

## **Simazin**

Simazin je zařazen do skupiny pesticidů, přesněji do skupiny triazinových herbicidů. Systematický název je 6-chlor-N<sub>2</sub>,N<sub>4</sub>-diethyl-1,3,5-triazin-2,4-diamin. Jedná se o bílou krystalickou látku. Karcinogenita nebyla dostatečně prokázána, proto byl zařazen do skupiny 3 (IARC).

Fyzikální a chemické vlastnosti: málo rozpustný ve vodě, dobře se rozpouští v organických rozpouštědlech. Bod tání je 226 °C, log K<sub>OW</sub> je 2,18.

Používá se jako herbicid k ošetření plodin s dlouhými kořeny (artyčok, chřest, kukuřice), v lesnictví a pro kontrolu řas ve vodních nádržích. V ČR se používal k ošetření brambor, vojtěšky, sadů, chmelnic a vinic, bobulovin, jahodníků a okrasných rostlin. Jeho spotřeba je nízká a je povolen k používání pouze do spotřebování jeho zásob.

Ke kontaminaci ŽP dochází při vlastní aplikaci, při aplikaci přípravků, které ho obsahují. Zdrojem mohou být sklady agrochemikálií nebo skládky odpadů, ve kterých se může vyskytovat.

V životním prostředí je středně persistentní, zbytková herbicidní aktivita se v půdě projevuje ještě rok po aplikaci. Je bazické povahy, mobilita je nízká vzhledem k jeho nízké rozpustnosti ve vodě. Na půdní částice se váže spíše středně až slabě. Adsorpce se zvyšuje s vyšším obsahem organického uhlíku, s rostoucím obsahem jílových částic a se snižujícím se pH. Má nízkou schopnost bioakumulace <http://toxnet.nlm.nih.gov/>.

## ***Standardizované metody***

### **ISO 11264:2005 Soil quality – Determination of herbicides – Method using HPLC with UV – detection**

Metoda zahrnuje stanovení triazinu a jeho metabolitů, je vhodná i pro stanovení atrazinu a simazinu. Obecný princip stanovení simazinu v půdách podle metodiky U.S. EPA spočívá v extrakci vzorku půdy, zeminy vhodným rozpouštědlem nebo směsí rozpouštědel, získaný extrakt je po přečištění, např. gelovou permeační chromatografií a adsorpční chromatografií na Florisilu nebo na silikagelu modifikovaném H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> analyzován metodou plynové chromatografie s detektorem elektronového záhytu nebo metodou plynové chromatografie s hmotnostním detektorem.

### **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 U.S. EPA 3350 (extrakce ultrazvukem) nebo superkritickou fluidní extrakcí (metoda U.S. EPA 3562). Extrakt je zpětně extrahován 2% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aby se odstranily vodorozpustné interferující látky. Dále je přečištěn metodami U.S. EPA 3610, 3620 a 3640. Identifikace polutantů se provádí porovnáním retenčních časů.

### **U.S. EPA Method 8000C Determinative Chromatographic Separations**

Tato metoda není metodou pro stanovení jednotlivých analytů, ale je návodem pro analytickou chromatografii, popisuje požadavky na kalibraci a kontrolu kvality chromatografických metod. Určuje možnosti využití vnitřní kalibrace pomocí izotopicky značených standardů nebo bromovaných či fluorovaných analogů stanovovaných látek atd.

### **U.S. EPA Method 8085** Compound – independent elemental quantitation of pesticides by gas chromatography with atomic emission detection (GC – AED)

