

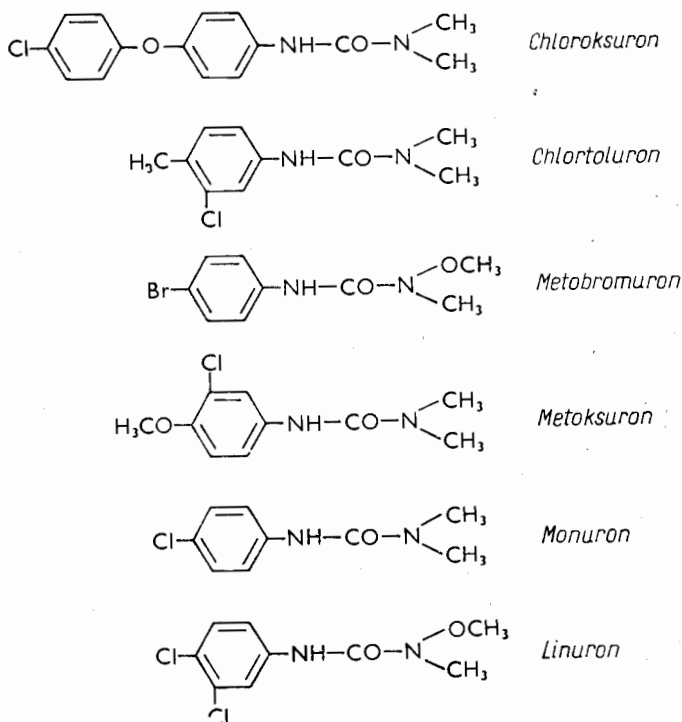
JADWIGA ZADROZIŃSKA

OZNACZANIE POZOSTAŁOŚCI HERBICYDÓW MOCZNIKOWYCH W MATERIALE ROŚLINNYM *)

Z Zakładu Badania Żywności i Przedmiotów Użytku Państwowego Zakładu
Higieny w Warszawie
Kierownik: prof. dr M. Nikonorow

Pozostałości 6 herbicydów w iruskawkach i marchwi oznaczano metodą chromatografii cienkowarstwowej oraz gazowej przy użyciu detektora wychwyty elektronów.

Przedmiotem badań były herbicydy chlorowane pochodne mocznika o następujących wzorach:



Ryc. 1. Wzory badanych herbicydów.

Związki te ze względu na dużą selektywność w stosunku do wielu upraw są powszechnie stosowane do niszczenia chwastów jedno i dwuliściennych wśród upraw warzyw, ziemniaków, zbóż, drzew i krzewów owocowych, w uprawach truskawek [19].

* Praca wykonana w ramach problemu MR-12.

Dla omawianych herbicydów brak krajowych tolerancji. Nie uwzględniono ich również w międzynarodowych zaleceniach maksymalnych dopuszczalnych pozostałości pestycydów, opracowanych przez Komisję FAO/WHO dla Kodeksu Żywnościowego [7]. Tolerancja przyjęta w RFN dla herbicydów mocznikowych wynosi 0,2 mg/kg owoców i warzyw [17].

Do oznaczeń pozostałości herbicydów mocznikowych stosowane są najczęściej metody kolorymetryczne, chromatografia gazowa i cienkowarstwowa, po uprzedniej hydrolizie związków do odpowiedniej aniliny [3, 8, 10, 11].

Bezpośrednie ich oznaczanie z wyjątkiem chromatografii cienkowarstwowej [1, 2, 5, 9, 10, 15, 20] stwarza pewne trudności analityczne. Wg *Spenglera* [16] herbicydy mocznikowe mogą być oznaczane chromatografią gazową dopiero po przekształceniu ich wewnątrz aparatu w lotne produkty rozkładu. Wysoka temperatura dozownika (ponad 400°C) umożliwia przejście w lotne fenoloizocyjany, a łączne wstrzykiwanie tych związków z alkoholowym roztworem ługu rozkłada je do odpowiedniej aniliny.

