

DDT

Dichlordifenyiltrichlorethan patří společně se DDE, DDD mezi nejznámější insekticid. Název DDT je zkratkou méně přesné formulace dichlordifenyiltrichlorethan (přesnější chemický název je: 1,1,1-trichloro-2,2-bis (p-chlorfenyl) ethan). DDT se i v České republice používalo jako insekticid. Na hmyz působí jako kontaktní a požerový nervový jed. Je jednou z historicky nejúčinnějších zbraní proti malárii, která účinně hubí přenašeče nemoci – komára *Anopheles funestus*. DDT je však velmi nebezpečné pro ekosystémy v celoplanetárním významu, a proto podléhá zákazu podle Stockholmské úmluvy. V Československu bylo zakázáno v roce 1974. DDT a jeho metabolity jsou perzistentními látkami v prostředí.

V životním prostředí se DDT dehydrochloruje na dichlordifenyldichlorethen (DDE), který je také závadný a perzistentní. DDT a jeho metabolity jsou velmi stálé, málo těkavé sloučeniny s nízkou rozpustností ve vodě a naopak výraznou schopností se jednak kumulovat v tukových tkáních organismů a adsorbovat na povrchu tuhých částic. Rychlost úbytku DDT v různých ekosystémech lze popsat poločasem 8 – 15 let, přičemž DDT se rozkládá chemicky (hydrolyza, fotolýza) či biochemicky živými organismy ve vodě a půdě. DDT lze charakterizovat tzv. kumulativní toxicitou. DDT je pravděpodobně karcinogenní látka, která poškozují reprodukční systém, u dětí nervový systém a reprodukční systém. DDT se používalo na hubení komárů a jejich larev, vši.

Standardizované metody stanovení

ISO 14507:2005 Soil quality – Pretreatment of samples for determination of organic contaminants

Mezinárodní norma specifikuje 3 metody předúpravy vzorků půd v laboratoři před vlastním stanovením organických polutantů. Jsou zde uvedeny postupy s ohledem na chemických charakter stanovovaných látek: těkavé organické látky, polotěkavé organické látky – matrice obsahuje částice větší než 2 mm pa má heterogenní distribuci kontaminantu v matrici, stanovení stabilních organických látek, velikost půdních částic je < 2 mm a polutanty jsou homogenně rozšířeny v matrici. Organické látky, které jsou stabilní mohou být připraveny pro analýzu podle ISO 11464.

ISO 10382:2002 Soil quality – Determination of organochloride pesticides and polychlorinated biphenyls – Gas chromatographic method with elektron capture detection

Metoda popisuje kvantitativní stanovení sedmi polychlorovaných bifenyly a sedmnácti organochlorovaných pesticidů v půdách. Je použitelná pro všechny typy půd. Vzorek je extrahován směsí aceton/petrolether, extrakt je přečištěn sloupcovou chromatografií (Al_2O_3) a stanoven metodou GC/ECD nebo GC/MS. V případě použití ECD je vhodné použít jinou GC (dvourozměrnou) metodu pro konfirmaci.

U.S. EPA Method 1656 Gas chromatography of organo-halide pesticides

Metoda je určena pro stanovení organohalidových pesticidů a dalších vyjmenovaných látek ve vodách, kalech, sedimentech a půdách. V případě, že vzorek kalu obsahuje > 30 % sušiny, je připraven extrakt obsahující pouze 1 % sušiny. Vzorky půd jsou extrahovány acetonitrilem a methylen chloridem metodou 3350 (extrakce ultrazvukem) nebo superkritickou fluidní extrakcí (metoda 3562). Extrakt je zpětně extrahován 2% Na_2SO_4 , aby se odstranily vodorozpustné interferující látky. Dále je přečištěn metodami 3610, 3620 a 3640. Identifikace polutantů se provádí porovnáním retenčních časů.

