
Lazar Vuković

Sinteza i primena polimera na bazi 4-vinilpiridina ili alilamina kao sorbenata pri HPLC/MS analizi atrazina i terbutilazina u jabukama i paradajzu

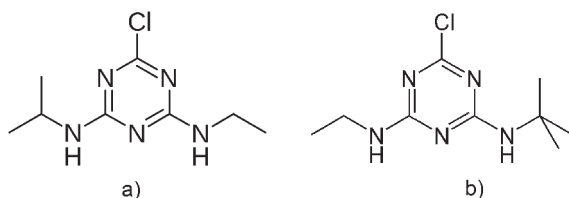
Sintetisana su četiri polimera koristeći alilamin (AA) ili 4-vinilpiridin (4VP) kao monomere i etilenglikol-dimetakrilat (EGDMA) ili divinilbenzen (DVB) kao umreživače. AA i 4VP mogu da ostvaruju međumolekulske interakcije sa molekulima ugljenih hidrata i masnih kiselina, te je potencijalno moguća njihova primena kao sorbenata za solid-phase ekstrakciju pri analizi pesticida pošto ove grupe jedinjenja predstavljaju smetnju pri instrumentalnom određivanju pesticida. Kao najbolji polimer za sorbent je odabran polimer napravljen od 4VP i EGDMA koji apsorbuje najmanje atrazina i terbutilazina iz rastvora, a vezuje ugljene hidrate i masne kiseline. GC/MS analizom je pokazano da ovaj polimer vezuje 80% ugljenih hidrata iz jabuke, tj. 70% ugljenih hidrata i 30% masnih kiselina iz paradajza. Određivani su atrazin i terbutilazin u jabukama i paradajzu pomoću HPLC/MS, u tri koncentracije (10, 50 i 75 ng/g) i relativne greške određivanja iznose od 5 do 15% za atrazin u jabukama, 2 do 26% za terbutilazin u jabukama, 1 do 10% za atrazin u paradajzu i 8 do 23% za terbutilazin u paradajzu. Iz ovih rezultata zaključeno je da se sintetisani polimer može koristiti kao sorbent pri analizi odabranih pesticida u paradajzu i jabukama, pri čemu je korišćenje polimera višestruko jeftinije od komercijalnih sorbenata.

Uvod

Pesticidi su hemijska sredstva koja se koriste za zaštitu biljaka, životinja i ljudi od dejstva nepovoljnih biotičkih faktora (štetočina, parazita, insekata, mikroorganizama, korova, biljnih bolesti). Ove supstance danas imaju sve širu primenu zbog toga što se povećava broj ljudi koji žive u uslovima hronične nestašice hrane, pa se njihovom upotrebom povećava prinos gajenih biljaka i dalje štite prehrambeni proizvodi. Pored svoje očigledne korisnosti, pesticidi mogu imati i nepovoljan sporedni uticaj na različite organizme i čoveka. Zbog toga se njihova upotreba zakonski ograničava, a količina u hrani i zemljištu stalno nadzire. Po hemijskom sastavu mogu biti elementi (sumpor), neorganska jedinjenja (plavi kamen, fosfiti zemno-

Lazar Vuković
(2000), Požega, Bana
Milutina bb, učenik 1.
razreda Gimnazije
„Sveti Sava” u
Požegi

MENTOR: Miloš
Pešić, ISP



Slika 1.
a) atrazin
b) terbutilazin

Figure 1.
a) atrazine
b) terbutylazine

alkalnih metala, polisulfidi) i organska jedinjenja u koja spada najveći broj pesticida (Krsmanović *et al.* 1987).