Tato metoda je vhodná pro stanovení polotěkavých organochlorovaných, organofosforových, pesticidů a pesticidů obsahujících organický dusík a síru. Metoda využívá atomový emisní detektor, který se používá pro organické látky obsahující heteroatom ve své molekule. Metoda může být použita pro screeningovou analýzu vzorků, u kterých se předpokládá přítomnost organických sloučenin obsahujících heteroatom. Vzorek je extrahován směsí rozpouštědel aceton:hexan (1:1) nebo dichlormethan: aceton (1:1). Pro extrakci organochlorovaných látek je možné využít Soxhletovou extrakci (U.S. EPA Method 3540), automatizovanou Soxhletovou extrakci (U.S. EPA Method 3541), zrychlenou tlakovou extrakci rozpouštědlem (U.S. EPA Method 3545), mikrovlnnou extrakci (U.S. EPA Method 3546), extrakci ultrazvukem (U.S. EPA Method 3550), extrakci tekutinou v superkritickém stavu (U.S. EPA Method 3562), případně jinou vhodnou extrakční metodu a rozpouštědlo. V případě potřeby je nutno vzorek přečistit použitím vhodné čistící metody. Výběr způsobu čištění je dán typem matrice vzorku a sloučeninou, která je stanovována. Doporučeny jsou čistící techniky sloupcovou chromatografií s použitím sorbentu na bázi aluminy (U.S. EPA Method 3610), Florisilu (U.S. EPA Method 3620), silikagelu (U.S. EPA Method 3630), použití gelové permeační chromatografie (U.S. EPA Method 3640), nebo metody pro odstranění molekulové síry (U.S. EPA Method 3660). Pro extrakci i čištění lze použít řadu rozpouštědel, např. n-hexan, dichlormethan, aceton, diethylether, ethylacetát, isooktan, před analýzou musí být vyměněny za isooktan. Extrakt je injektován do plynového chromatografu s atomovým emisním detektorem. Atomový emisní detektor používá helium v plazmatickém stavu, které je indukováno mikrovlnným zářením. Teplota v detektoru je působením plazmatického helia tak vysoká, že dochází ke štěpení vazeb analytů vstupujících do detektoru z chromatografu. U vznikajících volných atomů dochází k excitaci elektronů a jejich návratu do základních poloh spojených s emisí záření o vlnové délce charakteristické pro sledovaný prvek. Intenzita záření je úměrná koncentraci prvku ve vzorku.

### **U.S. EPA Method 8141B:** Organophosphorus compounds by gas chromatography

Metoda popisuje stanovení organofosforových látek metodou plynové chromatografie. Je-li pro stanovení použit dusíko-fosforový detektor (NPD), je možné touto metodou stanovit i triazinové pesticidy, včetně simazinu. NPD detektor je upravený plamenový ionizační detektor, který zvyšuje odezvy látek obsahujících dusíkové a fosforové atomy. Vzorky půd jsou extrahovány vhodnou extrakční metodou a rozpouštědly, např. směsí aceton:hexan (1:1) nebo dichlormethan:aceton (1:1) za použití Soxhletovy extrakce (U.S. EPA Methods 3540, 3541), tlakové extrakce rozpouštědlem (U.S. EPA Method 3545), mikrovlnné extrakce (U.S. EPA Method 3546), extrakce ultrazvukem (U.S. EPA Method 3550). Extrakt může být přečištěn některým ze známých postupů sloupcové chromatografie na alumině, silikagelu, Florisilu (U.S. EPA Methods 3610, 3620, 3630) nebo gelovou permeační chromatografií (U.S. EPA Method 3640). Pro odstranění elementární síry lze použít metodu U.S. EPA Method 3660. Přečištěný extrakt je analyzován metodou GC – NPD. Na některých kolonách (např. DB – 5) může docházet ke koeluci simazinu s atrazinem. Pro confirmaci a stanovení lze použít také metodu plynové chromatografie s hmotnostní detekcí (GC – MS).

### **California Department of Food and Agriculture, patří k U.S. EPA, má standardizované metodiky, Metoda 309 Determination of selected pesticides collected on XAD – 4 resin by High Performance Liquid Chromatography Ion Trap Mass Spectrometry and Gas Chromatography Mass Spectrometry.**

[http://www.cdpr.ca.gov/docs/emon/pubs/em\\_herb\\_methd.htm](http://www.cdpr.ca.gov/docs/emon/pubs/em_herb_methd.htm)

Metoda je vhodná ke stanovení 26 pesticidů včetně chlorpyrifosu a simazinu s mezí detekce 0,25 – 2 µg/kg. Pesticidy jsou extrahovány s XAD – 4 ethylacetátem. HPLC je vybere kolonou C – 18 a hmotnostním detektorem.

## **Extrakční metody**

### **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 chemický 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.

