

Afdeling Contaminanten

Pr.nr. 505.0300

Verslag nr. 81.36

Onderwerp: Literatuuronderzoek naar de
bepalingsmethoden an paraquat en
diquat in groenten, fruit en
andere plantaardige produkten.

1981-04-10

Verzendlijst: Van Doesburgh, adj. directeur, sektorhoofd (3x),
dir. VKA (Mol), Lagerweij, afd. Contaminanten (2x),
leesportefeuille (5x), Normalisatie, Projectbeheer

Project: Ontwikkeling methoden voor het aantonen en bepalen voor diverse bestrijdingsmiddelen.

Onderwerp: Literatuuronderzoek naar de bepalingsmethoden an paraquat en diquat in groenten, fruit en andere plantaardige produkten.

Doel:

Het doel van dit verslag is het geven van een literatuuroverzicht van de methoden voor het bepalen van paraquat en diquat in allerlei soorten groenten en fruit en andere plantaardige produkten. Bovendien worden chemische en fysische eigenschappen van paraquat en diquat beschreven.

Samenvatting:

De resultaten van de literatuurstudie worden samengevat in een overzicht van de bepalingsmethoden van paraquat en diquat in groenten en fruit e.d. Naast de toepassingsgebieden, chemische en fysische eigenschappen van paraquat en diquat werden de bepalingsmethoden bestudeerd.

Spektrofotometrische, gaschromatografische en vloeistofchromatografische bepalingsmethoden worden behandeld. Bij de bepaling in groenten, fruit e.d. heeft de spektrofotometrische bepaling veel last van achtergrondabsorpties door plantensubstanties. Bovendien kunnen paraquat en diquat niet afzonderlijk worden bepaald. Bij de gaschromatografische bepaling is een derivatiseringsstap noodzakelijk en deze is dus bewerkelijk. Wel kunnen lage detektielgrenzen worden bereikt. De vloeistofchromatografische bepaling is (nog) niet veel toegepast voor allerlei plantaardige produkten, uitgezonderd marihuana en zonnebloempitten, waarbij op een relatief hoog niveau gemeten wordt (1 à 2 ppm). Met behulp van een andere opwerking en eventueel een andere detektiemethode kan de detektielgrens mogelijk verlaagd worden.

Konklusie:

Daar paraquat en diquat niet afzonderlijk bepaald kunnen worden met de spectrofotometrische methode lijkt deze weinig zinvol om toegepast te worden.

Bij de vloeistofchromatografische bepalingmethoden wordt tot nu toe gewerkt met relatief hoge detectiegrenzen ca. 1,5 ppm. Gezien het feit dat de toleranties in Nederland beneden de 1 ppm liggen lijkt de HPLC-methode met UV-detektie voorhands niet toepasbaar. Een verlaging van de detektieline zou bewerkstelligd kunnen worden door post-column een derivatisering met alkalisch natrium dithioniet uit te voeren.

Bij de gaschromatografische methode dient er gederivatiseerd te worden. Dit kan met PtO_2 (10,11) of met NaBH_4 (12,13) worden uitgevoerd. Gezien de totale analysetijd lijkt de methode van King (12) het meest geschikt voor de bepaling van paraquat en diquat in vegetatiemonsters.

Verantwoordelijk: ir L.G.M.Th. Tuinstra *h*

Samensteller : W. Lagerwey

I. INLEIDING.

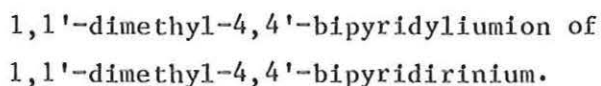
1.1.1 Paraquat

Paraquat is voor het eerst geproduceerd in 1932 door Michaelis in het Rockefeller instituut, het werd gebruikt als redox-indicator, door de eigenschappen van reductie tot een stabiel, vrij radicaal met een blauwe kleur.

De eigenschappen van paraquat als herbicide werden voor het eerst beschreven in 1958 en in 1962 werd het als zodanig commercieel verkrijgbaar (1).

Fysische en chemische eigenschappen

Paraquat is de naam voor het kation:



Het wordt geproduceerd als het dichloride- of dimethylsulfaat zout: dit zijn witte kristallijne stoffen met smeltpunten van ca. 300°C. De zouten ontleden o.i.v. UV-licht. De giftigheid van de stof wordt niet beïnvloed door het soort anion.

Paraquat-dichloride wordt het meest gebruikt. Het is een hygroscopische stof. Paraquatverbindingen zijn oplosbaar in water en stabiel in zure en neutrale oplossingen. Onstabiel in alkalische oplossingen.

Geconcentreerde paraquatoplossingen tasten staal, tin en gegalvaniseerd ijzer en aluminium aan.

