

УНИВЕРЗИТЕТ ГОЦЕ ДЕЛЧЕВ  
ЗЕМЈОДЕЛСКИ ФАКУЛТЕТ



VI СТУДЕНТСКА КОНФЕРЕНЦИЈА  
„КРИТИЧНИ ПРАШАЊА ВО ЗЕМЈОДЕЛСТВОТО И ЖИВОТНАТА СРЕДИНА“

# Определување на пестициди во црвена пиперка од струмички регион со употреба на QuEChERS, гасна и течна хроматографија

Кандидат  
м-р. Борјанка Веселинова

Ментор  
Проф. д-р. Сања Костадиновиќ Величковска



## Вовед

Црвената пиперка куртовска капија ( позната како ајварка ) е меѓу најзастапените култури во Македонија.

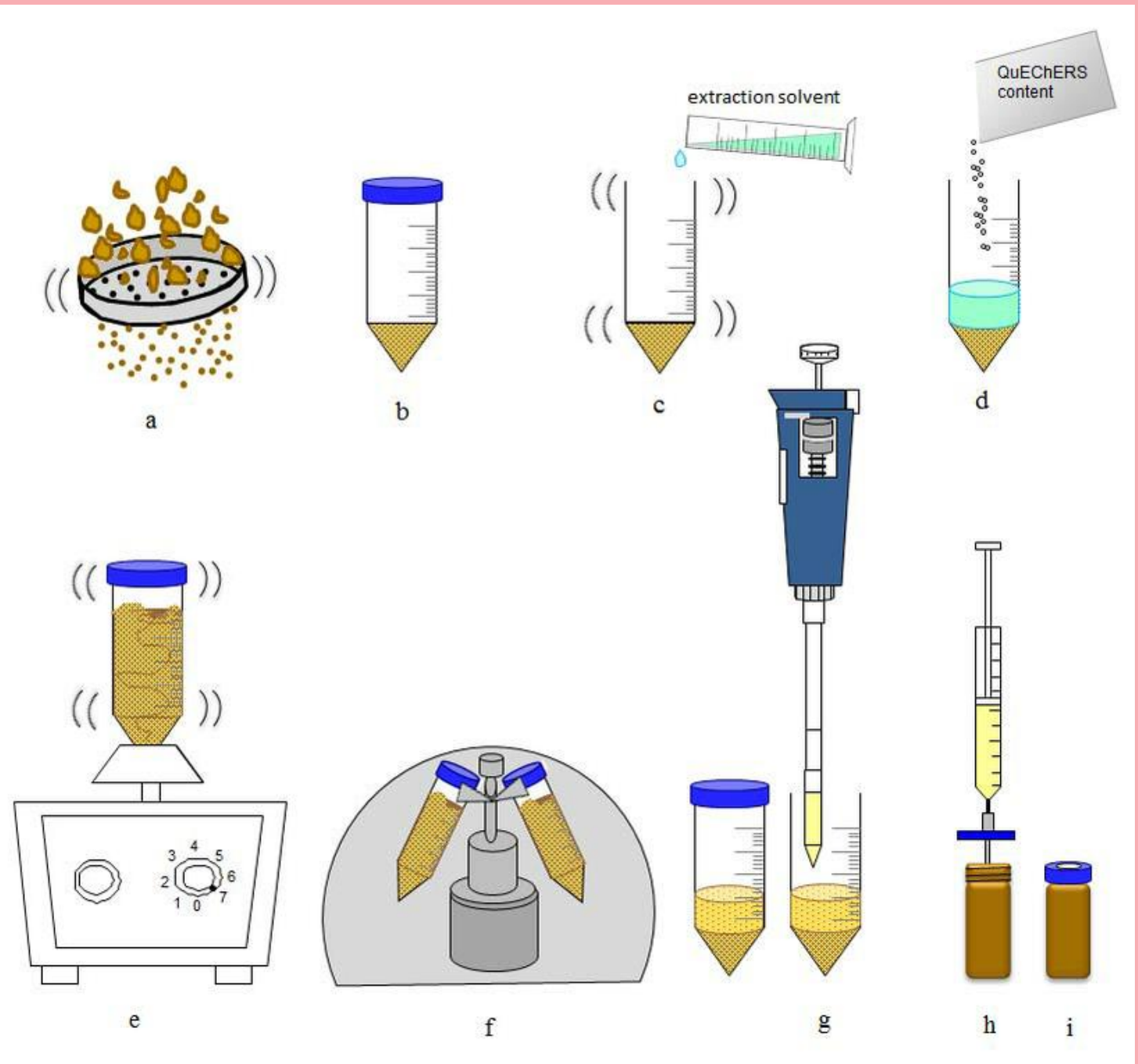
Пиперката е едногодишна култура со исправено и слаборазгрането стебло високо до 1m со висечки и сплеснати плодови. Плодовите на куртовската капија имаат дебел и крупен перикарп. Должината на плодот е од 12 -15 cm со тежина од 60 -70 g. При технолошката зрелост има темнозелена боја додека при биолошката зрелост плодот има интензивна темно црвена боја. Месото е ароматично со мало количество на вода, тенка лушпа која лесно се лупи. Што се однесува до зреењето овој тип припаѓа на доцните сорти. Може да се одгледува на отворено на топли места и под фолија .