Atrazin (2-hlor-3-etilamino-6-izopropilamino-1,3,5-triazin) i terbutilazin (2-terc-butilamino-4-hlor-6-etilamino-1,3,5-triazin) su herbicidi iz grupe triazina (slika 1). To su selektivni i totalni herbicidi za suzbijanje korova u fazi klijanja, na koje deluju preko korena (oba) i listova (samo atrazin). Oni inhibiraju fiksaciju CO₂, transport elektrona, a na taj način i fotosintezu. U neotpornim biljkama se akumuliraju i dovode do hloroze i uginuća, dok ih otporne biljke metabolišu. Atrazin spada u IV grupu otrova, a terbutilazin u III, na osnovu prosečne smrtno doze u mg/kg telesne mase mužjaka pacova. U ljudskom organizmu najveći deo unesenih atrazina i terbutilazina i njihovih metabolita izlučuje se sa mokraćom ili fecesom u roku od 24–48 h (Janjić 1996). Akutno su toksični, a hronična izloženost može izazvati poremećaje u endokrinom sistemu i sistemu organa za razmnožavanje, ali i druge tegobe. Njihova karcinogenost kod ljudi nije dokazana (ATSDR 2003). Oba herbicida su veoma štetna za životnu sredinu, naročito vodene organizme. U našoj zemlji maksimalna dozvoljena koncentracija atrazina u voću i povrću iznosi 0.05 mg/kg, dok za terbutilazin iznosi 0.1 mg/kg (Janjić 1996).

Određivanje količine pesticida u uzorku voća vrši se u nekoliko faza: ekstrakcija uzorka, prečišćavanje ekstrakta i hromatografska analiza (GC/MS ili HPLC/MS). Ekstrakcija uzoraka najčešće se vrši nekim organskim rastvaračem. Za prečišćavanje ekstrakta mogu se koristiti kolone za solid-phase ekstrakciju, kao i kertridži za disperzivnu SPE. Sorbenti koji se nalaze u kolonama ili kertridžima mogu da adsorbuju pesticide, ili druge neželjene supstance koje se nalaze u ekstraktu (SZZZ 1989). Na ovaj način uklanjaju se pre svega šećeri i masti koji nisu poželjni u HPLC/MS i GC/MS sistemu jer ometaju detekciju i mogu oštetiti sam uređaj. Neki od čestih sorbenata su različite modifikacije silika gela, PSA (primary secondary amine), SAX (strong anion exchange) i dr. (Lehotay *et al.* 2002; Shia *et al.* 2008; Schultz *et al.* 2012).

Cilj ovog rada je sinteza polimera koji bi zamenili komercijalne kolone i kertridže za prečišćavanje ekstrakata voća i povrća solid-phase ekstrakcijom.

Materijal i metode

Sinteza polimera. Odabrani su monomeri koji u sebi sadrže amino-grupe (alilamin) i piridil-grupe (4-vinilpiridin), za koje je pretpostavljeno da će ostvarivati različite međumolekulske interakcije (vodonične veze, π - π i

jonske interakcije) sa molekulima masnih kiselina i ugljenih hidrata. Sintetisana su četiri polimera kombinacijom monomera (alilamina i 4-vinilpiridina) i umreživača (divinilbenzena i etilen-glikol-dimetakrilata).

Monomeri i umreživači pomešani su u molarnom odnosu 1 : 5 tako da se dobije 3 g polimera. Sastav polimera prikazan je u tabeli 1. Dodato je po 30.0 mg inicijatora azobisisobutironitrila (AIBN) i 2.000 mL metanola.

Tabela 1. Sastav sintetisanih polimera

Polimer	Monomer	Odmerena zapremina monomera (μL)	Umreživač	Odmerena zapremina umreživača (μL)
1	Alilamin	315	Divinilbenzen	3020
2	4-vinilpiridin	430	Divinilbenzen	2825
3	Alilamin	215	EGDMA	2700
4	4-vinilpiridin	295	EGDMA	2580

Da bi se uklonio kiseonik koji inhibira polimerizaciju, suspenzije su stavljene u ultrazvučno kupatilo na 10 min, a onda su zagrevane u uljanom kupatilu na 60°C 12 h. Dobijeni polimeri su sprášeni tučkom u avanu. Isprani su tri puta sa po 6 mL metanola tako što su smeše polimera i metanola vorteksovane 15 min, centrifugirane 10 min na 10 000 obrtaja, a nakon toga supernatanti odliveni. Nakon trećeg ispiranja ostavljeni su da se suše na sahatnom staklu oko 12 h, a posle toga su izmereni.