Paraquat wordt snel geadsorbeerd door klei- en gronddeeltjes en wordt dan biologisch volkomen inactief voor plantaardig en dierlijk leven (2). In het UV-spectrum heeft paraquat een brede-band absorptie met een maximum absorptie bij 257 nm. (zie fig.1) (3).

1.1.2 Reakties

Reduktie van paraquat met natriumdithioniet ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) in basische oplossing geeft een stabiel, vrij radicaal met een intens blauwe kleur. Het heeft een absorptie maxima bij 394 nm en 600 nm. (zie fig. 2).

Het vrije radicaal is stabiel in overmaat dithioniet.
Oxidatie van de radicalen tot paraquat is mogelijk door
zuurstof uit de lucht.

De structuurformule van het radicaal is:

Over-reductie van paraquat is mogelijk bij grote overmaat
dithioniet, waarbij 2 elektronen worden opgenomen (2,3).

Hydrogenering (4)

Paraquat kan hydrogenering ondergaan door reactie met H_2 en
 PtO_2 , reactie vgl.

() Fig.1 Ultraviolet spectra van diquat en paraquat in natriumacetaat
buffer pH = 4,05

A 0,4 mg paraquat in 100 ml

B 0,4 mg diquat in 100 ml

() Fig. 2 Zichtbaar licht spectra van diquat en paraquat-radicales

A 1 mg paraquatradicaal in 100 ml

B 1 mg diquat in 100 ml

Tabel 1: Paraquat residuen in oogstprodukten, na paraquat-gebruik als loofdoendmiddel.

Summary of paraquat residues in food crops, desiccation uses

Crop	Rate of Application (lb/acre)	Average Residues ¹⁾	
		Paraquat (ppm)	
Barley	0.5 - 1.0	3	-10
Wheat	0.5 - 1.0	1	-2.5
Maize	0.5 - 1.2	ND	-0.2 ²⁾
Rice (with husk)	0.15-0.54	0.7	-22
Rice (dehusked or polished)	0.15-0.54	ND	-0.2
Peas, beans, sunflower seed	0.35-1.2	ND	-2.0
Sorghum seed	0.25-1.0	0.1	-0.4
Cotton (as picked)	0.5 -1.0	2	-3
Onions	0.5 -2.0	0.05-0.5	
Potatoes	0.5 -1.5	0.02-0.13	
Sugar cane juice	0.5 -2.0	ND	
Seed oils (sesame, sunflower, rape, cotton)	up to 1.2	ND	

1) 3-21 days after application

2) ND = none detected

2. Paraquat komt in zeer geringe mate voor in grond. Het ontleeft nl. door inwerking van grondmicro-organismen (2).

3. Paraquat komt voor in water door toepassing als onkruidbestrijdingsmiddel in water of door irrigatieafvalwater.

Paraquat verdwijnt echter snel uit het water. Misschien door fotochemische ontleding of door adsorptie door grond- en/of plantendelen. Dit is afhankelijk van de stroming van het water en de zonlichtsterkte.

Bijvoorbeeld na toevoeging van 1-3 ppm paraquat aan water was 73% na 1 dag verdwenen, na 12 dagen in 80-300 ppb over (4).

In een ander geval was bij 0,5-4 ppm toevoeging na 4-14 dagen de paraquat-conc. <0,1 ppm (2).

1.1.5. Toxiteit

Verschijselen bij paraquat inname (oraal) bij mensen (1)

- branderig gevoel in mond- en keelholte, waarna braakneigingen zich voordoen
- bij grotere hoeveelheden (+ 150-225 gram) worden longen, nieren, lever en adrenale klieren direkt aangetast. Binnen 24-72 uur volgt de dood door fatale longaantasting
- bij minder grote hoeveelheden wordt de nier eerst aangetast, waarbij van 1 tot 6 dagen vermindering van urinehoeveelheid optreedt. Soms treedt geelzucht op.
Temperatuur en bloeddruk zijn normaal. Begin longontsteking. Dan volgt periode, ca. 2 weken, waarbij de patient zich goed voelt en nieren weer goed werken. De longen worden echter verder aangetast door celwandverdikking. Ademhalingsmoeilijkheden treden op, waarop de dood volgt.
- bij paraquat contact met de huid/nagels kunnen lokale aantastingen voorkomen, zoals ontkleuring en aantasting van nagels (2).

In 1964-1974 zijn ca. 200 doden gesignaleerd door paraquatvergiftiging.

1.1.6. Biologische aspecten:

Paraquat wordt slecht getransporteerd uit de darm in de weefsels in 't lichaam en weefselaccumulatie treedt niet op (6). Paraquat wordt bijna volledig uitgescheiden via faeces en urine. Bij experimenten met ratten, honden en varkens is gebleken dat bij orale inname meer dan 90% wordt uitgescheiden binnen 4 dagen.