Buser [4] stosując detektor jonizacyjno-płomienny określił optymalne temperatury dozownika i kolumny dla poszczególnych herbicydów, umożliwiające oznaczenie tych związków w formie niezmienionej. *Mc Kone* [12] i *Deleu* [5] uzyskiwali, pracując z detektorem wychwytu elektronów, dla większości badanych herbicydów zbliżone czasy retencji i dość niską ich wykrywalność (1—2,5 ng).

Lawrance [14] do oznaczeń tych związków zastosował wysokociśnieniową chromatografię cieczą.

Celem pracy było ustalenie optymalnych parametrów do oznaczeń pozostałości herbicydów mocznikowych w materiale roślinnym metodą chromatografii cienkowarstwowej oraz gazowej przy użyciu detektora wychwytu elektronów.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Badaniami objęto roztwory wzorcowe herbicydów, próbki kontrolne materiału roślinnego oraz próbki fortyfikowane tzn. próbki kontrolne do których dodawano badane herbicydy w stężeniach od 0,005 do 1 mg/kg. Do badań wybrano z owoców truskawki, a z warzyw — marchew, jako najbardziej narażone na skażenie pozostałościami tych herbicydów.

Odczynniki

1) rozpuszczalniki organiczne cz.d.a. 2-krotnie destylowane, 2) siarczan sodu bezwodny cz.d.a. wysuszony w temp. 130°C, 3) płytki chromatograficzne f-my *Merck* znakowane „DC-Fertig-platten *Kieselgel* 60 F₂₅₄”, grubość adsorbenta 0,25 mm, 4) żel krzemionkowy G, f-my *Merck*, 5) odczynniki stosowane do identyfikacji chromatogramów: a) roztwór ninhydryny: 0,5 g ninhydryny rozpuszczono w 95 ml n-butanolu i uzupełniono 10% roztworem kwasu octowego do 100 ml, b) 0,5% roztwór azotanu srebra, c) roztwór kwasu azotowego (1 cz. kwasu + 3 części wody redestylowanej), 6) wypełnienie do kolumny chromatograficznej: OV-17; OV-210; f-my *Applied Science*; Chromosorb W-HP 100/120 mesh, f-my *Merck*, 7) kolumna florizylowa przygotowana w następujący sposób: florizyl 60/100 mesh, f-my *Fluka* prażono przez 5 h w temp. 650°C; przed przystąpieniem do oznaczeń aktywowano go 5 h w temp. 130°C i dodawano 2% wody redestylowanej (trwałość florizylu — 24 h przy przechowywaniu w ciemnym naczyniu w eksykatorze); w dolnej części kolumny umieszczano zwitek odtłuszczonej waty a następnie wsypywano 2 g bezwodnego siarczanu sodu, 20 g florizylu i 2 g bezwodnego siarczanu sodu, 8) wzorce: linuron i monuron f-my

Dü-Pont, chloroksuron, chlortoluron, metabromuron, metoksuron f-my Ciba-Geigy. Roztwory wzorcowe przygotowywano w następujących stężeniach 1000; 100; 10 i 1 μg w 1 ml roztworu, a do chromatografii gazowej dodatkowo w stężeniach: 0,5; 0,2; 0,1; 0,05; 0,02; 0,01 i 0,005 μg w 1 ml roztworu. Stężenia wzorców 1000 i 100 μg w 1 ml przygotowywano w metanolu, a pozostałe w heksanie ze względu na rozpuszczalność związków.

Ekstrakcja herbicydów z materiału roślinnego

100 g próbki (marchew po uprzednim utarciu na tarce) miążdzono w homogenizatorze ze 150 ml chloroformu przez 1 min. Mieszaninę przenoszono ilościowo do słoja z doszlifowanym korkiem poj. 1 l, przemywając 3-krotnie homogenizator chloroformem. Na całą ekstrakcję zużywano 300 ml chloroformu. Następnie zawartość słoja wytrząsano na trzęsawce przez 30 min. i sączono przez lejek Büchnera. Po odwodnieniu wyciągu siarczanem sodu pobierano 150 ml (odpowiadało to wyciągowi z 50 g próbki) i zagęszczano na łaźni wodnej pod zmniejszonym ciśnieniem do obj. około 2 ml, a następnie do sucha w temp. pokojowej w strumieniu azotu.