U.S. EPA 8080 Stanovení aldrinu, chlordanu, 4,4'-DDT, 4,4'-DDE, 4,4'-DDD, dieldrinu, endosíranu (endosíranu I, II), endrinu pomocí GC/ECD

Tato metoda je užívána pro stanovení koncentrace různých organochlorovaných pesticidů a polychlorovaných bifenylyů v extraktech půd, sedimentů, vod a podzemních vod. Metodika umožňuje stanovit 26 pesticidů a Aroclorové směsi (PCB). Extrakce vzorků se provádí n-hexanem, po extrakci se injektuje 2 – 5 μl vzorku do GC a analyt se separuje a detekuje pomocí ECD nebo elektrolytickým kondukčním detektorem (HECD). Interference způsobují látky, které jsou extrahovány společně s pesticidy a PCB, jedná se především o estery ftalátů. Interference ftalátů a jejich směsí jsou eliminovány pomocí HECD detektorů. Stanovení se provádí na plynovém chromatografu s detektorem ECD nebo HECD, kolony musí být následujícího typu: Kolona I. – Supelcoport (100/200 mesh) pokryté 1,5 % SP 2250 a 1,95 % SP-2401, rozměr kolony 1,85 m x 4 mm, provedení sklo. Kolony II – Supelcoport (100/120 mesh) pokryté 3 % OV-1, rozměr 1,8 m x 4 mm, provedení sklo. Mez detekce 0,004 μg/l, koncentrační rozsah 0,5 – 30 μg/l. Citlivost metody závisí na koncentraci interferujících substancí, na typu použitého detektoru. Vzorky půd se uchovávají před analýzou v širokohrdlých skleněných láhvích s víčkem nebo v teflonových nádobkách. Láhev na uchování vzorků je nutné před použitím promýt destilovanou vodou a methanolem. Láhve se vzorky se uchovávají při teplotě do 4 °C. 30 g půdního vzorku se smíchá se 100 ml směsí methylenchloridu a acetonu (1:1) a směs se extrahuje v ultrazvukové lázni. Poté se kapalná část dekantuje a filtruje. Extrakt se vyčistí průchodem kolonou s anhydričným síranem sodným a koncentruje se v K-D koncentrátoru. Odparek se rozpustí v 50 ml n-hexanu a směs se koncentruje na 1 ml, poté se rozředí na 10 ml a uchovává se při 4 °C do doby analýzy na GC.

U.S. EPA 8081B Organochlorine pesticide by GC

Metoda 8081 může být užita pro stanovení pesticidů v extraktech vzorků pevných a kapalných pomocí GC s ECD (detektor elektronového záchytu) nebo ELCD (elektrolytický konduktivní detektor). Technika umožňuje stanovit aldrin, chlordan, 4,4'-DDT, 4,4'-DDE, 4,4'-DDD, dieldrin, endosíran (I a II), endrin. Dále mohou být stanoveny i alachlor, mirex, nitrofen a další pesticidy. 20 – 30 g vzorku je extrahováno směsí hexan:aceton (1:1) nebo methylenchlorid:aceton (1:1) pomocí některé z těchto metod: 3540 (Soxhletovy extrakce), 3541 (automatizovaná Soxhletova extrakce), 3545 (tlaková kapalná extrakce), 3546 (mikrovlnná extrakce), 3550 (ultrazvuková extrakce), 3562 (superkritická fluidní extrakce). Po extrakci je vzorek čištěn od interferujících látek např.oxid hlinitý (metoda 3610), Florisil (metoda 3620), silikagel (3630), gelová permeační chromatografie (metoda 3640) a pro odstranění síry se používá metoda 3660. Po vyčištění je extrakt analyzován injektáží alikvotu do plynového chromatografu a analyzován buď GC/ECD nebo GC/ELCD. Kvantifikace se provede na základě kalibrační křivky se standardními roztoky.

Interference – kontaminovaná rozpouštědla, chemikálie, činidla, vzorky, přístrojové vybavení (kolony, nosný plyn, povrch detektoru apod.). Interference esterů ftalátů – vznikají během přípravy vzorků (nepoužívat plastové obaly, nádobí apod.). Síra – způsobuje na chromatogramu široké píky, proto musí být ze vzorku (hlavně sedimentů) odstraňována. Dále interferují pryskyřice, vosky a lipidy – odstraňovány jsou gelovou permeační chromatografií (metoda 3640). Pokud ve vzorku jsou přítomné i jiné halogenované substance, mohou také interferovat. Pro jejich odstranění se používají následující metody 3630 (silikagel) – odstranění chlorofenolů, 3620 (Florisil) nebo 3610 (oxid hlinitý). PCB jsou odstraňovány metodou 3620 a 3630.

