

Diuron

Diuron je organochlorový pesticid, obsahující dusík, který se využívá jako herbicid. Diuron je součástí nátěrových hmot a emulzí, v prostředí je perzistentní látkou. Diuron je slabě toxický pro savce, středně toxický pro ryby a toxický pro vodní bezobratlé. Podle směrnice EU (2001/59/ES) je řazen mezi karcinogeny 3. třídy. Poločas rozpadu diuronu v půdách se pohybuje v rozmezí 1 – 12 měsíců. Anaerobní degradace v půdách trvá cca 372 dní, v anaerobních podmínkách až 995 dní. Má poměrně malou tendenci sorpce v půdách, je velmi snadno přijímán kořenovým systémem, v rostlinách inhibuje fotosyntetickou reakci.

Standardizované metody stanovení

Method 632 The Determination of Carbamate and Urea Pesticides in Municipal and Industrial Wastewater

Je metoda, kterou lze po extrakci použít i pro půdy. V metodách U.S. EPA není popsána jiná metoda pro stanovení Diuronu v půdách.

California Department of Food and Agriculture, patří k U.S. EPA, má standardizované metodiky, Metoda 209 Determination of diuron and hexazinone in soil by Liquid Chromatography - Mass Spectrometry.

Diuron je extrahován z půd směsí hexan:aceton (1:1), po odpaření rozpouštědla je extrakt převeden do směsi hexan:aceton (4:1) a přečištěn na Florisilu. Eluát je zakoncertován, před měřením je naředěn na objem 5 ml methanolem a přefiltrován přes Acrodis 0,2 µm. Využívá se kolona C18.

California Department of Food and Agriculture, patří k U.S. EPA, má standardizované metodiky, Metoda 225 Determination of hexazinone and diuron in sediment by Liquid Chromatography - Mass Spectrometry.

Diuron je extrahován ze sedimentu acetonem, extrakt je zakoncertován a analyzován LC/MS.

Nestandardizované metody stanovení

Delphin J.E., Chapot J.Y. (2006): Leaching of atrazine, metachlor and diuron in the field in relation to their injection depth into a silt loam soil, Chemosphere 64, 1862-1869.

Extrakce atrazinu, diuronu je vykonána v SPE kartridži Lichrolut RP 18. Kartridž se eluuje 2 ml methanolu. Poté se obsah pesticidů stanoví pomocí HPLC s UV detekcí. Komponenty se separují na kolonách Macherey-Nagel (250 x 4,6 mm) s náplní Nucleosil C18 (velikost částic 10 µm) s rychlostí toku 1,5 ml/min. Mobilní fáze je tvořena směsí voda a acetonitril s lineárním gradientem. Detekce je provedena na vlnové délce při 204 nm. U všech sledovaných pesticidů se dávákuje 50 µl vzorku. Detekční limit pro atrazin je 0,025 µg/ml a pro diuron 0,2 µg/ml.

Lesuer C., Gartner M., Mentler A., Fuerhacker M. (2008): Comparison of four methods for the analysis of 24 pesticides in soil samples with gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-ion trap-mass spectrometry, Talanta 75, 284-293.

Extrakce půdních vzorků se provádí pomocí DIN EN 12393. Tato technika umožňuje stanovit v půdních vzorcích kromě výše vyjmenovaných pesticidů i methylchlorpyrifos, desethylatrazin, deltametrin, lindan, simazin, trifluralin, vinklozolin. GC-MS analýza je vykonávána na HP GC-MS

modelu 6890 N, který je spojen s 5973 N hmotnostním selektivním detektorem. Separace se provádí na HP 5 MS kolonách (30 m x 0,25 mm), s náplní silikagelu, tloušťka filmu 0,25 µm. Jako nosný plyn se používá hélium, injektuje se 1 µl, teplota injektoru je 280 °C. GC operuje v následujícím teplotním programu: počáteční teplota 70 °C se udržuje 2 min., rychlost zvyšování teploty 25 °C/min. až do 150 °C, poté následuje zvyšování teploty s krokem 3 °C/min. až do 200 °C, poté je rychlostní krok 8 °C/min. až do dosažení teploty 280 °C, která se udržuje 10 min., poté se teplota zvyšuje na 320 °C s rychlostí 15 °C/min. a udržuje se 2,47 min. Teplota rozhraní se udržuje na 320 °C, teplota iontového zdroje 250 °C, teplota kvadrupólu je 150 °C a hmotností spektra jsou získávána při energii 70 eV. Analýzy se uskutečňují v plném skenovacím SIM módu. Limit detekce pro atrazin je 5 ng/g, pro chlorfenvinfos 8,7 ng/g, chlorpyrifos 10 ng/g, dieldrin 35 ng/g.

Trautwein N.L. and Buton J.C. (1982): Determination of the pesticides monuron, diuron a fenuron by low temperature phosphorimetry, *Microchimica Acta* 393-398.

Kolorimetrické, spektrofotometrické a fluorescenční metody stanovení pesticidů jsou obvykle časově náročné, jejich detekční limity pro jednotlivé pesticidy nejsou tak nízké jako v případě chromatografických technik. Selektivita fotometrických metod může být zlepšena pomocí tenkovrstvé chromatografie. 5 – 10 mg pevného vzorku (půdy) se naváží do 100 ml odměrné baňky, přidá se rozpouštědlo EPA. Vyhodnocení se provede pomocí kalibračního grafu se standardním roztokem diuronu v koncentraci 1 – 75 µg/10 ml (rozpouštědlo roztok EPA) s excitační a emisní vlnovou délkou 256 a 456 nm při 77 K. Zároveň s diuronem je možné stanovit fenuron a monuron, po příslušné kalibraci. Měření se provádí na fluorescenčním spektrofotometru s xenonovou lampou v křemenných kyvetách.

Vega Belmonte A., Frenich Garrido A., Vidal Martínek J.L. (2005): Monitoring of pesticides in agricultural water and soil samples from Andalusia by liquid chromatography coupled to mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta* 538, 117-127.

Půda (30 g) je extrahována sonifikací se 40 ml směsí methanol:voda (4:1, v/v) po dobu 20 min. Vzorky se filtrují přes 0,45 µm nylonový filtr, pak se vzorek odpaří na vakuové rotační odparce. Odparek se rozpustí v 50 ml destilované vody. Stanovení pesticidů probíhá pomocí LC-MS s elektrosprejovou ionizací (ESI) v pozitivním módu. Separace se uskutečňuje na C18 kolonách, jako mobilní fáze se používá methanol a 0,01% kyselina octová s rychlostí toku 0,2 ml/min. v gradientovém módu. Kvantifikace probíhá v SIM módu (selektivní iontový monitoring). Vzorky jsou po extrakci koncentrovány pevnou-fázovou extrakcí (SPE). Detekční limity pro atrazin a diuron jsou 0,5 µg/kg.

Literatura

Moncada A. (2004): Environmental fate of diuron.

<http://www.cdpr.ca.gov/docs/emon/pubs/fatememo/diuron.pdf>

Pohanish, R.P. (editor): Diuron. In, *Sittig's Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens, Fourth Ed.*, Vol. 1. Norwich, NY: Noyes Publications, William Andrew Publishing, 2002, 996-998.