Oczyszczanie wyciągów

Pozostałości po odparowaniu chloroformu rozpuszczano w 5 ml eteru naftowego. Roztwór ten przenoszono ilościowo do rozdzielacza poj. 100 ml używając łącznie 15 ml eteru naftowego. Następnie dodawano 15 ml wody, 15 ml nasyconego roztworu chlorku sodowego i zawartość rozdzielacza wytrząsano energicznie przez 2 min. Czynność tę powtarzano trzykrotnie.

Zebrane wyciągi wodne ekstrahowano następnie 5-krotnie chloroformem używając łącznie 150 ml rozpuszczalnika. Wyciąg chloroformowy po osuszeniu siarczanem sodu służył do dalszych oznaczeń chromatograficznych. Natomiast warstwę eteru naftowego przemywano 3-krotnie acetonitrylem, biorąc każdorazowo po 15 ml. Eter naftowy odrzucano, a zebrane wyciągi acetonitrylowe zagęszczano na łaźni wodnej pod zmniejszonym ciśnieniem do obj. około 2 ml, a następnie do sucha w temperaturze pokojowej w strumieniu azotu. Pozostałość rozpuszczano w 2 ml heksanu i przenoszono ilościowo na kolumnę florizolową, przemytą uprzednio 50 ml heksanu.

Kolumnę eluowano trzykrotnie mieszaniną następujących rozpuszczalników: najpierw 75 ml 30% chlorku metylenu w heksanie, potem 120 ml 15% acetonu w heksanie, a następnie 75 ml 50% acetonu w heksanie zbierając każdy eluat osobno (a,b,c). Szybkość przepływu rozpuszczalników przez kolumnę wynosiła około 5 ml/min. Eluat pierwszy (a) odrzucano, a następne (b,c) służyły do dalszych oznaczeń chromatograficznych.

Metoda chromatografii cienkowarstwowej

Wyciąg chloroformowy oraz eluaty (b,c) zagęszczano na łaźni wodnej pod zmniejszonym ciśnieniem do obj. około 5 ml i przenoszono ilościowo do skalibrowanych probówek poj. 10 ml; zawartość probówek zagęszczano do obj. 0,5 ml w temp. pokojowej w strumieniu azotu.

0,5 ml każdego wyciągu odpowiadało wyciągowi z 50 g próbki. Oznaczenia wykonywano na płytkach fabrycznych przy identyfikacji związków promieniami UV oraz pokrywanych żelem krzemionkowym (grubość warstwy 0,25 mm) przy wywoływaniu ninhydryną lub azotem srebra. Płytki aktywowano przez 30 min. w temp. 105—110°C. Wyciągi z truskawek nakładano w ilości 0,2 ml, a marchwi — 0,1 ml, nanosząc jednocześnie na chromatogram roztwór wzorcowy mieszaniny herbicydów w kilku stężeniach. Najwyższe stężenie roztworów wzorcowych odpowiadało stężeniu w jakim dodawano herbicydy do prób fortyfikowanych.

Chromatogram rozwijano mieszaniną heksanu i octanu etylu (1+1) do wysokości 15 cm od linii startu.

Płytki po wyjęciu z komory suszono przez 15 min. w temp. pokojowej. Identyfikację badanych związków wykonywano 3 sposobami:

a) naświetlając chromatogram promieniami lampy kwarcowej o długości fali od 2500 do 2800 Å,

b) spryskując płytki roztworem ninhydryny, a następnie ogrzewając w temp. 140°C przez 20 min. (10),

c) spryskując płytki roztworem azotanu srebra i kwasu azotowego, a następnie naświetlając pod lampą kwarcową (20).

Przez porównanie wielkości i intensywności plam próbek fortyfikowanych z plamami roztworów wzorcowych określano pozostałości herbicydów w badanej próbce.

Metoda chromatografii gazowej

Wyciąg chloroformowy oraz eluaty (b,c) zagęszczano na łaźni wodnej pod zmniejszonym ciśnieniem do obj. około 2 ml, a następnie do sucha w temperaturze pokojowej w strumieniu azotu. Pozostałość rozpuszczano w 10 ml heksanu i przenoszono ilościowo do kolbek miarowych poj. 25 ml.