NOAA 130.10 Stanovení 2,4'-DDT, endrinu, p,p'-DDT, 2,4'-DDE, 4,4'-DDE, dieldrinu, 4,4'-DDD, aldrinu pomocí GC/ECD

Metoda umožňuje determinaci PCB a výše uvedených a i dalších nezmíněných pesticidů ve vzorcích půd a sedimentů. Chlorované uhlovodíky jsou kvantitativně stanoveny GC/ECD. ECD je velmi citlivý detektor, který umožňuje detekci chlorovaných uhlovodíků ve stopových koncentracích (ppb). Interferující látky jsou odstraňovány pomocí mědi. Aplikovatelný koncentrační rozsah je 5-200 ng/g. V metodice interferovat může kontaminované sklo, rozpouštědla, činidla a přístrojové vybavení. Vzorky pro analýzu se uchovávají při teplotě – 20 °C, extrakty při 4 °C ve tmě.

Nestandardizované metody stanovení

Fatoki O.S., Awofolu R.O. (2003): Methods for selective determination of persistent organochlorine pesticide residues in water and sediments by capillary gas chromatography and electron-capture detection, Journal of Chromatography A, 983, 225-236.

Vzorky půd a sedimentů mohou být extrahovány buď pomocí Soxhletovy extrakce nebo mikrovlnné extrakce. Jako rozpouštědlo se nejčastěji užívá petrolether, hexan nebo dichlormethan. Extrakce vzorků u obou procedur probíhá obdobně jako u jiných metod. Získané extrakty jsou analyzovány na plynovém chromatografu s detektorem elektronového záchytu, na kapilárních kolonách naplněných SiO₂ (30 m x 0,53 mm, tloušťka filmu 0,2 μm). Injektáž vzorku (1 μl) se provádí manuálně, teploty injektoru a detektoru jsou 250 °C a 350 °C. Teplota je udržována na 120 °C, a poté je zvyšována s rychlostí 20 °C/min. na 150 °C, a pak až na 250 °C, s rychlostí 5 °C/min. Jako nosný plyn se používá hélium, jako maskující dusík. Rychlost toku nosného plynu je 2 ml/min. a maskujícího 28 ml/min.

Fitzpatrick L.J., Dean J.R., Comber M.H.I., Harradine K., Evans K.P.(2000): Extraction of DDT [1,1,1-trichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethane] and its metabolites DDE[1,1-dichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)-ethylene] and DDD [1,1-dichloro-2,2bis(p-chlorophenyl)-ethane] from aged contaminated soil, Journal of Chromatography A 874, 257-264.

Půdní vzorky jsou zpracovány PLE (tlaková kapalinová) extrakcí v akcelerovaném extraktoru (Dionex). 1 – 2 g půdy (předem vysušené, zrnitostně upravené na velikost zrn < 2 mm) se naváží do nerezové extrakční nádoby (11 ml objem) na vršek se umístí filtr k zamezení zablokování frity. Hydromatrice se užívá k naplnění head space pro redukci spotřeby rozpouštědla. Extrakce probíhá za následujících podmínek: tlak 2000 psi, teplota 100 °C, čas statické (stálé) extrakce 10 min. Jako rozpouštědlo lze použít dichlormethan. Poté se provede determinace DDT, DDD, DDE na GC/MS, který operuje v SIM módu s injekčním objemem 0,5 μl. Analýza se provádí na DB-5 MS kolonách (30 m x 0,25 mm, tloušťka filmu 0,25 μm). Teplotní program: 120 °C, udržováno 2 min., pak zvyšování do 280 °C s rychlostí 5 °C/min s konečným časem zdržení 2 min. Teplota detektoru a injekčního portu 280 °C.

Gonçalves C., Alpendurada M.F. (2005): Assessment of pesticide contamination in soil samples from an intensive horticulture area, using ultrasonic extraction and gas chromatography-mass spectrometry, Talanta 65, 1179-1189.