Ispitivanje najniže koncentracije atrazina koja može biti kvantifikovana na HPLC/MS-u. Na HPLC-u ispitivana je detekcija atrazina u rastvorima u metanolu koncentracija 10, 5 i 1 μg/mL. Nakon toga je na MS-u ispitivana najniža koncentracija koju maseni spektrometar može da detektuje i koju je moguće kvantifikovati. Analiziran je rastvor najniže detektovane koncentracije više puta, sa različitim injektovanim zapreminama i različitim mobilnim fazama, kako bi se optimizovala metoda.

Utvrđivanje količine atrazina koju apsorbuju polimeri i komercijalni sorbenti. Ispitivano je koliko atrazina apsorbuju polimeri iz rastvora koncentracija 1 μg/mL i 50 ng/mL u ACN i CH₃OH. Na 50.0 mg (±0.1 mg) polimera dodato je 1.000 mL rastvora, smeše su vorteksovane 5 min i centrifugirane 5 min na 10 000 obrtaja/min. Supernatant je odvojen za HPLC/MS analizu. Analizirani su i sami rastvori kao negativna kontrola. Pored sintetisanih polimera apsorpcija atrazina analizirana je i kod dva komercijalna kertridža, Agilent Bond Elut 5982-5456, koji sadrži 400 mg PSA, 400 mg ugljenika, 400 mg C18EC silika-gela i 1200 mg MgSO₄ (u daljem tekstu sorbent 5456) i Agilent Bond Elut 5982-4956, 150 mg C18 silika-gela i 900 mg MgSO₄ (u daljem tekstu sorbent 4956). Svakim kertridžom prečišćeno je 8.0 mL rastvora koncentracija 1 μg/mL i 50 ng/mL. Kivete sa sorbentima i rastvorima su ručno mučkane 1 min, a zatim centrifugirane 5 min na 10 000 obrtaja/min. Supernatant je analiziran pomoću HPLC/MS.

Određivanje količine ugljenih hidrata i masnih kiselina iz jabuka i paradajza koju apsorbuje polimer i komercijalni kertridži pomoću GC/MS. Ekstrakti su pripremljeni tako što su plodovi homogenizovani u blenderu, a po 15.0 g (± 0.1 g) je odmereno za ekstrakciju. Dodato je 50 μL rastvora atrazina koncentracije 15 $\mu\text{g}/\text{mL}$, a samleveni plodovi su ekstrahovani sa 15.0 mL 1% rastvorom CH_3COOH u acetonitrilu (V/V). Ekstrakti su sušeni sa po 6.0 g MgSO_4 i 1.5 g CH_3COONa . Smeše su ručno mučkane 1 min, a potom centrifugirane 5 min na 4000 obrtaja/min. Supernatant sirovog ekstrakta je osušen i odliven za analizu.

Sirovi ekstrakti jabuke i paradajza su analizirani pomoću GC/MS da bi se utvrdilo koliko su prečišćeni polimerom 4, sorbentom 4956 i amino kolonama. Korišćene su amino-koline Waters Sep-Pak Light NH_2 koje sadrže 130 g sorbenta (modifikovani silika-gel sa aminopropil-grupama). Za 400 mg (± 1 mg) polimera 4 i 1.2 g MgSO_4 odvojeno je 6.0 mL ekstrakta, a za jedan kertridž 4956 8.0 mL. Nakon vorteksovanja 1 min i centrifugiranja 5 min na 4000 obrtaja/min odliven je supernatant prečišćenog ekstrakta za analizu. Kroz amino-kolonu propušteno je oko 2 mL ekstrakta koji je dodatno sušen koristeći MgSO_4 (Schultz *et al.* 2012). Dodatna priprema za GC/MS analizu uključuje derivatizaciju reagensom BSTFA (N, O-bistrimetilsililtrifluoroacetamid), tako što se na 50 μL prečišćenog (ili sirovog) ekstrakta dodaje 150 μL BSTFA. Potom se takvi ekstrakti zagrevaju na 60°C 30 min, a nakon toga mogu se analizirati gasnom hromatografijom. Korišćeni su Agilent Technologies 7890A GC System, Agilent Technologies 240 Ion Trap GC/MS i kolona Agilent J&W VF-5ms Capillary GC Column. Korišćena je sledeća metoda: injektovana zapremina od 10 μL , temperatura inleta 250°C, početna temperatura kolone 40°C koja se povećava 7°C/min i dostiže maksimalnu temperaturu 310°C na kojoj ostaje još 10 min.