Het optreden van metabolisme en ontleding in het lichaam is afhankelijk van het dier. Bij koeien en pluimvee treedt geen accumulatie op in melk resp. eieren.

Bijvoorbeeld als koeien gevoerd worden met gras, bespoten met paraquat tot 1000 ppm, wordt een maximum paraquatgehalte in de melk gevonden van 0,02 ppm (1 dag later). Gewoonlijk zijn de residuen in melk kleiner dan 0,005 ppm (omstreeks bepalingslimiet). In vlees is het gehalte vaak kleiner dan 0,01 ppm en zelden groter dan 0,05 ppm. In de lever kunnen hogere gehalten voorkomen (6).

In tabel 2 zijn paraquat gehalten vermeld, die acute vergiftigingsverschijnselen geven (o.a. fatale longaantasting) de zgn. LD₅₀ waarden, voor verschillende dieren.

Tabel 2: LD₅₀ waarden van paraquat bij verschillende dieren, orale toevoeging

	<u>LD₅₀ mg/kg lichaamsgewicht</u>	
muis	104 (90-120)	Flecher 1974
rat	130 (110-160)	"
varken (guinev)	30 (22- 41)	"
konijn	129 (69-183)	"
kat	35	"
haas	35	"
aap	75	"
hond	25-50	"
schaap	65	"
koe	35-65	"
mens	30	"

Gebleken is dat het ene dier meer gevoelig is dan het andere. Mensen zijn veel meer gevoelig dan bv. honden en ratten. Bij honden geeft een paraquat toediening van 1,25 mg/kg lichaamsgewicht per dag geen vergiftigingsverschijnselen. De geschatte waarde voor tijdelijke inname voor de mens, die geen vergiftigingsverschijnselen geven = 0 - 0,002 mg/kg/lichaamsgewicht per dag (6).

1.1.7. Toleranties:

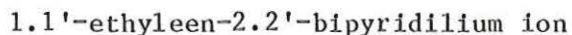
In o.a. US en Nederland zijn toleranties vastgesteld voor veel land- en tuinbouwprodukten. In Nederland golden in 1976 de toleranties (6):

fruit en groenten	0,05 ppm
aardappels	0,1 ppm
granen	0,05 ppm

1.2. Diquat

1.2.1 Fysische en chemische eigenschappen

De structuurformule voor het diquat-kation:



Diquat komt meestal voor als het dibromide zout; witte/gele kristallen die boven 300°C ontleden. Het dibromide zout geeft een donkere rood-bruine waterige oplossing. Het zout is gedeeltelijk oplosbaar in alcoholische, oplosbaar en stabiel in zure en neutrale oplossingen en onoplosbaar in niet-polaire organische oplossingen.

Het is onstabiel in alkalische oplossingen.

Diquat ontleedt o.i.v. UV-licht (75% in 96 uur).

Diquat wordt snel geabsorbeerd door grond- en kleideeltjes, waarbij inactivatie van diquat optreedt (2).

In het UV-spectrum heeft diquat een bredeband-absorptie met maximum bij 310 nm (zie fig. 1 blz. 2).

1.2.2. Reacties

Diquat kan gereduceerd worden door Zn of dithioniet in alkalisch milieu tot een groen vrij radicaal, welke UV-licht absorbeert bij 379 nm en een lineaire absorptie vertoont van 520-700 nm (zie fig. 3 blz. 2)

Het radicaal vertoont een grotere absorptieintensiteit dan diquat zelf ($E = 28.000$ resp. 19.200) (17).

Diquat radicaal: Ook diquat kan verder gereduceerd worden.

Het radicaal is stabiel in overmaat dithioniet en kan door zuurstof in de lucht teruggeoxideerd worden.

Hydrogenering

Evenals paraquat kan diquat gehydrogeneerd worden met H_2 en PtO_2 (4) reactie vlg.:

1.2.3. Het gebruik van diquat

Ook diquat wordt veelvuldig toegepast in de land- en tuinbouw als herbicide. Handelsnamen zijn Reglone Preeglone. De herbicide-eigenschappen zijn waarschijnlijk evenals bij paraquat gebaseerd op de reductie van diquat in de fotosynthese in de plant.

Het wordt of is gebruikt, voor (2):

- 1) onkruid bestrijding bv. bij uien- en wortelteelt, wijngaarden, fruitteelt, ook in waterig milieu
- 2) loofdodend middel vóór de oogst bv. aardappels, suikerriet, mais, rijst ook bij zaadwinning van bv. lijnzaad zonnebloempitten.