1 ml każdego roztworu odpowiadał wyciągowi z 2 g próbki. Oznaczenia wykonano przy użyciu chromatografu gazowego f-my Pye (Model 104) z detektorem wychwytu elektronów z zachowaniem następujących warunków: kolumna dł. 1,8 m \varnothing 4 mm wypełniona 10% OV-17 i 10% OV-210 w stosunku 1:4 na Chromosorbie W-HP 100/120 mesh, temperatury: kolumny — 140°C, dozownika 260°C, detektora — 250°C, przepływ gazu — argonu — 43 ml/min., wielkość tłumienia 10×10^2 A.

Krzywą wzorcową dla poszczególnych związków przygotowano w zakresie od 0,25 do 2,5 ng, a dla metobromuronu od 0,025 do 0,25 ng, wstrzykując zawsze po 5 μ l roztworu.

Przy obliczeniach brano pod uwagę średnią wysokość pików z 3 oznaczeń.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Oznaczając badane herbicydy w roztworach wzorcowych stwierdzono, że najmniejsza ich wykrywalność chromatografią cienkowarstwową waha się w granicach od 0,5 — 2 μ g i uzależniona jest od sposobu wywoływania chromatogramów oraz właściwości związku (tab. I).

T a b e l a I. Najmniejsze wykrywane ilości związków badane w roztworach wzorcowych metodą chromatografii cienkowarstwowej podane w μ g

Lp.	Nazwa związku	Chromatogramy identyfikowane		
		UV	ninhydryna	azotan srebra
1	Chloroksuron	0,5	0,5	2,0
2	Chlortoluron	0,5	0,5	1,0
3	Metobromuron	0,5	0,5	2,0
4	Metoksuron	0,5	1,0	0,5
5	Monuron	0,5	1,0	0,5
6	Linuron	0,5	2,0	0,5

Dobry rozdział tych związków uzyskano fazą ruchomą składającą się z mieszaniny heksanu i octanu etylu w stosunku 1+1. Metobromuron i linuron miały bardziej zróżnicowane wartości R_f po zastosowaniu chloroformu jako fazy ruchomej (tab. II).

W tabeli II przedstawiono wartości R_f związków uzyskane przy rozwijaniu chromatogramów różnymi układami.

W celu ustalenia optymalnych warunków do identyfikacji i rozdzielania związków metodą chromatografii gazowej, w badaniach uwzględ-

Tabela II. Wartości Rf badanych herbicydów

Lp.	Faza ruchoma	Chloro- ksuron	Chlorto- luron	Metobro- muron	Meto- ksuron	Monuron	Linuron
1	Chloroform	0,00	0,00	0,20	0,00	0,00	0,40
2	Chloroform+octan etylu (9+1)	0,18	0,21	0,61	0,11	0,16	0,71
3	Chloroform+octan etylu (8+2)	0,26	0,34	0,71	0,18	0,23	0,76
4	Chloroform+aceton (9+1)	0,48	0,50	0,73	0,36	0,41	0,79
5	Chloroform+etanol (9;5+0,5)	0,59	0,68	0,82	0,47	0,46	0,84
6	Chloroform+kwas solny (120+2)	0,16	0,16	0,27	0,09	0,14	0,32
7	Benzen+octan etylu (9+1)	0,02	0,04	0,32	0,00	0,03	0,37
8	Benzen+aceton (9+1)	0,40	0,49	0,52	0,36	0,41	0,56
9	Heksan+octan etylu (6+4)	0,16	0,27	0,46	0,09	0,17	0,56
10	Heksan+octan etylu (1+1)	0,24	0,40	0,68	0,16	0,29	0,75
11	Heksan+aceton (7+3)	0,21	0,27	0,36	0,17	0,23	0,41
12	Heksan+aceton (6+4)	0,29	0,36	0,43	0,26	0,31	0,50
13	Heksan+chloroform+octan etylu (4+4+3)	0,21	0,31	0,59	0,11	0,18	0,67
14	Heksan+chloroform+aceton (4+5+2)	0,50	0,55	0,69	0,36	0,46	0,76
15	Chlorek metylenu	0,00	0,00	0,20	0,00	0,00	0,30