HPLC/MS analiza atrazina i terbutilazina. Korišćeni su Agilent Technologies 1260 infinity HPLC, Agilent Technologies 6130 Quadrupole LC/MS i kolona ZORBAX Eclipse XD8-C18 Rapid Resolution HT, veličine 4.6 \times 50 mm, veličine čestica 1.8 μm . Korišćena metoda za HPLC/MS analizu podrazumeva – protok 0.500 mL/min, vreme 6 min, rastvarači acetonitril i voda (na početku u odnosu 1 : 1, onda se udeo acetonitrila povećava i u petom minutu dostiže 100%, a zatim ispiranje traje još 1 minut samo acetonitrilom), injektovana zapremina 10 μL , temperatura kolone 25°C, a na masenom spektrometru praćena je masa molekula 216.10, dok je jonizacija vršena elektrosprejom. Ekstrakcija je vršena isto kao i za GC/MS, ali sa različitim koncentracijama pesticida tako što su dodavane različite zapremine rastvora – 10, 50 ili 75 μL rastvora atrazina ili terbutilazina u metanolu koncentracije 15 $\mu\text{g}/\text{mL}$, odnosno ista zapremina metanola za negativnu kontrolu. Za prečišćavanje polimerom odvajano je 1.500 mL ekstrakta na 100.0 mg (± 0.1 mg) polimera 4 i 300 mg MgSO_4 . Za amino-kolone i Agilent Bond Elut 5982-4956 napravljena su po dva ekstrakta za jabuku i paradajz. U jedan je dodato po 50 μL rastvora atrazina i terbutilazina koncentracija 15 $\mu\text{g}/\text{mL}$, dok je drugi bio blank. Amino-kolonama prečišćavano je 1.5 mL ekstrakta koji je naknadno sušen MgSO_4 , a za Agilent Bond Elut 5982-4956 odvajano je 8.0 mL ekstrakta. Nakon centrifugi-

ranja odlivano je po 700 μL supernatanta za HPLC/MS analizu. Analizirani su i sirovi ekstrakti bez pesticida i sa koncentracijom 50 ng/mL koji su prethodno osušeni dodatno magnezijum-sulfatom. Koncentracije su određivane pomoću kalibracione prave koja je konstruisana analiziranjem po 9 rastvora atrazina i terbutilazina koncentracija od 1 do 100 ng/mL.

Rezultati i diskusija

Sinteza polimera. Sintetisano je četiri polimera u prinosima od 37-79%. Mase i prinosi dobijenih polimera su prikazani u tabeli 2.

Tabela 2. Mase dobijenih polimera i prinosi reakcija polimerizacije

Polimer	Masa polimera (g)	Prinos reakcije (%)
1	1.4295	48
2	1.1244	37
3	2.1236	71
4	2.3790	79
4 (ponovljeno)	6.0682	100

Prinosi reakcija su niski u odnosu na očekivane, usled gubitaka pri usitnjavanju i ispiranju polimera. Ponovnom sintezom polimera 4 i pažljivijim radom, dobijen je prinos od 100%.