1.2.4. De aanwezigheid van diquat:

Plantaardig weefsel

De diquatopname door de groene delen van de plant en het transport door de plant hangt veel af van de omgevingsomstandigheden. Bijvoorbeeld aardappels: het transport gaat door 't xyleem. Metabolieten en ontledingsprodukten worden niet getransporteerd in de aardappelplant. Aangenomen wordt dat planten sneller dood gaan in direkt zonlicht. Op het plantoppervlak wordt diquat snel fotochemisch ontleed. Het grootste gedeelte (50-70%) van het residue op de plant is een mengsel van ontledingsprodukten.

In tabel 3 worden gemeten residuen vermeld in allerlei oogstprodukten, na behandeling met diquat welke door Calderbank (1968) zijn gepubliceerd (2).

Tabel 3: Diquat residuen in verschillende oogstprodukten na diquattoepassing als loofdodend middel

Summary of residues in food crops (dessiccation uses)

CROP	Rate of Application lb/acre	Average Residues 3 - 21 days
		after application, mg/kg DIQUAT
Barley	0.5 -1.0	0.5 -4.0
Wheat, rape seed	0.5 -1.0	ND -1.3
Maize	0.5 -1.2	ND
Rice (with husk)	0.15-0.54	0.7 -5.0
Rice (dehusked or polished)	0.15-0.54	ND
Peas, beans, sunflower seed	0.35-1.2	ND -0.2
Sorghum seed	0.25-1.0	0.2 -0.8
Cotton (as picked)	0.5 -1.0	0.05-0.5
Onions	0.5 -2.0	0.02-0.05
Potatoes	0.5 -1.5	ND -0.04
Sugar cane juice	0.5 -2.0	ND
Seed oils (sesame, sunflower, rape, cotton)	up to 1.2	ND

ND - not detected

Ook in brood en bier kan diquat voorkomen, als gevolg van diquatgebruik bij tarwe en gerst.

Water:

Evenals paraquat verdwijnt diquat voor 't grootste gedeelte uit het water door absorptie van grond- en plantendelen en fotochemische ontleding (2).

1.2.5. Biologische aspecten

Experimenten met honden en katten hebben uitgewezen dat diquat bijna volledig wordt uitgescheiden via faeces en urine.

Bij ratten werd bij voortdurende toediening van 2,5 mg/kg (1.gew.) een oogziekte waargenomen en een negatieve invloed op zwangerschappen.

Bij mensen treedt bij diquat contact met de huid en/of nagels lokale aantasting en ontkleuring van de nagels op. Ook diarree kan optreden. Oogziekten zijn bij de mens niet waargenomen. De LD₅₀ waarden voor diquat zijn weergegeven in tabel 4 (2).

Tabel 4: LD₅₀ waarden van diquat bij verschillende dieren

Species	Route	Salt Form	LD ₅₀	Reference
			(mg cation/kg)	
Mouse	Oral	Cl	125	Swan, 1963a
		Br	125	Clark and Hurst, 1970
Rat	Oral	Cl	302	Swan, 1962
		Br	215-235	Clark and Hurst, 1970 Swan, 1960
	s.c.	Cl	11	Clark and Hurst, 1970
		Br	11- 20	Clark and Hurst, 1970 Cook and Cage, 1956
Guinea Pig	Oral	Br	100	Clark and Hurst, 1970
Rabbit	Oral	Br	100	Swan, 1960
				Clark and Hurst, 1970
	Dermal	Br	400	Swan, 1963b Cookson and McElligott, 1966
Hen	Oral	Br	15	Cookson and McElligott, 1966
		Br	215-430	Swan, 1960
	Dog	Oral	Br	200-400
Br			100-200	Clark and Hurst, 1970
Cow	Oral	Br	approx. 30	Walley, 1962
				Clark and Hurst, 1970

Diquat-gehalten die geen schade veroorzaken (6):

Ratten: 0,36 mg/kg (l.gew.) per dag

Honden: 1,22 mg/kg (l.gew.) per dag

Mensen: geschatte waarde bij tijdelijke inname:

0-0,002 mg/kg (l.gew.).

1.2.6. Toleranties:

In o.a. West-Duitsland, U.S., Hongarije en Nederland zijn toleranties vastgesteld (6).

In Holland geldt (1976) voor appels

peren	0,05 ppm
groenten(groene)	
aardappelen	

1.3. Analysemethoden:

In hoofdstuk 2 worden spectrofotometrische bepalingen van paraquat en diquat besproken. In hoofdstuk 3 worden gaschromatografische bepalingen behandeld die een derivatisering of reductie tot vluchtige verbindingen inhouden en in hoofdstuk 4 worden vloeistofchromatografische bepalingen behandeld.

Dunnelaagchromatografische analyses en aantoningen zijn wel in de literatuur beschreven. Deze zijn echter moeilijk te kwantificeren en worden verder niet behandeld in dit verslag.

2. SPECTROFOTOMETRISCHE BEPALINGSMETHODEN

De reactie van natriumdithioniet met paraquat en diquat is toegepast bij spectrofotometrische bepalingen.