### **ASTM D5369 – 93(2008)e1** **ASTM D5369 – 93(2008)e1** Standard Practice for Extraction of Solid Waste Samples for Chemical Analysis Using Soxhlet Extraction

Je obecnou metodou pro extrakci organických látek z půd, sedimentů, kalů a jemnozrnných odpadů pomocí rozpouštědel. Metoda se používá pro určení celkového extrahovatelného obsahu (TSEC) – Soxhletova extrakce se uplatňuje hlavně při analýzách směsí (půdy/odpady), které vytváří emulze při přímém použití rozpouštědel. Pro organochlorové insekticidy se používá směs aceton/hexan (1:1).

### **U.S. EPA Method 3540** Soxhlet extraction

Extrakční metoda je vhodná pro extrakci netěkavých a polotěkavých analytů z pevných vzorků jako jsou půdy, odpady a kaly. Při extrakci je vzorek v těsném kontaktu s extrahujícím rozpouštědlem. Vzorek je smíchán s bezvodým síranem sodným a vložen do extrakční patrony, a dále extrahován v Soxhletově aparatuře vhodným rozpouštědlem. Extrakt je vysušen, zakoncentrován a připraven k dalšímu použití buď k přečištění, nebo přímé analýze.

### **U.S. EPA Method 3541** Automatic Soxhlet extraction

Podobně jako v předchozím v případě se jedná o metodu vhodnou k extrakci netěkavých a polotěkavých látek z pevných vzorků, včetně půdních vzorků. Metoda využívá komerčně dostupné zařízení. Extrakce analytů je rychlejší ve srovnání s klasickou Soxhletovou metodou. Odlišnost spočívá mimo jiné v tom, že na počátku extrakce je vzorek v patroně umístěn do vařícího rozpouštědla, po určité době je vzorek vytažen nad hladinu rozpouštědla a je promýván kondenzujícím rozpouštědlem, které s sebou unáší extrahované analyty. Po extrakci je rozpouštědlo odpařeno na požadované množství a extrakt je použit k analýze.

### **U.S. EPA Method 3545** Pressurized fluid extraction – zrychlená automatická extrakce

Metoda se používá pro extrakci ve vodě nerozpustných nebo velmi málo rozpustných organických látek z půd, sedimentů, kalů a odpadních materiálů. Extrakce probíhá za vyšších teplot (100 – 180 °C) a vyšších tlaků (1 500 – 2 000 psi). Zvýšená teplota i tlak během extrakce umožňují provést extrakci při nižší spotřebě rozpouštědla a za kratší dobu než klasická Soxhletova extrakce. Vzorek je po úpravě vložen do extrakční cely, která je zahřátá na požadovanou teplotu a v systému je zvýšen tlak. Analyty jsou vyextrahovány během 5 – 10 min. Výběr rozpouštědla je důležitý s ohledem na vlastnosti extrahovaných složek.

### **U.S. EPA Method 3546** Microwave extraction

Metoda se používá pro extrakci ve vodě nerozpustných nebo velmi málo rozpustných organických látek z půd, sedimentů, kalů a odpadních materiálů. Extrakce probíhá v komerčně dostupných zařízeních. Zařízení využívá mikrovlnného záření k ohřevu vzorku na vyšší teplotu (100 – 115 °C), a zároveň ke zvýšení tlaku v uzavřeném systému (50 – 175 psi), který obsahuje vzorek a vhodné rozpouštědlo. Spotřeba rozpouštědla při mikrovlnné extrakci je nižší a extrakce probíhá rychleji než v případě klasické Soxhletovy extrakce.

### **U.S. EPA Method 3550C Ultrasonic extraction**

Extrakce ultrazvukem se používá pro extrakci netěkavých a polotěkavých analytů z pevných vzorků, včetně půdních vzorků. V případě nízkých obsahů extrahovaných látek se používá pro extrakci vyšší množství vzorku a extrakce rozpouštědlem se opakuje třikrát po sobě, při vysokých koncentracích analytů se použije menší množství vzorku a extrakce probíhá pouze jednou. Extrakt je vhodné před vlastní analýzou přečistit. Metoda není tak účinná jako ostatní extrakční metody.