Пиперката може да се користи како зеленчук но и како зачин и лек. Може да се користи свежа, конзевирана сува и мелена.



**Постапка за екстракција на пестициди(главен проблем при екстракцијата претставуваат присутните каротеноиди и антоцијани) со Quechers (Quick Easy Cheap Effective Rugged Safe)**

- измерете 10 g примерок
- додадете 10 mL ацетонитрил и внатрешен стандард
- интензивно протресете
- додадете NaCl, MgSO<sub>4</sub> и пуферски соли за одделување на фазите и прилагодување на pH вредноста
- интензивно протресете и центрифугирајте ⇒ суров екстракт
- земете аликувот од горната органска фаза и подложете го на дисперзивно чистење со SPE (d-SPE) со мешање со MgSO<sub>4</sub> и сорбент (на пр. PSA) за да се отстрани водата и несаканите коекстракти
- кратко протресете и центрифугирајте (опционално додадете агенси за заштита на аналити) ⇒ завршен екстракт



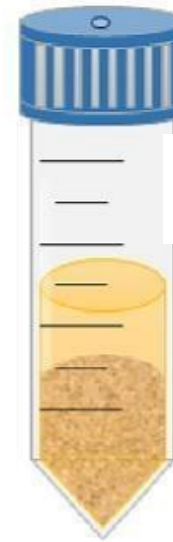
Идентификацијата на пестицидите во ова истражување е направено со гасна и течна хроматографија со трипл квадрупол детектор MS/MS.

За квантификација на пестициди користени се чисти стандарди на пестициди и користена е калибрација со надворешен стандард.

За анализа на пестицидите со течна хроматографија- масена спектрометрија користени се следните услови: HPLC колона: C18 (10 cm x 3,0 mm, 2,7 $\mu$ m), предколона C18 (0.5 cm x 3,0 mm, 2,7 $\mu$ m),