A. Calderbank e.a. 1966 (7)

Een verbeterde methode voor residu-bepalingen van diquat.

Diquat wordt in aardappels, andere vruchten en water bepaald m.b.v. spectrofotometrie. Diquat adsorbeert aan vele produkten, zoals zetmeel en gronddeeltjes. Het wordt daarvan vrijgemaakt door hydrolyse van zetmeel en celwandpolysacchariden met zwavelzuur (H_2SO_4). Na neutralisatie en filtratie over Celite 545 wordt het extract op een kation-wisselaar gebracht om het te zuiveren van plantendelen enz.

kolom: ZeO -karb 225 + 8% divenylbenzeen. Elutie met ammoniumchloride (verzadigde oplossing). Het diquat wordt vervolgens gereduceerd met dithioniet en alkalisch milieu, waarna de UV-absorptie wordt gemeten bij $\lambda = 379$ nm tegen blanko chemicaliën. Voor achtergrondabsorptie door planten substanties moet worden gecorrigeerd: extra UV-meting bij 375 en 383 nm.

Recovery en detektielgrenzen: zie tabel 5.

Tabel 5: Recoveries en detektielgrenzen voor verschillende soorten oogstprodukten

Sample applied	Size of sample	Period of boiling hours	Limit of determination, p.p.m.	Recovery, per cent.
Potato tubers				
Fruits	250 g	5	0.01	65 to 80
Vegetables				
Cereal grains				
Peas and beans				
Cotton seeds	50 g	3	0.05	60 to 75
Rape seeds				
Sunflower seeds				
Grass				
Cereal straws				
Alfalfa and clover	25 g	3	0.1	70 to 85
Silage				
Water	50 ml 500 ml	0	0.03 0.003	90 to 100

Ook paraquat is spectrofotometrisch bepaald.

A. Calderbank e.a. 1965 (8)

Een ion wisselaar methode voor de bepaling van paraquat-residuen in oogstprodukten. Paraquat wordt geëxtraheerd met H_2SO_4 en het extract gefiltreerd over Celite 545. Vervolgens wordt het extract op een kation-wisselaar gebracht:

ZeO -kcarb 225 + 8% divenylbenzeen of Dowex AG 50W-X8.

Elutie met verzadigde NH_4Cl -oplossing.

Paraquat wordt gereduceerd in alkalische natriumdithioniet-oplossing, waarna UV-absorptie gemeten bij 396 nm. Ook is het mogelijk om bij $\lambda = 600$ nm te meten, waarbij minder achtergrond-absorptie van planten substanties voorkomt.

Recovery: varieert bij verschillende producten. Bij paraquat-gehaltes 0.08 - 0.2 ppm is de gemiddelde recovery 75% (53 -90%).

Detektiegrens: 0,01 ppm.

S.H. YUEN e.a. 1967 (3)

Spectrofotometrische bepaling van diquat en paraquat in waterige herbicide oplossingen. De bepaling van diquat is gebaseerd op de lichtabsorptie van diquat bij 310 nm in een natriumacetaatbuffer bij pH = 4,05.

Paraquat wordt bepaald d.m.v. lichtabsorptie van het blauwe paraquat radicaal bij 600 nm. Voor de interferentie van diquat bij de paraquat bepaling wordt gecorrigeerd. De absorptie van diquat is immers lineair bij 520 tot 700 nm.

Recovery: voor beide herbicides: >98%, bij gelijke hoeveelheden diquat en paraquat. Bij ongelijke hoeveelheden zijn de recoveries minder.

De officiële methode van AOAC is gebaseerd op bovenstaande procedure (9).

3. GASCHROMATOGRAPHISCHE BEPALINGSMETHODEN

C.J. Soderquist e.a. 1972 (4)

De gaschromatografische bepaling van paraquat in water.

Paraquat wordt gehydrogeneerd in waterige/methanolische oplossing met PtO₂, waarbij H₂ wordt doorgeleid tot 1,1'-dimethyl-4,4'-bipiperidine (1 uur).

Vervolgens wordt geextraheerd met methyleenchloride en CS₂.

Injectie op GLC-FID.

GLC-omstandigheden:

gepakte kolom: 10% Triton X-100+1%KOH op 70/80 mesh AW Chrom G (DMCS behandeld) isotherm 150°C, inj.temp. 200°C
detektortemp. 210°C

draaggas: N₂ 30-40 ml/min. Rt = 8 min.

Recovery: 38-43% bij 0,1-1,0 ppm paraquat; de recoveries zijn wel reproduceerbaar.

Detectie: <0,1 ppm.

Diquat kan ook bepaald worden: $R_t = 12$ min. en 8 min. Diquat geeft nl. twee pieken waarschijnlijk als gevolg van twee isomeren.

