S., Mirabel P. i Millet M.: *Atmos. Environ.*, 2007, **41**, 3604-3618.
- [14] Millet M., Wortham H., Sanusi A. i Mirabel P.: *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 1996, **31**, 543-556.
- [15] Sanusi A., Millet M., Mirabel P. i Wortham H.: *Sci. Total Environ.*, 2000, **263**, 263-277.
- [16] Sadiki M. i Poissant L.: *Atmos. Environ.*, 2008, **42**, 8288-8299.
- [17] Sofuoglu A., Cetin E., Bozacioglu S.S., Sener G.D. i Odabasi M.: *Atmos. Environ.*, 2004, **38**, 4483-4493.
- [18] Batterman S.A., Chernyak S.M., Gounden Y., Matooanne M. i Naidoo R.N.: *Sci. Total Environ.*, 2008, **397**, 119-130.
- [19] Qiu X., Zhu T., Li J., Pan H., Li Q., Miao G. i Gong J.: *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38**, 1368-1374.



- [20] Kazos E.A., Stalikas C.D., Nanos C.G. i Konidari C.N.: *Chemosphere*, 2007, **68**, 2104-2110.
- [21] Seiber J.N., Glotfelty D.E., Lucas A.D., McChesney M.M., Sagebiel J.C. i Wehner T.A.: *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 1990, **19**, 583-592.
- [22] Clement M., Arzel B., Le Bot B., Seux R. i Millet M.: *Chemosphere*, 2000, **40**, 49-56.
- [23] Briand O., Bertrand F., Seux R. i Millet M.: *Sci. Total Environ.*, 2002, **288**, 199-213.
- [24] Gioia S., Offenbergh J.H., Gigliotti C.L., Totten L.A., Du S. i Eisenreich S.J.: *Atmos. Environ.*, 2005, **39**, 2309-2322.
- [25] Alegria H., Bidleman T.F. i Figueroa M.S.: *Environ. Pollut.*, 2006, **140**, 483.
- [26] Motelay-Massei A., Harner T., Shoeib M., Diamond M., Stern G. i Rosenberg B.: *Environ. Sci. Technol.*, 2005, **39**, 5763-5773.
- [27] Waite D.T., Bailey P., Sproull J.F., Quiring D.V., Chau D.F., Bailey J. i Cessna A.J.: *Chemosphere*, 2005, **58**, 693.
- [28] Cessna A.J., Waite D.T., Kerr L.A. i Grover R.: *Chemosphere*, 2000, **40**, 795.
- [29] Waite D.T., Cessna A.J., Grover R., Kerr L.A. i Snihura J.: *J. Environ. Qual.*, 2002, **31**, 129.
- [30] Scheyer A., Graeff C., Morville S., Mirabel P. i Millet M.: *Chemosphere*, 2005, **58**, 1517-1524.
- [31] Yusa V., Quintas G., Pardo O., Pastor A. i de la Guardia M.: *Talanta*, 2006, **69**, 807-815.
- [32] Chernyak S.M. i in.: *Environ. Toxicol. Chem.*, 2005, **24**, 1632-1641.
- [33] Gil Y. i Sinfort C.: *Atmos. Environ.*, 2005, **39**, 5183-5193.
- [34] Amin M.K., Womac A.R., Bui Q.D., Mueller T.C. i Mulrooney J.E.: *Transactions of the ASAE*, 1999, **42**, 593-600.
- [35] Xu D., Dan M., Song Y., Chai Z. i Zhuang G.: *Atmos. Environ.*, 2005, **39**, 4119-4128.
- [36] Yao Y., Tuduri L., Harner T., Blanchard P., Waite D., Poissant L., Murphy C., Belzer W., Aulagnier F., Li Y. i Sverko E.: *Atmos. Environ.* 2006, **40**, 4339-4351.
- [37] Harrad S. i Mao H.: *Atmos. Environ.*, 2004, **38**, 1437-1445.
- [38] Van Den Berg F., Kubiak R., Benjey W.G., Majewski M.S., Yates S.R., Reeves G.L., Smelt J.H. i Van Der Linden A.M.A.: *Water, Air Soil Pollut.*, 1999, **115**, 195-218.
- [39] Wang X., Li X., Cheng H., Xu X., Zhuang G. i Zhao C.: *J. Hazardous Mat.*, 2008, **155**, 350-357.