Ispitivanje najniže koncentracije atrazina koja može biti kvantifikovana na HPLC/MS-u. Utvrđeno je da je najniža koncentracija koja se može kvantifikovati pomoću masenog spektrometra 2.5 ng/mL, uz injektovanu zapreminu od 10 μL . Rastvor ove koncentracije je analiziran injektujući različite zapremine i ustanovljeno je da površina ispod pika linearno zavisi od injektovane zapremine, što je očekivano. Najbolji rezultati su dobijeni koristeći smešu vode i acetonitrila kao mobilnu fazu.

Utvrđivanje količine atrazina koju apsorbuju polimeri i komercijalni sorbenti. U tabelama 3 i 4 vide se rezultati testiranja apsorpcije atrazina sa 4 polimera i dva komercijalna sorbenta. Korišćeni su acetonitril i metanol kao rastvarači i rastvori koncentracija 1 $\mu\text{g/mL}$ i 50 ng/mL. HPLC/MS analiza vršena je za svaki od uzoraka dvaput.

Iz rezultata se vidi da od sintetisanih polimera četvrti i drugi najmanje apsorbuju atrazin. Polimer 2 ima velike standardne devijacije između rezultata (najveća čak 11%), pa ti rezultati nisu veoma pouzdani. Naravno treba istaći da je pri koncentraciji 50 ng/mL koristeći polimer 4 ostvaren odziv od 100% sa standardnom devijacijom od samo 0.3% što je veoma dobar rezultat, pogotovo pri ovako niskoj koncentraciji. Na osnovu toga, ispitivanja su nastavljena sa polimerom 4. Od dva komercijalna sorbenta manje atrazina apsorbuje Agilent Bond Elut 4956, te je on i dalje korišćen kao pozitivna kontrola.

Tabela 3. Koncentracije neapsorbovanog atrazina u rastvorima u acetonitrilu nakon prečišćavanja sorbentima

Polimer / sorbent	Rastvor 1 µg/mL		Rastvor 50 ng/mL	
	koncentracija (µg/mL)	procenat	koncentracija (ng/mL)	procenat
Polimer 1 u ACN	0.96±0.12	96±12	45.6±0.8	91.2±1.6
Polimer 2 u ACN	1.01±0.11	101±11	47.8±1.7	96±3
Polimer 3 u ACN	0.77±0.03	77±3	40.09±0.07	80.2±0.1
Polimer 4 u ACN	0.93±0.03	93±3	50.02±0.16	100.0±0.3
Agilent Bond Elut 4956 u ACN	0.99±0.01	99.1±0.6	47±2	95±5
Agilent Bond Elut 5456 u ACN	0.84±0.01	83.6±1.4	41.3±1.3	83±3

Tabela 4. Koncentracije neapsorbovanog atrazina u rastvorima u metanolu nakon prečišćavanja sorbentima

Polimer / sorbent	Rastvor 1 µg/mL		Rastvor 50 ng/mL	
	koncentracija (µg/mL)	procenat	koncentracija (ng/mL)	procenat
Polimer 1 u CH ₃ OH	0.78±0.03	78±3	45±1	90±2
Polimer 2 u CH ₃ OH	0.93±0.06	93±6	48.75±0.03	97.5±0.1
Polimer 3 u CH ₃ OH	0.78±0.02	78.4±1.8	39.3±0.5	79±1
Polimer 4 u CH ₃ OH	0.94±0.01	93±3	51.4±1.9	103±4

Određivanje količine ugljenih hidrata i masnih kiselina koju apsorbuju polimer i komercijalni kertridži iz jabuka i paradajza pomoću GC/MS. Analizirani su prečišćeni i neprečišćeni ekstrakti jabuke i paradajza bez dodavanja pesticida. Rezultati koji predstavljaju srednju vrednost dve analize vide se u tabeli 5.