Metodika je aplikovatelná pro stanovení netěkavých a polotěkavých (semivolatilních) organických komponent (pesticidů) z půd, kalů a odpadů. 5 g vzorku se umístí do Erlenmeyerovy baňky a přidá se vhodné organické rozpouštědlo, vzorky se nejdříve manuálně protřepou, a poté se vloží do ultrazvukové lázně na 15 min. Extrakce se opakuje třikrát, po každé extrakci se vzorek filtruje s částí anhydriického síranu sodného. Konečný extrakt se poté odpaří do sucha mírným proudem dusíku a odparek se rozpustí ve 200 μl octanu ethylnatého. Chromatografická analýza se uskutečňuje na GC/MS s kapilárními kolonami naplněnými SiO₂ (30 m x 0,25 mm, tloušťka filmu 0,25 μm) a nosným plynem héliem s rychlostí toku 1 ml/min. Injekční teplota je nastavena na 250 °C, injektuje se 1 μl vzorku. MS podmínky – teplota iontového zdroje 230 °C, teplota kvadrupólu 150 °C, teplota transferové linie 280 °C. Touto metodou lze kvantifikovat až 44 pesticidů při následujících podmínkách: počáteční teplota 80 °C (udržování 2 min.), rychlost zvyšování teploty 15 °C/min. do 180 °C (zdržení 4 min.), poté rychlost zvyšování 10 °C/min do dosažení 230 °C (zdržení 5 min.) a konečné zvýšení s rychlostí 10 °C/min. do 290 °C (doba zdržení 5 min.). Kvantifikace je provedena v selektivním iontovém módu (SIM). Přehled pesticidů a jejich metabolitů, které lze stanovit – dichlorvos, desethylatrazin, hexachlorbenzen, dimethoat, simazin, atrazin, propazin, lindan, terbuthylazin, propyzamid, fonofos, diazinon, metribuzin, methylparthion, simetryn, alachlor, heptachlor, fenitrothion, malathion, metolachlor, aldrin, chlorpyifos, ethylparathion, isodrin, chlorfenvinfos, pendimethanlin, epoxyheptachlor, chlofenvinfos Z, prokymidon, γ-chlordan,

tetrachlorvinfos, endosíran I, fenamifos, 4,4'-DDE, 4, 4'-DDE, dieldrin, endrin, endosíran II, sulfát endosíranu, methylazinfos, deltamethrin, α -kypermethin, λ -kyhalotrin, deltamethrin.

Li X.-H., Wang W., Wang J., Cao X., Wang X., Liu J., Liu X., Xu X., Jiang X. (2008): Contamination of soils with organochlorine pesticides in urban parks in Beijing, China, *Chemosphere* 70, 1660-1668.

5 g půdy se smíchá s anhydričným síranem sodným a s 30 ml směsi aceton:n-hexan (1:1) a směs se extrahuje v ultrazvukové lázni po dobu 5 min., poté se centrifuguje. Proces se opakuje 3 x. Extrakty se kombinují, a poté se odpaří do sucha na rotační vakuové odparce při 35 °C. Odparek se rozpustí v n-hexanu a extrakt se čistí na koloně s obsahem 5 g aktivovaného Florisilu a 1 g anhydričkého síranu sodného. Florisil se před tím namočí v hexanu a promyje se cca 40 ml hexanu. Frakce organochlorovaných pesticidů se eluuje 50 ml směsi hexan:diethylether (90:10, v/v) a eluát se odpaří na vakuové rotační odparce do sucha, a poté se odparek upraví na příslušný objem pro GC analýzu. Determinace se provádí na GC s ECD s kolonami (DB-5, 30 m x 0,25 mm, tloušťka 0,25 μ m) naplněnými silikagelem. Jako nosný plyn se používá dusík s rychlostí toku 0,7 ml/min. Teploty detektoru a injektoru jsou 310 °C a 225 °C. Tepelný program GC: Počáteční teplota 100 °C – udržuje se 2 min, poté se zvyšuje na 160 °C při rychlosti 10 °C/min., pak se zvyšuje na 230 °C s rychlostí 4 °C/min s výstupem na 280 °C, který je udržován 10 min. Vzorky o objemu 1 μ l se injektují manuálně.

Nawab A., Allem A., Malik A. (2003): Determination of organochlorine pesticides in agricultural soil with special reference to γ -HCH degradation by *Pseudomonas* strains, *Bioresource Technology* 88, 41-46.