Примерок+екстракција+  
растворувач+соли



Екстракција

Агенси за промивање и  
соли



Прочистување



Супернатант



HPLC анализи со течна хроматографија



Филтрација





## Услови за течна хроматографија

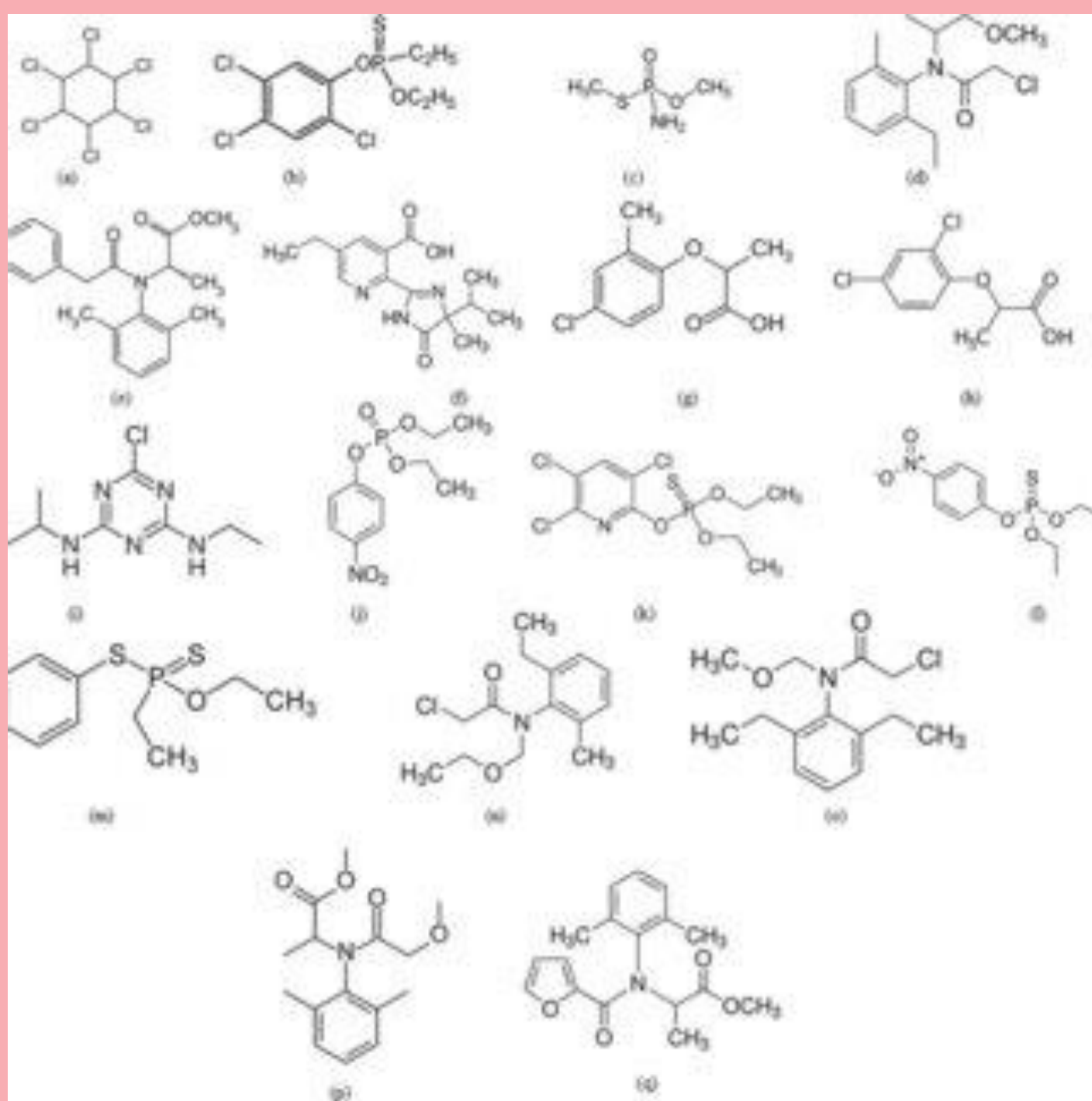
**Состав на растворувачи:** А: 1 mmol/l амониум формат со 0.1% со мравја киселина во вода; Б: Метанол

**Проток:** 500  $\mu\text{L}/\text{min}$ ; инјектиран волумен 20  $\mu\text{L}$ ;

**Температура:** 40  $^{\circ}\text{C}$

**Градиентски профил**

Ретенционо време (min.)	А %	Б %
0	95	5
2	65	35
8.5	5	95
15	5	95
16	95	5





MS/MS	фрагментација
IS	5500V
Температура	400°
GS1	35 psi
GC2	35 psi

### Услови за гасна хроматографија

**Колона** DB 5 MS crosslinked, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm, 5 % Ph Me Silicon

**Носечки гас** Helium,

**Проток** 2 ml/min

**GC температурен програм** 2 min at 40°C

потоа со чекор 30 °C/min до 220 °C

со чекор 5 °C/min до 260 °C

потоа со чекор 20 °C/min до 280 °C (15 min),

**Инекционен волумен** 3 µl.

## Постапка за определување на 397 пестициди во 40 примероци од црвена ајварска пиперка

За анализа на пестициди во црвена ајварска пиперка (*Capsicum annuum* cv. Куртовска капија) беше употребен методот на QuEChERS (EN 15662) кој вклучува екстракција на пестициди со ацетонитрил што содржи 1% мравја киселина и употреба на соли NaCl и MgSO<sub>4</sub>.