S.U. KHAN 1974 (10)

Bepaling van diquat en paraquat residuen in grond met gaschromatografie. De grond wordt geextraheerd met geconcentreerd H_2SO_4 (5 uur), waarna een katalytische hydrogenering van het extract volgt met PtO_2 (1 uur) bij kamertemperatuur. pH heeft geen invloed. Extractie met methyleenchloride bij pH = 13, indampen en extractie van residue in hexaan. Injektie op GLC-FID of GLC-Alkali FID.

Conditie gepakte kolom: 3% Carbowax 20M + 1% KOH op Chrom WHP 80/100 mesh.

isotherm 140-160°C, inj. temp. 150°C, detektortemp. 200°C.

draaggas: N_2 50 ml/min. R_t (diquat) = 3,2 en 4,8 min, R_t (paraquat) = 3,0 min.

Recovery: 85-95% bij 0,1-0,05 ppm.

Detektie: 0,01 ppm voor paraquat en diquat.

Absolute detektiegrenzen: 0,4 ng: diquat

0,03 ng: paraquat.

S.U. KHAN 1975 (11)

Bepaling van paraquat residuen in oogstprodukten met gaschromatografie bepaling van (KHAN 1974) toegepast voor de paraquat bepaling in sla, wortels en uien.

Extractie met 5N H_2SO_4 en een paar druppels octan-2-ol (5 uur). De hydrogenering en extractie uiteindelijk in hexaan is hetzelfde als hiervoor beschreven (KHAN 1974). De hexaanoplossing wordt ingedampt, waarna clean-up volgt over Woelm W200 basic Al_2O_3 -kolom. Storende stoffen worden geelueerd met hexaan + 30% aceton. Paraquat wordt daarna geelueerd met methanol. De oplossing wordt ingedampt en weer opgelost in hexaan.

Injektie op GLC-AFID condities (zie KHAN 1974):

Recovery: 76-86% bij 0,05-0,5 ppm paraquat.

Detectiegrens: 0,05 ppm. Door middel van concentreren is mogelijk een lagere detectiegrens te behalen.

R.R. KING 1978 (12)

Gaschromatografische bepaling van diquat residuen in aardappels. De bepaling is ook toepasbaar voor grond.

Diquat wordt gereduceerd met natriumboxhydride (NaBH_4) tot een vluchtig diamine-derivaat. De hydrolyse, die gewoonlijk wordt gebruikt, is niet meer nodig om diquat te extraheren.

De monsters worden in 95% ethanol gemacereerd en de reductie geschiedt in de ethanolische oplossing met 5% NaBH_4 (30 min.). Na aanzuring en indampen van ethanol wordt de oplossing geextraheerd met chloroform. De chloroform wordt ingedampt en het residue wordt opgelost in hexaan. Injektie op GLC met stikstof-fosfordetektor (NDP).

Conditie gepakte kolom: 3% OV17 of 3% OV101 80/100 mesh Chrom WHP.

isotherm : 170°-180°C, inj. temp. 210°C.

draaggas : He 60 ml/min. Rt = 3,5 min. op 3%
OV101-kolom .

Recovery: grond: 64 +5% bij 0,1-5,0 ppm diquat.

aardappels: 87 +4% bij 0,05-1,0 ppm diquat.

Detektie: 0,01 ppm (aardappels).

De methode is waarschijnlijk ook toepasbaar voor andere oogstprodukten en bovendien voor paraquat.

G.H. Draffan e.a. 1977 (13)

Kwantitatieve bepaling van de herbicide paraquat in menselijk plasma met gaschromatografische en massaspectrofotometrische methoden.

Paraquat wordt met NaBH_4 gereduceerd tot een diene:
reactiegl.:

Als bijproduct ontstaat een monoëen.

De extractie van paraquat uit het plasma vindt plaats in verdunde trichloorazijnzuuroplossing. Na centrifuge wordt de pH op 10 gebracht en wordt paraquat gereduceerd met NaBH_4 (90 min.).

Na extractie met ether en HCl en als laatste dichloormethaan wordt geïnjecteerd op GLC-FID:

condities gepakte kolom: 0,75% carbowax 20M + 5% KOH op ChromG
80/100 mesh

isotherm : 180°C, inj.+ temp. 210°C,
detektortemp. 250°C.

draaggas : N₂ 20 ml/min. Rt = 3,55 min.

Een NFID-detektie is gevoeliger, inj. temp. = 200°C, detector temp. = 400°C, draaggas He 60 ml/min. methanoloplossingen worden dan ingespoten.

Als interne standaard wordt de diethylhomoloog van paraquat gebruikt: Rt = 5,90 min., deze wordt gebruikt voor correctie van reductie en extractie. Voor injectie op GC-MS wordt een 3% OV1 80/100 mesh Gaschrom Q gebruikt.