Tabela 5. Količina ugljenih hidrata i lipida koja je ostala u ekstraktima nakon prečišćavanja

Sorbent	Procenat ugljenih hidrata u odnosu na:		Procenat masnih kiselina u odnosu na neprečišćen ekstrakt paradajza
	neprečišćen ekstrakt jabuke	neprečišćen ekstrakt paradajza	
Polimer 4	21±4	29±7	70±10
Amino-kolona	11±8	24.0±0.8	140±20
Sorbent 4956	80±30	88±4	100±20

Iz rezultata GC/MS analize može se uočiti da se ekstrakt najbolje prečišćava od ugljenih hidrata koristeći amino-kolone (apsorbovano oko 89%), nešto lošije polimerom 4 (apsorbovano oko 79%), dok sorbent 4956 apsorbuje veoma malo šećera (oko 20%). Masne kiseline ni jedan od sorbenata ne apsorbuje naročito dobro (razlog tome može biti njihova veoma niska koncentracija), ali se ipak najbolje pokazao polimer 4 (apsorbovano oko 30%).

HPLC/MS analiza atrazina i terbutilazina. Pomoću HPLC/MS analizirana je koncentracija atrazina i terbutilazina u sirovim i ekstraktima prečišćenim amino-kolonama, sorbentom 4956 i polimerom 4, i to u četiri ponavljanja. Za svako ponavljanje konstruisana je kalibraciona prava preko koje je određivana koncentracija pesticida u svakom uzroku. Rezultati ovih analiza vide se u tabelama 6–9.

Tabela 6. Koncentracije atrazina u ekstraktima jabuke

Analizirani ekstrakti jabuke	Dodata koncentracija rastvora atrazina (ng/mL)	Koncentracija atrazina (ng/mL)	Standardna devijacija u merenju (ng/mL)
Sirovi ekstrakt bez rastvora pesticida	0	0	
Sirovi ekstrakt sa rastvorom pesticida	50	51.5	2.8
Ekstrakt prečišćen polimerom 4	10	10.5	0.8
Ekstrakt prečišćen polimerom 4	50	57.6	5.8
Ekstrakt prečišćen polimerom 4	75	82.6	10.3
Ekstrakt prečišćen sorbentom 4956	50	48.3	2.7
Ekstrakt prečišćen amino-kolonom	50	49.6	3.4

Tabela 7. Koncentracije terbutilazina u ekstraktima jabuke

Analizirani ekstrakti jabuke	Dodata koncentracija rastvora atrazina (ng/mL)	Koncentracija atrazina (ng/mL)	Standardna devijacija u merenju (ng/mL)
Sirovi ekstrakt bez rastvora pesticida	0	0	
Sirovi ekstrakt sa rastvorom pesticida	50	56.0	3.8
Ekstrakt prečišćen polimerom 4	10	7.2	0.6
Ekstrakt prečišćen polimerom 4	50	51.2	3.3
Ekstrakt prečišćen polimerom 4	75	85.1	8.5
Ekstrakt prečišćen sorbentom 4956	50	46.8	3.0
Ekstrakt prečišćen amino-kolonom	50	47.5	2.0

Tabela 8. Koncentracije atrazina u ekstraktima paradajza

Analizirani ekstrakti paradajza	Dodata koncentracija rastvora atrazina (ng/mL)	Koncentracija atrazina (ng/mL)	Standardna devijacija u merenju (ng/mL)
Sirovi ekstrakt bez rastvora pesticida	0	0	
Sirovi ekstrakt sa rastvorom pesticida	50	45.3	5.9
Ekstrakt prečišćen polimerom 4	10	9.9	1.5
Ekstrakt prečišćen polimerom 4	50	50.6	4.7
Ekstrakt prečišćen polimerom 4	75	82.3	7.2
Ekstrakt prečišćen sorbentom 4956	50	39.7	7.0
Ekstrakt prečišćen amino-kolonom	50	41.8	6.7

