ZESZYTY PROBLEMOWE POSTĘPÓW NAUK ROLNICZYCH 1986 z. 319

JAKOŚĆ METOD STOSOWANYCH DO BADANIA FORM UŻYTKOWYCH PESTYCYDÓW

Alina Dąbrowska, Maria Gwiazda, Andrzej Kotarski
Instytut Przemysłu Organicznego w Warszawie

Skuteczność pestycydów można określać laboratoryjnymi metodami biologicznymi względem wzorcowych form użytkowych o określonych właściwościach. W Polsce te wzorcowe formy użytkowe zatwierdza się komisyjnie po uprzednim zbadaniu równocześnie w paru laboratoriach ich składu, parametrów fizycznych oraz skuteczności biologicznej [1]. Większość tych właściwości badana jest metodami opisanymi w normach przedmiotowych lub czynnościowych na pestycydy. Celem niniejszej pracy jest ocena metod stosowanych w tych badaniach, a więc również ocena metod opisanych w normach na podstawie uwag zgłoszonych przez wykonawców itp. Jest to więc podsumowanie pewnego rodzaju badań międzylaboratoryjnych nad metodami stosowanymi do oceny jakości środków ochrony roślin [2].

Badania nasze prowadzone były w latach 1975-1980 przez zakłady analityczne Instytutu Przemysłu Organicznego i Instytutu Ochrony Roślin, Oddział w Sośnicowicach oraz przez laboratoria kontrolne Zakładów Chemicznych Azot w Jaworznie, Rokita w Brzegu Dolnym i Sarzyna w Nowej Sarzynie. Badania biologiczne były także wykonywane w Oddziale IPO w Pszczynie. Wzorce form użytkowych stanowiły na ogół część partii produkcyjnej (parę kg) wykonanej w warunkach zaostrzonej kontroli. W rzadkich przypadkach były to próbki wykonane w laboratorium. Taką próbkę lub część szarży analizowano w laboratorium kontrolnym zgodnie z odpowiednią normą przedmiotową, a następnie dzielono na 4 części: 2 części przesyłano do IPO, 1 do IOR, a 1 pozostawiono w zakładzie produkcyjnym. Wyniki badań przesyłano do IPO, a następnie dyskutowano nad nimi na komisji zatwierdzającej wzorce w obecności przedstawicieli wykonawców badań. Przebadano ogółem 46 próbek wykonując:

A) analizy chemiczne, określające zawartość składnika lub składników biologicznie czynnych i zanieczyszczeń,

B) pomiary właściwości fizycznych, takich jak gęstość, pH, przesiew przez sito, trwałość zawiesiny, czas zwilżania i inne,

C) ocenę skuteczności biologicznej na owadach, grzybach lub roślinach testowych,

D) oznaczenie przyspieszonego starzenia, polegające na przetrzymywaniu próbki przez 14 (czasem także 28) dni w temperaturze $55^{o} \pm 1^{o}$ i ponownym wykonaniu analizy według metod A i B.

Kryteria A i B opisane są w odpowiednich normach, natomiast C i D nie są znormalizowane i były wykonywane sposobem opracowanym w danym laboratorium. Dla kryteriów A i B uzyskiwano z nieliczny-mi wyjątkami 3 wyniki, każdy z innego laboratorium; dla C - 2 wyniki, a dla kryterium D - 1 wynik. Z równoległych wyników obliczano standardowe odchylenie $S = \sqrt{\frac{\varepsilon(x - \bar{x})^2}{n - 1}}$, a następnie odpowiednią wartość względną $S_r = \frac{S\ 100}{\bar{x}}$. Dla serii po 3 lub 2 wyniki obliczano odpowiednie standardowe odchylenia względne średnie

$$S_r = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_{r_1}^2 + (n_2 - 1)\ S_{r_2}^2 + \ldots . (n_m - 1)S_{r_m}^2}{\varepsilon n - m}}$$

W tabelach 1 i 2 podano te wartości osobno dla metod analitycznych, osobno dla fizykochemicznych. Dla pH i temperatury topnienia obliczano jedynie bezwzględne odchylenie standardowe.