Recovery: de extractie met ether en HCl is kwantitatief, de extractie met dichloor methaan: 60-65%.

Detectie: FID: absolute detektielgrens 5 ng: 0,1-1,0 ppm paraquat in plasma

NFID: absolute detektielgrens 0,1 ng: 0,025-0,2 ppm paraquat in plasma.

GC-MS: 0,005-0,010 ppm.

4. VLOEISTOFCHROMATOGRAFIE

A. Pryde e.a. 1975 (14)

De analyse van paraquat in urine met hoge snelheid vloeistofchromatografie. Bij deze paraquat bepaling in urine is geen extractie of voorbereiding nodig van het monster. De urine wordt direct geïnjecteerd in de vloeistofchromatograaf.

Kolom: roestvrijstaal: γ -amino-propyltriethoxy silaan op 20 μ alumina

eluens: buffer (0,01 M KH₄PO₄ + H₃PO₄, pH = 2,45) -
methanol = 11:14 (v/v)

flow: 0,66 ml/min.

detector: UV-absorptie: 258 nm paraquat.

Ook diquat kan bepaald worden: UV-detektie bij 308 nm.

De kolom scheidt paraquat en diquat van de in urine voorkomende UV-absorberende componenten.

Recovery: 100%

Detectie: 0,1 ppm.

L. Needham e.a. 1979 (5)

Bepaling van paraquat in mayruana met "reversed-phase, paired ion" hogedrukvlloeistofchromatografie.

Paraquat wordt geextraheerd uit het fijngemalen plantenmateriaal m.b.v. 6N zoutzuur (30 min.) en sonificatie (20 min.). De mildere extractie met HCl is mogelijk, doordat het monster een groter oppervlak heeft t.g.v. maling en door mogelijke celwandvernietiging door sonificatie.

De oplossing wordt gefiltreerd over glasfilter en de zure oplossing wordt geextraheerd met chloroform-isopropanol (9:1) en drooggedampt. Het residue wordt weer opgelost in fosfaatbuffer (pH=7,0), gecentrifugeerd en gefiltreerd op C-18 SEP-PAK TM. Injectie op vloeistofchromatograaf

kolom: μ Bondapak C18

eluens: natriumoctaan sulfonaat 10 mM in 27% (v/v)

Acetonitril/water

flow : 1,5 ml/min.

UV-detectie: = 254 nm of 280 nm. Rt = 12 min.

De diethylhomoloog van paraquat wordt gebruikt als interne standaard: Rt = 17 min.

Recovery: 94% bij 5-100 ppm paraquat. Rel.st. dev. = 6%.

Detectie: absoluut 2 ng, dit komt overeen met ca. 1,5 ppm paraquat in maryuana.

Diquat en cyanazine (herbicide) elueren ongeveer gelijk met paraquat van de kolom. De relatieve retentietijd t.o.v. paraquat zijn resp. 0,950 en 0,962.

Door middel van een groter percentage water in het eluens kan de storing opgeheven worden.

D.C. Pascal e.a. 1979 (15)

Bepaling van paraquat in zonnebloempitten met "reversed-phase" hogedrukvlloeistofchromatografie.

De bepaling is een gemodificeerde methode van de bepaling in maryuana (Needham 1979).

Slechts de extractie met chloroform:isopropanol wordt overgeslagen.

Recovery: 89-101% gemiddeld 93%.

Detektie: absolute detektielgrens: 2 ng paraquat.

De eetbare gedeeltes van de pitten geven storingsen in het chromatogram op de paraquatplaat i.t.t. de hulzen van de pitten.

Y. Kawano, 1975 (16)

Analyse van paraquat-oplossingen met vloeistofchromatografie. Paraquat wordt bepaald in herbicide oplossingen.

Methanolische oplossingen worden geïnjecteerd op de vloeistofchromatograaf.

Kolom: Vydac-kationwisselaar: sulfonzuurgroepen.

eluens: 0,2 M dimethylamine hydrochloride in methanol.

flow : 4-6 ml/min.

UV-detektie: 264 nm.

Detectie: absoluut 100 ng.

5. DISCUSSIE EN KONKLUSIE

In tabel 6 worden de toepassingen van de verschillende analysemethoden nog eens op een rijtje gezet, met daarbij de detektielgrenzen en recoveries.

De spectrofotometrische analysemethoden zijn veelvuldig toegepast voor allerlei oogstprodukten. De analyseduur is echter lang door de extractie en zuivering van plantensubstanties. De detektielgrenzen zijn wel laag, echter de bepalingen hebben veel last van storingsen door UV-absorberende plantensubstanties. De bepaling van diquat en paraquat samen is moeilijker, omdat de twee herbiciden niet afzonderlijk bepaald worden met deze bepalingmethode.