Tabela 9. Koncentracije terbutilazina u ekstraktima paradajza

Analizirani ekstrakti paradajza	Dodata koncentracija rastvora atrazina (ng/mL)	Koncentracija atrazina (ng/mL)	Standardna devijacija u merenju (ng/mL)
Sirovi ekstrakt bez rastvora pesticida	0	0	
Sirovi ekstrakt sa rastvorom pesticida	50	47.5	6.4
Ekstrakt prečišćen polimerom 4	10	7.7	1.2
Ekstrakt prečišćen polimerom 4	50	46.1	5.9
Ekstrakt prečišćen polimerom 4	75	72.8	7.3
Ekstrakt prečišćen sorbentom 4956	50	39.5	6.0
Ekstrakt prečišćen amino-kolonom	50	43.4	3.6

Korišćena koncentracija za analize sa svim sorbentima je 50 ng/mL, jer je to koncentracija koja je ustanovljena kao zakonska granica za atrazin. Sa polimerom 4 rađene su dodatne analize na koncentracijama od 10 i 75 ng/mL da bi se mogle uporediti tačnosti merenja. Polimer 4 samo u slučaju prečišćavanja ekstrakta jabuke sa atrazinom u koncentraciji 50 ng/mL ima veću standardnu devijaciju i neprecizniji rezultat u odnosu na neprečišćen ekstrakt, dok je u ostalim slučajevima određivanje pesticida preciznije u prečišćenim ekstraktima. Pri koncentraciji 10 ng/mL polimer 4 beleži lošije rezultate i manje standardne devijacije u analizi terbutilazina u poređenju sa atrazinom, dok veće standardne devijacije ostvaruje u prečišćenim ekstraktima paradajza nasuprot ekstraktima jabuke. Pri koncentraciji od 75 ng/mL određivanje pesticida nije naročito precizno sa standardnim devijacijama između rezultata od 7 do 10 ng/mL, koje su nešto manje kada su u pitanju ekstrakti paradajza. Sorbent 4956 u ekstraktima jabuke daje relativno tačne rezultate, preciznije od sirovog ekstrakta, dok je koncentracija

očitanu posle čišćenja ekstrakata paradajza znatno manja od očekivane i sa velikim standardnim devijacijama (7 i 6 ng/mL). Prečišćavanje ekstrakata paradajza amino-kolonom daje niže rezultate od sirovog ekstrakta i veće standardne devijacije u poređenju sa ekstraktima jabuke, dok gledajući pesticide veće standardne devijacije amino-kolona ostvaruje prečišćavajući ekstrakte sa atrazinom.

Treba naglasiti da HPLC/MS sistem koji je korišćen nije sasvim pogodan za preciznu kvantifikaciju ovih rezultata, i da se analize pesticida u voću i povrću uglavnom rade pomoću odgovarajućeg gasnog hromatografa koji nije bio dostupan u ovom slučaju.

Kada su preračunati troškovi za prečišćavanje ekstrakta polimerom 4, sorbentom 4956 i amino-kolonom, podrazumevajući da je način određivanja pesticida isti u sva tri slučaja i da je jedina razlika sorbent, dobijen je rezultat da je prečišćavanje iste zapremine ekstrakta polimerom 4 nešto više od dva puta jeftinije nego sorbentom 4956 i preko 10 puta jeftinije u odnosu na amino-kolone.