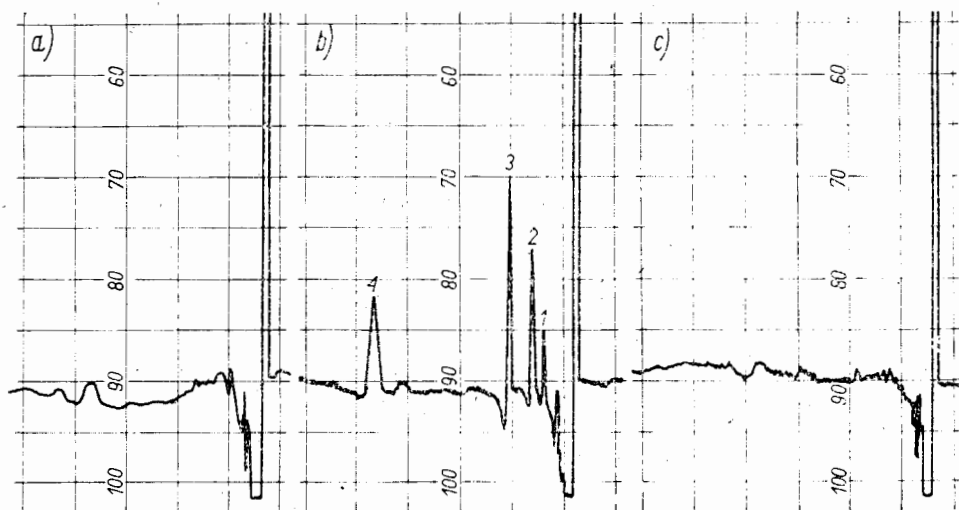
niono następujące parametry: temperaturę kolumny (130—250°C), dozownika (200—300°C) i detektora (250—300°C) oraz szybkość przepływu argonu (40—100 ml/min).

Stosując 2 rodzaje wypełnienia kolumny, a mianowicie 10% OV-17 i 10% OV-210 w stosunku 1:4 na Chromosorbie W-HP, 100/120 mesh oraz 5% GE-SE na Gas Chrom Q, 60/100 mesh, najlepsze wyniki uzyskano z pierwszą kolumną, gdy temperatura kolumny, dozownika i detektora wynosiła odpowiednio 140, 260, 250°C, a przepływ argonu — 43 ml/min. Czasy retencji badanych związków ilustruje tabela III.

Tabela III. Metoda chromatografii gazowej

Lp.	Nazwa związku	Czas retencji w minutach	Wykrywalność w roztworze wzorcowym w nanogramach
1	Chloroksuron	—	—
2	Chlortoluron	2,67	0,250
3	Metobromuron	3,00	0,025
4	Metoksuron	8,75 1,33	0,250
5	Monuron	1,75	0,250
6	Limuron	4,00	0,250

Oznaczając chloroksuron nie uzyskano sygnału detektora. Metoksuron dawał 2 piki o czasach retencji 8,75 i 1,33 min, z tym, że drugi pik był znacznie mniejszy (ryc. 2).



Ryc. 2. Wyciągi oczyszczane przez reekstrakcję — eterem naftowym i wodą: a — kontrolna z truskawek (wyciąg z 10 mg próbki), b — truskawki fortyfikowane w stężeniu 0,1 mg/kg 1,4-metoksuronem, 2 — monuronem, 3 — chlortoluronem, c — kontrolna z marchwi (wyciąg z 10 mg próbki).

Wszystkie badane związki łącznie z chloroksuronem przechowywane przez dłuższy okres czasu (2 miesiące) w roztworach o stężeniu 1 ml = 0,1 μ g uległy rozkładowi do związków o czasie retencji — 1,33 min. Należy przypuszczać, że przekształciły się w fenyloziocyjany. Tylko monuron w podanych warunkach pozostał w formie niezmienionej.

Najmniejsza wykrywalność badanych herbicydów w roztworach wzorcowych wynosi 0,25 ng, a metobromuron 0,025 ng (wysokość pików od 0,6 — 1,5 cm przy tłumieniu $10 \times 10^3 \text{Å}$ (tabela III).