Extrakce pesticidů z půdy je provedena metodou Gan et al., 1999: 10 g půdy se třepe s 20 ml směsi methanol:voda (4:1, v/v) po dobu 1 hod. Poté se supernatant dekantuje a směs se centrifuguje při 10 000 rpm po dobu 15 min. Procedura se opakuje 2 x objem extraktu se sníží na 15 ml za použití rotační vakuové odparky. pH extraktu se upraví na hodnotu 1 pomocí HCl, extrakt se rozdělí na vrstvy v dělicí nálevce použitím chloroformu. Organická fáze se znova odpaří do sucha a pak se znova rozpustí v 1 ml n-hexanu a analyzuje se na GC/MS. Kalibrace jednotlivě stanovovaných pesticidů se provede pomocí standardních roztoků, které se připraví metodou Sing et al.(1987). Důležité je uchovávat vzorky při nízkých teplotách a před použitím přefiltrovat.

Popp P., Keil P., Möder M., Paschke A., Thuss U. (1997): Application of accelerated solvent extraction followed by gas chromatography, high-performance liquid chromatography and gas chromatography-mass spectrometry for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons, chlorinated pesticides and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in solid Wales, *Journal of Chromatography A*, 774, 203-211.

Extrakce vzorku se provede pomocí akcelerovaného extraktoru Dionex ASE 200 s 11, 22, 33 ml extrakčními nerezovými nádobkami. Jako rozpouštědlo se používá směs dichlormethan:aceton (1:1, v/v) nebo aceton:hexan (1:1, v/v) popř. toluen. Podmínky extrakce v případě směsi aceton:hexan a dichlormethan:aceton – tlak 10 MPa/14MPa, teplota 100 °C, zahřívací čas 5 min. V případě toluenu – tlak 14 MPa, teplota 175/200 °C. ASE extrakty jsou koncentrovány na 1 ml, a poté jsou přímo injektovány do plynového chromatografu (GC/ECD). Používají se kapilární kolony (25 m x 0,32 mm, tloušťka 0,52 μ m). Jako nosný plyn se používá vodík, jako maskující dusík. Teplota injektoru se udržuje na 250 °C, teplotní program kolony – počáteční teplota 80 °C (udržována 8 min.), rychlost zvyšování teploty 6 °C/min na 250 °C a udržování 8,5 min. Teplota detektoru je 250 °C.

Rodil R., Popp P. (2006): Development of pressurized subcritical water extraction combined with stir bar sorptive extraction for the analysis of organochlorine pesticides and chlorobenzenes in soil., *Journal of Chromatography A*, 1124, 82-90.

Tato metodika stanovuje výše zmíněné organochlorové pesticidy pomocí GC/MS. Pro úpravu vzorku půdy se využívá PSWE (voda-acetonitril, 75:25), která je následována SBSE a GC/MS stanovením. Procedura nabízí rychlou a jednoduchou metodu pro stanovení organochlorových pesticidů. Extrakce

není časově náročná. Optimalizované podmínky extrakce – 10 g půdy je extrahováno směsí voda-acetonitril (75:25, v/v) po dobu 180 min. při míchací rychlosti 1 000 rpm, po extrakci se zařízení propojí s termodesorpční tubou GC-MS. Termodesorpce probíhá za následujících podmínek – desorpční teplota 250 °C, rychlost toku hélia 150 ml/min., desorpční čas 5 min. Transferová linie mezi termodesorpčním zařízením a studeným injekčním systémem (CIS) je nastavena na 250 °C. Po desorpci CIS podmínky jsou následující: teplota – 20 °C, následuje ohřátí na 250 °C (čas 2 min.) při rychlosti 10 °C/s. Kapilární kolony (30 m x 0,25 mm, 0,25 µm tloušťka) byly užity pro následující program: 50 °C, 2 min. isotermálně, 15 °C/min do 160 °C, 2 min. isotermálně, pak 5 °C/min do 280 °C a udržování 4 min. Nosný plyn – hélium s rychlostí toku 1 ml/min. Kvantifikace vzorku byla provedena interní kalibrací. Procedura poskytuje limit detekce 0,002 – 4,7 ng/g pro všechny sledované komponenty.