Накратко, 10 г од исецкана и блендирана пулпа од пиперката беше трансфериран во фалконска епрувета и раствор од пуфери. Смесата беше подложена на вртложното мешање со вортекс, центрифугирана и по 30 мин. беа додадени солите. Потоа, 7ml од екстрактот беше префрлен во друга фалконска епрувета што ги содржеше солите за чекорот на прочистување. По вртложното мешање и центрифугирање, 5 mL супернатант беше префрлен во смеса што содржи 50 µL 5% мравја киселина (v/v) во ацетонитрил, растворувачот беше исушен низ проток на азот, ресуспендиран во 1mL метилетанол и складиран во стаклена епрувета во замрзнувач до времето на анализа со течна и гасна хроматографија. Вкупно 40 примероци од црвена пиперка ајварка (Куртовска капија) од село Дабиле регион на Струмица се анализирани со течна и гасна хроматографија со масена спектрометрија. Направена е идентификација и квантификација на вкупно вкупно 397 пестициди.



**Name of analyzed pesticide which is made by Quechers TS EN 15662 method with GC/MS**

1-)\*2,4-5 T(0.010) , 2-)\*2 Chloraniline(0.010) , 3-)\*2-Phenyl Phenol(0.010) , 4-)\*3-Chloraniline(0.010) , 5-)\*4-Chloraniline(0.010) , 6-)\*Aldrin(0.010) , 7-)\*Alpha Endosulfan(0.010) , 8)\*Alphamethrin(0.010) , 9-)\*Aminocarb(0.010) , 10-)\*Benfluralin(0.010) , 11-)\*Beta-Endosulfan(0.010) , 12-)\*Cyfluthrin,Beta(0.010) , 13-)\*BHC(0.010) , 14-)\*Bifenazate(0.010) , 15-)\*Biphenyl(0.010) , 16-)\*Bromocyclen(0.010) , 17-)\*Bromopropylate(0.010) , 18-)\*Captafol(0.010) , 19-)\*Captan(0.010) , 20-)\*Carbofuran 3 Hydroxy(0.010) , 21-)\*Carbophenothion(0.010) , 22-)\*Chlorbenside(0.010) , 23-)\*Chlordane Cis Alpha(0.010) , 24-)\*Chlordane Trans Gamma(0.010) , 25-)\*Chlorfenapyr(0.010) , 26-)\*Chlorfenson(0.010) , 27-)\*Chlorobenzilate(0.010) , 28-)\*Chloroneb(0.010) , 29-)\*Chlorothalonil(0.010) , 30-)\*Chlozolate(0.010) , 31-)\*Cycloate(0.010) , 32-)\*Cypermethrin(0.010) , 33-)\*Dazomet(0.010) , 34-)\*DDD-2,4(0.010) , 35-)\*DDD-4,4(0.010) , 36-)\*DDE-2,4(0.010) , 37-)\*DDE-4,4(0.010) , 38-)\*DDT-2,4(0.010) , 39-)\*DDT-4,4(0.010) , 40-)\*Deltamethrin(0.010) , 41-)\*Dicamba(0.010) , 42-)\*Dichlobenil(0.010) , 43-)\*4.4-Dichlorobenzophenone(0.010) , 44-)\*Dicofol(0.010) , 45-)\*Dieldrin(0.010) , 46-)\*Diethatyl Ethyl(0.010) , 47-)\*Dinobuton(0.010) , 48-)\*Dinoseb Acetate(0.010) , 49-)\*Dioxathion(0.010) , 50-)\*Diphenylamine(0.010) , 51-)\*Diphenylmercury(0.010) , 52-)\*Endosulfansulfate(0.010) , 53-)\*Endrin(0.010) , 54-)\*Esfenvalarate&Fenvelarate (0.010) , 55-)\*Ethalfluralin(0.010) , 56-)\*Fenchlorphos(0.010) , 57-)\*Fenson(0.010) , 59-)\*Fluchloralin(0.010) , 60-)\*Flurprimidol(0.010) , 61-)\*Flutriafol(0.010) , 62-)\*Folpet(0.010) , 63-)\*Formothion(0.010) , 64-)\*Haloxfop R Methyl(0.010) , 65-)\*HCH Delta(0.010) , 66-)\*HCH Alpha(0.010) , 67-)\*HCH Beta(0.010) , 68-)\*HCH Gamma(0.010) , 69-)\*Heptachlor(0.010) , 70-)\*Heptachlor Endo Epoxide Cis Isomer(0.010) , 71-)\*Heptachlor Endo Epoxide Trans Isomer(0.010) , 72-)\*Hexachlorobenzene(0.010) , 73-)\*Iodofenphos(0.010) , 74-)\*Isodrin(0.010) , 75-)\*Isofenphos(0.010) , 76-)\*Cyhalothrin,Lambda-(0.010) , 77-)\*Leptophos(0.010) , 78-)\*Mefenpyr Diethyl(0.010) , 79-)\*Methoxychlor(0.010) , 80-)\*Mirex(0.010) , 81-)\*Nitrapyrin(0.010) , 82-)\*Nitrofen(0.010) , 83-)\*Nitral-Isopropyl(0.010) , 84-)\*Pentachloroaniline(0.010) , 85-)\*Permethrin(0.010) , 86-)\*Perthane(0.010) , 87-)\*Phenmedipham(0.010) , 88-)\*Procymidone(0.010) , 89-)\*Profluralin(0.010) , 90-)\*Propamocarb , 91-)\*Quinomethionat(0.010) , 92-)\*Quintozene(0.010) , 93-)\*S Metolachlor(0.010) , 94-)\*Fluvalinate,tau-(0.010) , 95-)\*Tecnazene(0.010) , 96-)\*Tefluthrin(0.010) , 97-)\*Terbacil(0.010) , 98-)\*Tetrachlorvinphos(0.010) , 99-)\*Tetradifon(0.010) , 100-)\*Tetrasul(0.010) , 101-)\*Thiometon(0.010) , 102-)\*Tolyfluanid(0.010) , 103-)\*Transfluthrin(0.010) , 104-)\*Tributyl Phosphate(0.010) , 105-)\*Trifluralin(0.010) , 106-)\*Vinclozolin(0.010)