Zastosowanie chloroformu do ekstrakcji herbicydów z materiału roślinnego podyktowane było dwoma względami: dobrą rozpuszczalnością związków, a także tym, że chloroform polecany jest przy oznaczeniach insektycydów fosforoorganicznych i niektórych fungicydów [18]. Możliwość wykonania jednej ekstrakcji do oznaczeń trzech różnych grup pestycydów czyni metodę bardziej uniwersalną, skraca czas analizy oraz zmniejsza zużycie odczynników.

Oczyszczając wyciągi roślinne przez reekstrakcję eterem naftowym i wodą stwierdzono, że do warstwy wodnej przechodzą 3 związki: chlortoluron, metoksuron i monuron oraz niewielka ilość zanieczyszczeń roślinnych, nieprzeszkadzających przy oznaczeniach chromatograficznych. Natomiast w eterze naftowym pozostają chloroksuron, linuron i metobromuron oraz większość zanieczyszczeń. Wymagało to zastosowania dodatkowego oczyszczania na kolumnie wypełnionej florizylem. Inne adsorbenty takie jak węgiel aktywny, tlenek glinu nie dawały zadowalających wyników.

Węgiel adsorbował badane związki, a tlenek glinu w zbyt słabym stopniu zatrzymywał zanieczyszczenia roślinne. Stosując różne mieszaniny rozpuszczalników do eluowania kolumny, uzyskano najlepsze wyniki używając 30% chlorku metylenu, a następnie 15 i 50% acetonu w heksanie. Linuron i metobromuron stwierdzono w drugim, a chlorksuuron w trzecim eluacie.

Badania próbek kontrolnych wykazały, że na płytki chromatograficzne można nanosić ilości wyciągów odpowiadające wyciągowi z 20 g truskawek i 10 g marchwi. Przy oznaczaniu chromatografią gazową wyciągi odpowiadające 10 mg próbki nie powodowały zakłóceń tła chromatogramu (ryc. 2, 3).

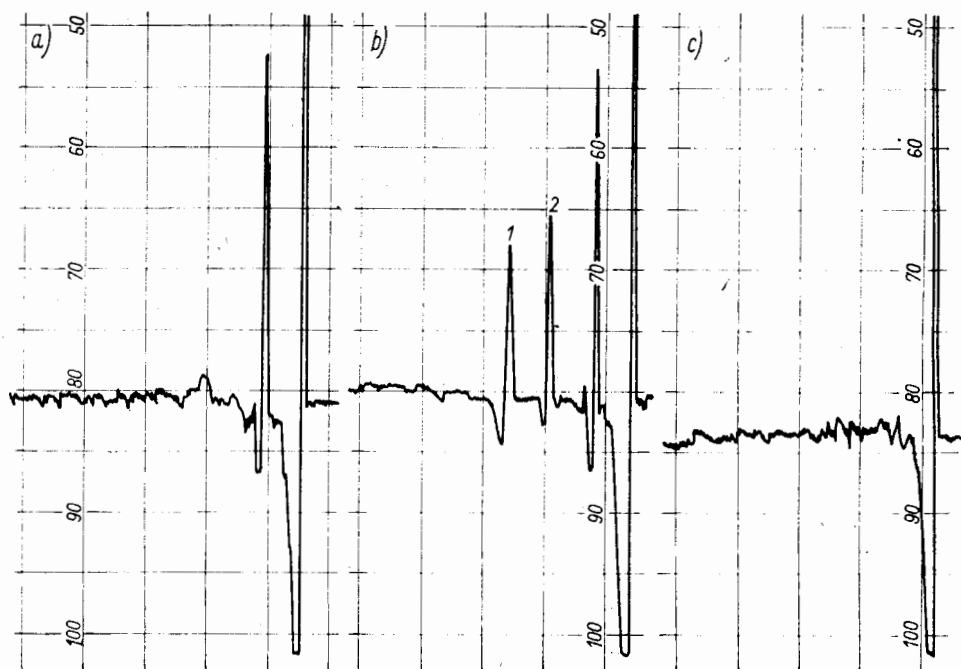
Jedynie w próbkach kontrolnych marchwi oczyszczanych na kolumnie florizylovej stwierdzono pik o czasie retencji 1,10 min., nie przeszkadzający w oznaczeniach linuronu i metobromuronu (ryc. 3).