Singh K., P., Malik A., Sinha S. (2007): Persistent organochlorine pesticide residues in soil and surface water of northern Indo-Gangetic alluvial plains. Environ. Monit. Assess. 125, 147-155.

20 g na vzduchu usušené půdy se extrahuje v Soxhletově aparatuře se 100 ml směsí n-hexan:dichlormethan (7:3, v/v) po dobu 6 hod. Extrakt je poté zbaven vlhkosti pomocí anhydričského síranu sodného s následným odpařením do sucha na vakuové rotační odparce. Odparek se rozpustí ve 2 ml n-hexanu. Analýza pesticidů a jejich reziduí je vykonána na GC/ECD s kapilárními kolonami s náplní silikagel (30 m x 0,32 mm s tloušťkou filmu 0,25 µm). Jako nosný plyn se používá dusík s rychlostí toku 2 ml/min., operační teplota injekčního portu a detektoru je 300 °C a 220 °C. Limit detekce pro aldrin, rezidua chlordanu, rezidua DDT je 100 ng/l, pro dieldrin, endrin je 50 ng/l, pro HCB je 10 ng/l, pro α-HCH je 50 ng/l a pro β-HCH a γ-HCH je 100 ng/l.

Tor A., Aydin E.M., Özcan S. (2006): Ultrasonic solvent extraction of organochlorine pesticides from soil, Analytica Chimica Acta 559, 173-180.

Pesticidy ze vzorků půdy lze extrahovat několika způsoby:

- Třepáním vzorku s extrakční směsí – 10 g půdy se suspenduje v 50 ml směsí petrolether:aceton (1:1, v/v) třepáním na horizontální třepačce po dobu 3 hod. Extrakt se poté filtruje a koncentruje se na objem 1 ml pomocí rotační vakuové odparky a dusíkového proudu.
- Soxhletova extrakce – 10 g půdy se umístí do baňky extrakční aparatury a extrahuje se 150 ml směsí petrolether:aceton (1:1, v/v) podobu 4 hod. Extrakt se poté filtruje, zkoncentruje na objem 1 ml.
- 10 g půdy se sonifikuje 20 min. s 20 ml rozpouštědla (petrolether-aceton, 1:1), při frekvenci 35 kHz, 320 W). Poté se extrakt filtruje (Whatmanův filtr) a redukuje se na objem 2 ml pomocí vakuové rotační odparky při 40 °C, poté se upraví proudem dusíku na 1 ml. Koncentrovaný extrakt se transferuje na předčištěnou kolonu a provede se eluce.

U všech extrakčních procedur, je po jejich ukončení nutná čistící procedura, poté se může provést analýza na GC. Kolona (30 cm délka, 10 mm průměr) pro čištění se připraví podle techniky popsané Jaouen-Madouet et al., 2000. Náplň kolony tvoří oxid hlinitý, který se aktivuje 3 hod. sušením při 210 °C, deaktivuje se 2 % H₂O. Oxid hlinitý se promyje 50 ml n-hexanu před aplikací extraktu. Eluce extraktu (1 ml) se provádí 100 ml směsí n-hexan:octan ethylatý (7:3, v/v), vzniklý extrakt se znovu koncentruje na objem 1 ml. Stanovení jednotlivých pesticidů probíhá na GC s automatickým dávkovačem vzorků, na kolonách naplněných silikagelem (30 m x 0,25 mm, tloušťka 0,25 µm). Jako nosný plyn se používá dusík (rychlost toku 1,23 ml/min). Teploty injektoru a detektoru jsou 280 °C a 300 °C. Vyhodnocení se provede na základě kalibrace za použití standardních roztoků. Limity detekce pro všechny stanovované pesticidy jsou v rozmezí 1,6 – 3,4 µg/kg.

Xiong G., He Y., Zhang Z. (2000): Microwave-assisted extraction or saponification combined with microwave-assisted decomposition applied in pretreatment of soil or mussel samples for the determination of polychlorinated biphenyls, *Analytica Chimica Acta* 413, 49-56.