### **U.S. EPA Method 3562 Supercritic fluid extraction**

Superkritická fluidní extrakce používá pro extrakci analytů z pevných vzorků, včetně půd, tekutinu v superkritickém stavu. Vzorek je homogenizován smícháním se stejným objemem CO<sub>2</sub> v tuhém stavu. Alikvót této směsi je umístěn do extrakční nádoby a je extrahován CO<sub>2</sub> v superkritickém stavu bez přídavku modifikátorů. Po dobu 200 min. probíhá statická extrakce a následujících 30 min. probíhá dynamická extrakce. Extrakt je zachycen v případě organochlorovaných pesticidů na pevném oktadecylsilanovém sorbentu, v případě PCB na Florisilu. Sorbent je pak promýván rozpouštědlem, které vyextrahuje analyty ze sorbentu.

## **Metody přečištění**

### **U.S. EPA Method 3600 Cleanup**

Metoda je obecným souhrnem čisticích metod používaných pro přečištění extraktů, na principu adsorpce (adsorpce na Florisil, silikagel nebo Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), velikosti molekul (gelová permeační chromatografie), acidobazické extrakce a oxidačně-redukčních metod (odstranění molekulové síry, nebo čištění kyselinou sírovou a manganistanem draselným).

### **U.S. EPA Method 3610 Alumina Cleanup**

Alumina je porézní a granulární forma Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pro chromatografické čištění je dostupná ve formě kyselé, neutrální a bazické. Používá se pro separaci látek různé polariry nebo pro odstranění interferujících složek z extraktu. Bazická alumina má pH v oblasti 9 – 10, používá se pro odstranění neutrálních a bazických interferujících látek – alkoholů, alkanů, steroidů, alkaloidů, přírodních pigmentů. Neutrální alumina má pH v oblasti 6 – 8, používá se k odstranění aldehydů, ketonů, chinonů, esterů, laktonů, glykosidů. Kyselá alumina má pH v oblasti 4 – 5 a používá se k odstranění lipidických pigmentů a silných kyselin, které by mohly podléhat chemisorpci na bazickém sorbentu. Kyselá alumina se v této metodě nepoužívá.

### **U.S. EPA Method 3620 Florisil Cleanup**

Čištění na Florisilu se provádí klasickou sloupcovou chromatografií nebo extrakcí na pevné fázi s kolonkami naplněnými Florisilem. Florisil musí být v případě organochlorovaných uhlovodíků aktivován zahřátím na teplotu 130 °C po dobu minimálně přes noc. Elučním rozpouštědlem může být v případě hexachlorcyklohexanu hexan, diethylether a směs diethylether/hexan.

### **U.S. EPA Method 3630C Silica Gel Cleanup**

Silikagel je adsorbent, který má slabě kyselé vlastnosti, může být používán v sloupcové chromatografii pro separaci interferujících látek od sledovaných analytů, případně pro separaci látek různé polariry. Může být aktivován (zahřátím na teplotu 150 – 160 °C) nebo deaktivován přídavkem 10 % vody. Metoda je vhodná pro čištění extraktů pro analýzu polycyklických aromatických uhlovodíků, PCB, derivatizovaných fenolů, organochlorovaných pesticidů. Silikagel může být rovněž náplní kolonek pro extrakci na pevné fázi. Extrakčním činidlem v případě organochlorovaných pesticidů musí být hexan.

### **U.S. EPA Method 3640 Gel – Permeation Cleanup**

Gelová permeační chromatografie je metodou pro čištění extraktu založenou na síťovém efektu. Používá organická rozpouštědla a hydrofóbní gely k separaci látek na základě velikostí jejich molekul.

Hydrofóbní gel je porézní divinylbenzen-styrenový kopolymer. Metoda se používá pro odstranění lipidů, bílkovin, polymerních sloučenin, přírodních pryskyřic a polymerních sloučenin a jiných vysokomolekulárních látek z extraktů. Nabobtnalý gel je naplněn v koloně a po nanesení extraktu je promýván vhodným rozpouštědlem. Získaný přečištěný extrakt je dále zakoncentrován a použit k analýze chromatografickou metodou.

#### **U.S. EPA Method 3660B Sulfur Cleanup**

Elementární síra se vyskytuje převážně v sedimentech a průmyslových odpadech. V rozpouštědlech se rozpouští podobně jako některé organochlorované a organofosforové pesticidy, takže společně s těmito látkami prochází všemi kroky úpravy vzorku – extrakcí a čištěním. Její přítomnost v extraktu se projevuje negativně při chromatografické analýze. Elementární síra se odstraňuje přidáním práškové mědi nebo siřičitanu tetrabutylammonného.