## Резултати

УНИВЕРЗИТЕТ ГОЦЕ ДЕЛЧЕВ  
ЗЕМЈОДЕЛСКИ ФАКУЛТЕТ



Од нив, имидаклоприд беше детекиран над дозволените концнетрации 0,011 mg/kg во примероци кои пред берба биле третирани со препаратот Нимазал (биолошки инсектицид) додека во примероците од ајварската црвена пиперка третирани со препарат кој претставува комбинација од Дикарсол 500 sp (инсектицид и акарицид) и Протеус (двокомпонентен инсектицид ) е детектиран истиот пестицид имидаклоприд во концентрација 0,032 mg/kg примерок. Дозволените концентрации на овој пестицид најден во испитуваните примероци од црвена пиперка (ајварка) се движи максимум до 0,01 mg/kg.

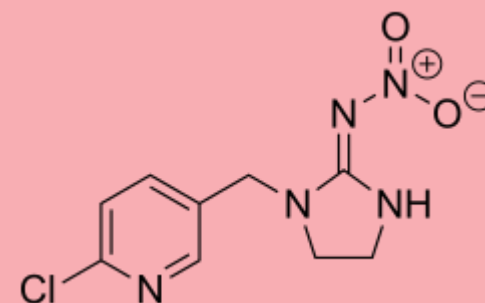
Имидаклоприд е еден од најраспространетите и најчесто користени системски инсектициди со широк спектар на дејство, висока ефикасност и ниска токсичност кој спаѓа во групата на неоникотиноиди.



Нимазал



Дикарсол



имидаклоприд



## Заклучоци

Долготрајната изложеност на имидаклоприд или несоодветно ракување, може да предизвика голем број на несакани ефекти кои може да се поделат на благи симптоми на труење при мала изложеност (ГИТ тегоби како гадење, повраќање, болки во стомак, хепатотоксичност, нарушување на имунолошкиот систем, невролошки нарушувања главоболка, вртоглавица, поспаност и дезориентација), како и сериозни опасни по живот компликации при високи дози (отежнато дишење, хепатотоксичност, кардиоваскуларни нарушувања, кома и смрт).

УНИВЕРЗИТЕТ ГОЦЕ ДЕЛЧЕВ  
ЗЕМЈОДЕЛСКИ ФАКУЛТЕТ



**Ви благодарам за  
вниманието**