Najmniejsze wykrywane ilości badanych herbicydów metodą chromatografii cienkowarstwowej wynoszą w truskawkach 0,05, a w marchwi 0,1 mg/kg, natomiast chromatografią gazową chlortoluronu, linuronu, metoksuronu monuronu — 0,05, a metobromuronu — 0,005 mg/kg truskawek i marchwi.

Odzyskiwalność metody badana chromatografią gazową w stężeniach 0,01; 0,1 i 0,5 mg/kg waha się w granicach od 75—95%. (Tab. IV)

WNIOSKI

1. Chromatografia cienkowarstwowa może być stosowana jako metoda półilościowa do seryjnych oznaczeń pozostałości chloroksuronu, linuronu, metobromuronu, metoksuronu i monuronu w formie niezmienionej w truskawkach i marchwi.



Ryc. 3. Wyciągi oczyszczone na kolumnie florizylowej; a — kontrolna z marchwi (wyciąg z 10 mg próbki), b — marchew fortifikowana 1 — linuron w stężeniu 0,1 mg/kg, 2 — metobromuron w stężeniu 0,01 mg/kg, c — kontrolne z truskawek (wyciąg z 10 mg próbki).

Tabela IV. Odzyskiwalność metody wykonana chromatografią gazową (wyniki podane w procentach)

Rodzaj warzyw	Stężenie mg/kg	Chlorotoluron	Linuron	Metobromuron	Metoksuron	Monuron
Truskawki	0,01			76		
Truskawki				85		
Marchew	0,10			75		
Marchew				80		
Truskawki	0,10	95	75	90	75	75
Truskawki		90	78	92	80	78
Truskawki		88	75	84	75	82
Marchew		80	80	88	80	78
Marchew		75	84	78	78	75
Marchew		84	75	95	75	80
Truskawki	0,50	90	80		80	84
Truskawki		92	82		78	90
Marchew		88	78		90	88
Marchew		95	84		92	82

2. Chromatografia gazowa umożliwia ilościowe oznaczenie tych związków w badanym materiale z wyjątkiem chloroksuronu; związku tego nie udało się oznaczyć podaną metodą w formie niezmięnionej.

3. Badane herbicydy oznaczane są obiema metodami w stężeniach dużo niższych niż przewidują tolerancje.

4. Oznaczanie związków w formie niezmienionej skraca czas trwania analizy, eliminując z metody hydrolizę ich do odpowiedniej aniliny oraz dwuazowanie i przekształcanie w pochodne jodowe.

Я. Задрозиньска

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ КАРБАМИДНЫХ ГЕРБИЦИДОВ В РАСТИТЕЛЬНОМ МАТЕРИАЛЕ

Резюме

В клубнике и маркови определяли содержание хлороксурона, хлортолулона, линурона, метобромурона, метоксурона и монурона.

Принцип метода основан в экстракции исследуемых химических соединений хлороформом, очистке экстрактов путём повторной экстракции с петролейным эфиром и водой а затем на колонке с флоризилом. Определение проводилось методом тонкослойной и газовой хроматографии с применением детектора захвата электронов.

Минимальное обнаруживаемое количество исследуемых гербицидов методом тонкослойной хроматографии составляло: в клубнике — 0,05 а в маркови — 0,1 мг/кг, в то время как методом газовой хроматографии — 0,05 (хлортолулон, линурон, метоксурон, монурон) и 0,005 мг/кг (метобромурон) как для клубники так и для маркови.

Степень извлечения исследуемых гербицидов (метод газовой хроматографии) при концентрации 0,01, 0,1 и 0,5 мг/кг составляет 75—95%.

J. Zadrozińska

DETERMINATION OF UREA HERBICIDE RESIDUES IN PLANT MATERIALS

Summary

The following herbicides were determined: chloroxuron, chlortoluron, linuron, metobromuron, metoksuron and monuron. They were determined in strawberries and carrots.

The method used was based on extraction of the studied herbicides from plant material with chloroform, purification of extracts by re-extraction with petrol ether and water, and passage through a column filled with florisyl. Determinations were done by the method of thin-layer chromatography and gas chromatography using an electron capture detector.