5 – 15 g půdy se naváží do PFTE nádoby, přidáme 30 ml směsi 1M KOH nebo 1M KOH v etanolu. Proveďte se 2 min. zahřátí. Podmínky: extrakce se uskutečňuje za prvního tlakového gradientu (tlak stoupá od 0,1 na 0,5 MPa) při 100% výkonu magnetronu. Po dokončení extrakce se nádoba ochladí. Ochlazený saponifikovaný roztok se transferuje do separační nálevky a přidá se 15 ml destilované vody a 30 ml n-hexanu. Po mírném zatřepání se vrstvy oddělí, n-hexan se odebere zvlášť. Extrakce se opakuje dvakrát, oddělená vrstva n-hexanu se smíchá. Extrakt n-hexanu se promyje koncentrovanou kyselinou sírovou (promývá se tak dlouho, dokud barva roztoku nevybledne), poté se extrakt promyje třikrát 2% Na₂SO₄, a pak se vlije do krátké kolony s Na₂SO₄ a zkoncentruje se na K-D koncentrátoru na 1 ml. Pokud roztok není čistý, tak se čistí kolonou naplněnou SiO₂-Al₂O₃. Analýza se provede na GC/ECD s kapilárními kolonami naplněnými SiO₂ (30 m x 0,25 mm, tloušťka 0,25 mm). Injektuje se 1 µl vzorku, jako nosný plyn se používá dusík s rychlostí toku 1,5 ml/min. teplota injektoru a detektoru 260 a 300 °C. Teplotní program pro kolony je programován následovně: od 70 °C, čas zdržení 1 min do 200 °C, s krokem 10 °C/min a se zdržením 0,5 min, a pak do 230 °C – 3 min a do 280 °C při 20 °C/min, zdržení 2 min. Kvantifikace se provede pomocí kalibrace se standardními roztoky.

Wang W., Meng B., Lu X., Liu Y., Tao S. (2007): Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides from soils: A comparison between Soxhlet extraction, microwave-assisted extraction and accelerated solvent extraction techniques, *Analytica Chimica Acta* 602, 211-222.

Tato technika využívá paralelní extrakci pro stanovení organochlorových pesticidů (DDT, deriváty HCH) zároveň s polyaromatickými uhlovodíky v půdách, za použití tří typů extrakce – Soxhletovy, mikrovlnné a zrychlené extrakce pomocí rozpouštědel. Stanovení organochlorových pesticidů – DDT a derivátů hexachlorcyklohexanu probíhá pomocí GC s detektorem elektronového záchytu.

5 g půdy se v případě *Soxhletovy extrakce* smíchá s 5 g síranu sodného a směs se transferuje do Soxhletovy aparatury, přidá se 100 ml směsi n-hexan a aceton (1:1) a zahřívá se 15 hod. Po extrakci se provede čištění extraktu.

Mikrovlnná extrakce se provádí s navázkou 5 g půdy s 25 ml směsi n-hexan a aceton (1:1) v 55 ml nádobkách z polymeru perfluoroalkoxu (PFA) při 1 200 W s teplotou 110 °C. Po dokončení extrakce se půdní suspenze filtruje a u výluhu se provede jeho vyčištění.

Rychlá extrakce s rozpouštědly

10 g půdy se extrahuje v 34 ml nerezové nádobce se směsí aceton: dichlorethan (1:1) při 140 °C a tlaku 1 500 psi po dobu 6 min. Poté se obsah nádoby promyje 17 ml směsi aceton-dichlormethan a analyt se vyčistí dusíkem.

Čištění vzorku – extrakt se transferuje do 100 ml baňky rotační odparky a extrakt se odpaří do sucha za redukovaného tlaku, ve vodní lázni s teplotou 35 °C. K odparku se přidá 10 ml n-hexanu a směs se odpaří na objem 1 ml. Extrakt se transferuje do chromatografické kolony (30 cm x 10 mm) naplněné 10 g silikagelem (100 – 200 mesh) a separují se frakce PAU, DDT a HCH od interferující hmoty. Kolona se promývá 30 ml n-hexanu a 35 ml dichlorethanu s rychlostí toku 2 ml/min. Eluáty jednotlivých frakcí se koncentrují na 1 ml a promyjí se 3 x n-hexanem, konečný objem se upraví za použití toku dusíku na 1 ml. 125 µl příslušného standardu se přidá ke vzorku a provede se chromatografická analýza. Pro analýzu se injektuje 1 ml vzorku, operační podmínky GC: teplotní program 50 – 150 °C při 10 °C/min., pak 150 – 240 °C při 3 °C/min., a pak 5 min. při 240 °C. ECD detektor operuje při 280 °C, jako nosný plyn se používá dusík s rychlostí toku 23 ml/min. Jako nejvhodnější extrakční procedura se jeví rychlá extrakce s rozpouštědly. Extrakční účinnost mikrovlnné a Soxhletovy extrakce je ovlivněna maticí vzorku (obsah TOC).