Met de vloeistofchromatografische bepalingen behoeft geen derivatisering uitgevoerd te worden. De analysemethoden zijn (nog) niet vaak toegepast voor allerlei oogstprodukten, uitgezonderd maryuana en zonnebloempitten (Needham 1979, Pascal 1979).

Een minder langdurige extractie is daar mogelijk met HCl en sonificatie. De detektielgrens in deze produkten is echter relatief hoog: 1,5 ppm.

Gezien de tolerantiegrenzen in Nederland die beneden de 1 ppm liggen, lijkt deze methode voorhands niet toepasbaar.

Een verlaging zou eventueel bewerkstelligd kunnen worden door post-column een derivatisering met alkalisch natriumdithioniet uit te voeren.

De gaschromatografische bepalingen vereisen een derivatisering tot en vluchtige verbinding met PtO_2 of $NaBH_4$ hetgeen de analyse bewerkelijker maakt.

De behaalde detektielgrenzen zijn laag b.v. 0,01 ppm voor aardappels (King 1978) en 0,05 ppm voor oogstprodukten (Khan 1975). De methode van King (1978) heeft de voorkeur gezien de kortere totale analysetijd en lijkt het meest geschikt voor de bepaling van paraquat en diquat in vegetatiemonsters.

Tabel 6: Analysemethoden, hun toepassingen, detektiegrenzen en recoveries

Produkt	Paraquat/Diquat	Analysemethode	Detektiegrens	Recovery %	Auteur, jaar
Oogstprodukten	Diquat	Spectrofotom.	0,01-0,1 ppm	60-85	Calderbank, 1966
Water			0,003 ppm	90-100	
Oogstprodukten	Paraquat	Spectrofotom.	0,01 ppm	53-90	Calderbank, 1965
Herbicide-oplossing	Paraquat/Diquat	Spectrofotom.	—	ca. 98%	Yuen, 1967
Water	Paraquat	GLC-FID	ca. 0,1 ppm	38-43	Soderquist, 1972
Grond	Paraquat/Diquat	GLC-AFID	absoluut: diquat: 0,4 ng paraquat: 0,03 ng 0,01 ppm	85-95	Khan, 1974
Sla, wortel, uien	Paraquat	GLC-AFID	0,05 ppm	76-86	Khan, 1975
Aardappels	Diquat	GLC-NPD	0,01 ppm	87	Kin, 1978
Grond					
Menselijk plasma	Paraquat	GLC-NFID	absoluut: 0,1 ng 0,025 ppm	60-65	Draffan, 1977
		GLC-MS	0,005 ppm	—	
Urine	Paraquat	HPLC	0,1 ppm	100	Pryde, 1975
Maryuana	Paraquat	HPLC	absoluut: 2 ng 1,5 ppm	94	Needham, 1979
Zonnebloempitten	Paraquat	HPLC	absoluut: 2 ng 1,5 ppm	89-101	Pascal, 1979
Herbicide-oplossing	Paraquat	HPLC	absoluut: 100 ng	—	Kawano, 1975

LITERATUUR

1. P.F. Lott e.a., J. Chromatogr. Sci, 16 (1978) p.390-395.
2. 1970. Evaluations of some pesticide residues in food. Food and Agriculture Organization of the United Nations. World Health Organization, Rome 1971
p.245-267, p.423-446.
3. S.H. Yuen e.a., Analyst, 92 (1967) p.375-381.
4. C.J. Soderquist e.a., Bull. Envir. Cont. + Tox. 8 (1972) p.363-368.
5. L. Needham e.a., J. Chromatogr. Sci., 17 (1979) p.87-90.
6. 1976 Evaluations of some pesticide residues in food. Food and Agricultural Organization of the United Nations, Rome 1977 p. 289-298, 467-486.
7. A. Calderbank e.a., Analyst 91 (1966) p. 625-629.
8. A. Calderbank e.a., Analyst 90 (1965) p.99-106.
9. AOAC. 12th ed. 1975, p.116-117 nr. 6.303-6.309.
10. S.U. Khan., J. Agr. Food. Chem. 22, 5 (1975) p.863-867.
11. S.U. Khan., Bull. Envir. Cont. + Tox. 14 (1975) p.745-749.
12. R.R. King., J. Agr. Food. Chem. 26, 6 (1978) p.1460-1463.
13. G.H. Draffan e.a., J. Chrom. 139 (1979) p.311-320.
14. A. Pryde e.a., J. Chrom. 115 (1975) p.107-116.
15. D.C. Pascal e.a., J. Chrom. 177 (1979) p.85-90.
16. Y. Kawano e.a., J. Chrom. 115 (1975) p.289-292.
17. A. Calderbank e.a., Analyst 86 (1961) p.569-579.