Zaključak

Sintetisana su 4 polimera za koje je pretpostavljeno da ostvaruju međumolekulske interakcije sa ugljenim hidratima i masnim kiselinama. Prinosi reakcija polimerizacije bili su 37–79%, dok je ponovnom sintezom polimera 4 dobijen teorijski prinos. Od četiri sintetisana polimera, utvrđeno je da polimer u čijem su sastavu 4-vinilpiridin i EGDMA apsorbuje najmanje količine atrazina. GC/MS analizom utvrđeno je koliko odabrani polimer i komercijalni sorbenti apsorbuju ugljenih hidrata i masnih kiselina. U toj analizi za polimer su dobijeni sledeći rezultati – apsorbovano je 80% ugljenih hidrata iz jabuke i 70% iz paradajza, dok je za masne kiseline iz paradajza ostvaren rezultat od oko 30%. Ispitivanjem pomoću HPLC/MS upoređivane su koncentracije pesticida u prečišćenim i neprečišćenim ekstraktima jabuke i paradajza. Utvrđeno je da tretiranje polimerom 4 poboljšava preciznost kvantifikacije koncentracije pesticida u većini slučajeva, osim u slučaju atrazina u ekstraktu jabuke. Amino-kolona i sorbent 4956 ostvaruju dobre rezultate u prečišćavanju ekstrakta jabuke, dok se posle prečišćavanja ekstrakata paradajza u njihovom slučaju očitava niža koncentracija pesticida od one u neprečišćenom ekstraktu, kao i veće standardne devijacije. Iz ovih rezultata se može reći da je upotreba polimera koji se sastoji od 4-vinilpiridina i EGDMA kao sorbenta za SPE pesticida moguća. Izračunato je da je cena prečišćavanja iste zapremine ekstrakta ovim polimerom manja više od dva puta od cene prečišćavanja sorbentom 4956 i preko 10 puta od cene prečišćavanja amino-kolonom.

Literatura

- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) 2003. *Toxicological profile for atrazine*. U. S. department of health and public services
- Fu R. 2008. *Analysis of atrazine in drinking water at the ppb level using new Agilent reversed phase LC columns*. Agilent technologies
- Janjić V. 1996. *Triazinski herbicidi*. Beograd: Institut za istraživanja u poljoprivredi
- Krsmanović V., Pfenđ P., Vitorović D. 1987. *Primenjena hemija*. Beograd: Naučna knjiga
- Lehotay S., Schenck F., Vega V. 2002. Comparison of solid-phase extraction sorbents for cleanup in pesticide residue analysis of fresh fruits and vegetables. *Journal of separation science*, **25**: 883.
- SZZZ (Savezni zavod za zdravstvenu zaštitu) 1989. *Pesticidi u hrani (standardne metode za određivanje pesticida u namirnicama)*. Beograd: Privredni pregled
- Shia J., Young M., Diehl D. 2008. *Multi-residue analysis of pesticides in fruits using DisQuE, a dispersive solid-phase extraction kit*. Milford (Massachusetts): Waters corporation
- Schultz D., Stevens J., Zhao L. 2012. *Analysis of pesticide residues in apple using Agilent Bond Elut QuEChERS AOAC kits by GC/MS*. Agilent technologies

Lazar Vuković

Synthesis of Polymers Based on Allylamine or 4-vinylpyridine and Their Use as Sorbents in HPLC/MS Analysis of Atrazine and Terbutylazine in Apples and Tomatoes

Four polymers were synthesized using allylamine (AA) or 4-vinylpyridine (4-VP) as monomers and ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) or divinylbenzene (DVB) as crosslinking agents. AA and 4VP can engage in intermolecular interactions with the functional groups of carbohydrates and fatty acids. Seeing that these classes of compounds can obstruct the instrumental analysis of pesticides, AA and 4VP can possibly be used in solid-phase extraction of pesticides. The polymer consisting of 4VP and EGDMA was chosen to be tested as a sorbent, because it absorbed the smallest amount of atrazine and terbutylazine from solutions. It was deter-

mined by GC/MS that the chosen polymer absorbs 90 percent of carbohydrates from the apple extract, along with 70 percent of carbohydrates and 30 percent of fatty acids from the tomato extract. Atrazine and terbuthylazine were determined in apples and tomatoes, in three different concentrations (10, 50 I 75 ng/g) and the measurement errors were 5 to 15 percent for atrazine in apple, 2 to 26 percent for terbuthylazine in apple, 1 to 10 percent for atrazine in tomato, and 8 to 23 percent for terbuthylazine in tomato. Considering these results, it was concluded that the synthesized polymer can be used as a sorbent in solid-phase extraction of the chosen pesticides in tomatoes and apples, and using the polymer for this purpose is much cheaper than using commercial sorbents.