Zhang H.B., Luo Y.M., Zhao Q.G., Wong M.H., Zhang G.L. (2006): Residues of organochlorine pesticides in Hong Kong soils, Chemosphere 63, 633-641.

10 g lyofilizovaného vzorku půdy se extrahuje dvakrát 50 ml směsí hexan:dichlormethan (1:1, v/v) 1 hod. v ultrazvukové vodní lázni. Extrakt se poté separuje v dělicí nálevce a 10 ml koncentrované kyseliny sírové je přidáno k odstranění nečistot. Procedura se opakuje 2 – 3 x. Organická fáze se promyje 2 x 50 ml 5% roztoku chloridu sodného a extrakt se koncentruje na objem 1 ml na vakuové rotační odparce, pak se čistí (kolona se silikagelem a Florisilem, průměr 12 mm). Před čištěním se na vrchol kolony přidají 2 g síranu sodného. Jako eluent se používá 20 ml n-hexanu a 20 ml n-hexanu s 10% obsahem dichlorethanu. Vyčištěný roztok se odpaří na 0,5 ml a před vlastní GC analýzou se pročistí dusíkem. GC operuje v módu bez dělení nástřiku – 1 µl extraktu se injektuje do GC-systému k separaci organochlorových pesticidů, teplotní režim pracuje od 150 °C do 200 °C s krokem 5 °C/min., teplota je udržována po dobu 2 min., pak je naprogramována na 270 °C s 8 °C/min. Teplota detektoru a injektoru je udržována při 300 °C a 200 °C, jako nosný plyn se užívá dusík s rychlostí toku 1 ml/min. Limit detekce pro pesticidy se pohybuje od 0,21 – 1,24 ng/g.

Zhu Y., Liu H., Xi Z., Cheng Z., Xu X. (2005): Organochlorine pesticides (DDTs a HCHs) in soils from the outskirts of Beijing, China, Chemosphere 60, 770-778.

Metodika je velmi podobná výše zmíněným technikám stanovení DDT, HCN včetně isomerů pomocí GC, malý rozdíl je pouze v technice extrakce. 5 g půdy se smíchá s 5 g síranu sodného a přidá se 1 ml 2,4,5,6-tetrachlor-m-xylenu v koncentraci 0,04 µg/ml. Směs se extrahuje směsí petrolether:aceton (1:1, v/v) v ultrazvukové lázni dobu 3 min., poté se centrifuguje. Procedura se opakuje 3 x. Extrakty se spojí a objem se redukuje na 1 ml pomocí K-D koncentrátoru ve vodní lázni. Chlorované pesticidy se izolují na 5 g aktivovaného Florisilu ve skleněné koloně (33 cm x 1 cm) petroletherem. Vršek kolony se překryje 2 g síranu sodného. Vzorek se nejdříve eluuje 60 ml směsí petrolether:ether (91:9). Frakce se koncentruje v K-D koncentrátoru ve vodní lázni, a poté se pročistí dusíkem a zkoncentruje se tak na objem 0,2 ml. Kvantitativní analýza se uskuteční na plynovém chromatografu s detektorem elektronového záchytu (kolony HP-5, 25 m x 0,25 mm, tloušťka 0,25 µm), nosný plyn dusík. GC podmínky: teplota injektoru a detektoru 275 a 300 °C, teplota pece 80 °C 1 min., zvyšování teploty o 10 °C/min. na 150 °C, a pak o 4 °C/min na 280 °C se zdržením 10 min. Pro injektáž se používá 1 µl roztoku vzorku. Vyhodnocení se provádí pomocí kalibrace se standardními roztoky.