The lowest amounts of these herbicides detected by thin layer chromatography were 0.05 mg/kg in strawberries and 0.1 mg/kg in carrots, while gas chromatography demonstrated the lowest levels of chlortoluron, linuron, metoxuron, monuron 0.05 mg/kg and metobromuron 0.005 mg/kg in strawberries and carrots.

The recovery rate in gas chromatography at concentrations of 0.01, 0.1 and 0.5 mg/kg ranged from 75% to 95%.

PISMIENNICTWO

1. Abbott D.C., Blake K.W., Tarrant K.R., Thomson J.: Thin — layer chromatographic separation, identification and estimation of residues of some carbamate. *J. Chrom.*, 1967, 30, 136. — 2. Askew J., Ruzicka J.H., Wheats B.B.: Use of hydrodic acid in the detection of pesticides after thin layer chromatography. *J. Chrom.*, 1968, 37, 369. — 3. Bawnok J., Geissbühler H.: Specific determination of urea herbicide residues by EC Gas chromatography after hydrolysis. *Bull. Env. Contam. Toxicol.*, 1968, 3, 7. — 4. Buser H., Grolimund K.: Direct determination of N-phenyl urea derivatives in herbicide technical products and formations using gas-liquid chromatography. *JAOAC*, 1974, 57, 1294. — 5. Deleu R., Barthelemy J.P., Copin A.: Identification de onze herbicides du groupe des urées substituées par chromatographie sur couche mince et en phase gazeuse. *J. Chrom.*, 1977, 134, 483. — 6. Eving W.: Routinemethode zur Dünnschicht-chromatographischen Identifizierung, der Pestizidrückstände aus den Klassen der Trazine, Carbamate, Harnstoffe- und Uracile. *J. Chrom.*, 1972, 65, 533. — 7. FAO/WHO: Codex Alimen-

tarius Commission; Recommended international maximum limits for pesticide residues. CAC/RS 100, 1978. — 8. *Geissbühler H., Gross D.*: Specific detection of urea herbicide residues by separation of their amines on cellulose thin layer plates. *J. Chrom.*, 1967, 27, 296. — 9. *Hance R.J.*: The chromatographic identification of substituted urea herbicides. *J. Chrom.*, 1969, 44, 419. — 10. *Katz S.E.*: Determination of the substituted urea herbicides linuron, monuron, diuron, neburon, and femuron in surface waters. *JAOAC*, 1966, 49, 452.

11. *Kirkland J.J.*: Simultaneous determination of monuron and diuron herbicide residues. *Analyt. Chem.*, 1962, 34, 428. — 12. *Mc Kone C.E., Hance R.J.*: The gas chromatography of some substituted urea herbicides. *J. Chrom.*, 1968, 36, 237. — 13. *Yawrance J.F., Laver G.G.*: Analysis of some carbamate and urea herbicides in foods by gasliquid chromatography after alkylation. *J. Agr. Food Chrom.*, 1975, 23, 1106. — 14. *Lawrance J.F.*: High-pressure liquid chromatographic of urea herbicides in foods. *J. AOAC*, 1976, 59, 1066. — 15. *Pribil J., Horzel F.*: Dünnschicht-chromatographischer Nachweis Herbizider Verbindungen durch Dansylierung. *Z. Anal. Chem.*, 1977, 95, 286. — 16. *Spengler D., Hamroll B.*: Trennung und Bestimmung von Carbamat — und Harnstoff-herbiziden durch Reaktions — Gaschromatographie. *J. Chrom.*, 1970, 49, 205. — 17. Verordnung über Pflanzenbehandlungsmittel in oder auf Lebensmitteln pflanzlicher Herkunft und Tabekarzeugnissen. *Bundesgesetzblatt*. 1978, I. — 18. *Zadrozińska J.*: Zastosowanie grzybów jako testu biologicznego do oznaczeń niektórych fungicydów w materiale roślinnym. *Roczn. PZH*, 1979, 30, 433. — 19. Zalecenia ochrony roślin na rok 1979. *IOR*, Poznań, 1979. — 20. *Zero M.*: Oznaczanie pozostałości herbicydów mocznikowych w wybranych warzywach i owocach. *Roczn. PZH*, 1974, 25, 667.

Dn. 3.VII.1981 r.

00-791 Warszawa, ul. Chocimska 24