- [40] Yeo H., Choi M. i Sunwoo Y.: *Atmos. Environ.*, 2004, **38**, 4779-4788.
- [41] Gouin T., Shoeib M. i Harner T.: *Atmos. Environ.*, 2008, **42**, 8096-8104.
- [42] Bossi R., Skov H., Vorkamp H., Christensen J., Rastogi S.C., Egelov A. i Petersen D.: *Atmos. Environ.* 2008, **42**, 7293-7303.
- [43] Baraud L., Tessier D., Aaron J., Quisefit J. i Pinart J.: *Anal. Bioanal. Chem.*, 2003, **377**, 1148-1152.
- [44] Alegria H.A., Wong F., Jantunen L. M., Bidleman T.F., Figueroa M.S., Bouchot G.G., Moreno V.C., Waliszewski S.M. i Infanzon R.: *Atmos. Environ.*, 2008, **42**, 8810-8818.
- [45] Foreman W.T., Majewski M.S., Goolsby D.A., Wiebe F.W. i Coupe R.H.: *Sci. Total Environ.*, 2000, **248**, 213-216.
- [46] Venier M. i Hites R.A.: *Atmos. Environ.*, 2007, **41**, 768-775.
- [47] Castro J., Perez R.A., Miguel E., Sanchez-Brunete C. i Tadeo J.L.: *J. Chromatogr. A*, 2007, **947**, 119-127.
- [48] Coupe R.H., Manning M.A., Foreman W.T., Goolsby D.A. i Majewski M.S.: *Sci. Total Environ.*, 2000, **248**, 227-240.
- [49] Bidleman T.F., Alegria H., Ngabe B. i Green C.: *Atmos. Environ.*, 1998, **32**, 1849-1856.
- [50] Harner T., Pozo K., Gouin T., Macdonald A., Hung H., Cainey J. i Peters A.: *Environ. Pollut.*, 2006, **144**, 445-452.
- [51] Chaemfa C., Barber J.L., Gocht T., Harner T., Holoubek I., Klanova J. i Jones K.C.: *Environ. Pollut.*, 2008, **156**, 1290-1297.
- [52] Aulagnier F., Poissant L., Brunet D., Beauvais C., Pilote M., Deblois C. i Dassylva N.: *Sci. Total Environ.*, 2008, **394**, 338-348.
- [53] Sofuoglu A., Odabasi M., Tasdemir Y., Khalili N.R. i Holsen T.M.: *Atmos. Environ.*, 2001, **35**, 6503-6510.
- [54] Galarneau E., Harner T., Shoeib M., Kozma M. i Lane D.: *Atmos. Environ.*, 2006, **40**, 5734-5740.
- [55] Kołakowski T., Sarafin M., Waszczyk T. i Kachniarz E.: *Raport ARMAAG, ARMAAG*, 2002.
- [56] Bielawska M., Kołakowski T., Sarafin M. i Waszczyk T.: *Raport ARMAAG, ARMAAG*, 2005.

METHODS OF DETERMINATION OF PESTICIDES RESIDUES IN ATMOSPHERE - A REVIEW

Abstract: Pesticides as a large group of different chemical compounds are used worldwide to control pest in agricultural production. Additionally pesticides enter the atmosphere through many different processes. Determination of pesticides content in the atmosphere is extremely important, because atmospheric transport is one of the pollution pathways, by which pesticides are transported and deposited in the areas far from their sources. Concentration level of pesticides is considerably lower in the atmosphere than in water or soil. Therefore, the analysis of atmospheric samples is much more complicated. In the case of atmospheric samples, it is necessary to apply an appropriate equipment to separate particulate matter from the air. The analytical method should consist of such steps as: sampling with isolation and preconcentration, extraction, extracts purification and final determination of the analytes under investigation.

Keywords: pesticides, atmosphere, PM, preparation of samples, extraction, purification, techniques of final determination