Tabela 1

Odtwarzalność metodyk analitycznych

Metodyka	Substancje oznaczane	Liczba serii	S_r 100	$\bar{x}$
Polarografia	γ-HCH, DMDT, Fenitrotion, Trichlorfon, PCNB, ZN, Cu	14 (40)	5,23	32
Spektrofotometria	Dichlorfos, Dicamba, 2,4-D, Topsin, Pirazon, Trójfluralina, Chlorfenwinfos, Parakwat	12	2,20	33
Chromatografia	Kwasy chlorofenoksyoctowe, atrazyna	12	4,20	18
Argentometria (chlorki)	triazyny, Kaptan, kwas trójchlorooctowy	4	1,67	48
Alkalimetria	Kwasy chlorofenoksyoctowe	12	3,72	45
Kwasowość	Foschlor pł., Owadofos	2	29,5	0,8
Woda (Fischer)	Foschlor pł., Terrafun, Pyramin R, Treflan, Owadofos, Zaprawa T	9	29,4	0,6
Metoda Clarka	Tiuram, Zineb, Maneb	4	3,07	37
Inne metody	Karbaryl-hydroliza, tetradifon, siarka - wagowo, Cu,	6		
	siarka - jodometrycznie, Tiuram - acydymetrycznie, $NaNO_3$	8	6,18	30
Części nierozpuszczalne w H_2O	Pielik, Antyperz	3	109,7	0,2
Chlorofenolany kolorymetrycznie	Pielik	2	19,0	0,2

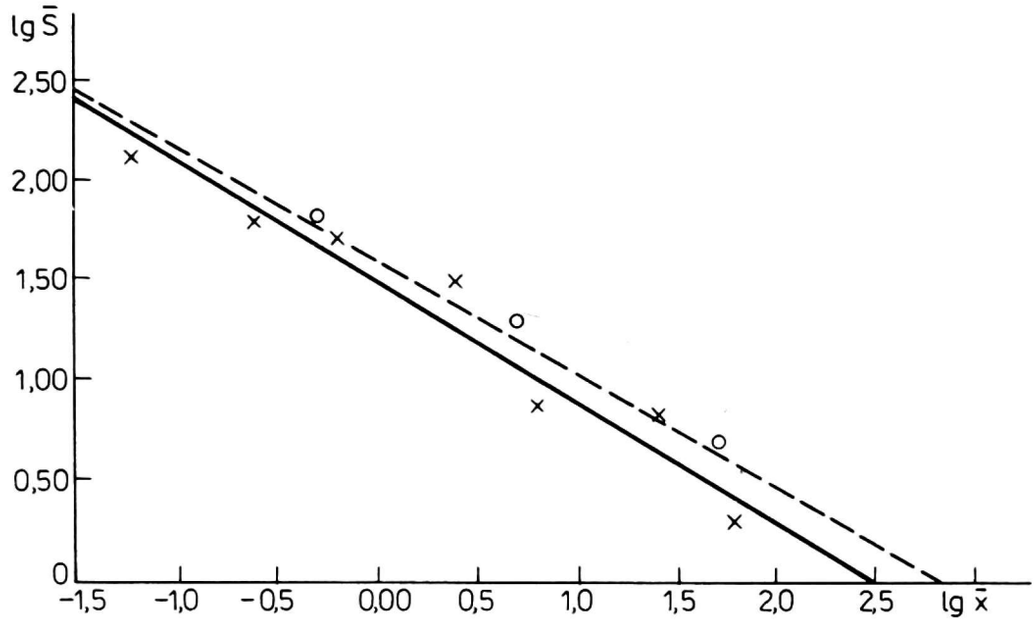
Tabela 2

Odtwarzalność metod fizykochemicznych

Metoda	m	$\bar{S}$	$\bar{S}_r$ 100	$\bar{X}$
Gęstość aerometrem	6	0,0022	0,22	1,031 g/ml
pH	23	0,78		5,2-7 pH
Trwałość zawiesiny	12		6,19	76,3%
Zwilżalność 13-128 sek	10		30,7	13-128 sek
Analiza sitowa 0,2-1,4%	14		86	0,2-1,4%
Temperatura topnienia	2	0,6		

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Względne odchylenie standardowe jest odwrotnie proporcjonalne do zawartości substancji oznaczanej. Tabela 3 obrazuje tę zależność dla ogółu wyników, a tabela 4 dla poszczególnych metodyk. W tabeli 3 nie uwzględniono zawieszalności, gdyż nie jest to bezpośrednie oznaczenie analityczne, lecz test fizyczny połączony z analizą. Wspomniana zależność jest w przybliżeniu linią prostą w układzie lg $\bar{S}_r$/lg $\bar{x}_p$ (rys. 1), gdzie $\bar{x}_p$ jest średnią przedziału.



Rys.1. Zależność błędu względnego od zawartości substancji aktywnych

Podobną zależność można znaleźć w obrębie poszczególnych metodyk, również i fizykochemicznych, co ilustruje tabela 4. Metoda spektrofotometryczna zależności tej nie wykazuje. Dla innych metod, nie przedstawionych w tabeli 4, nie można było zbadać zależności bądź ze względu na stałą wartość wielkości mierzonej, bądź też zbyt małą liczbę wyników. W tabeli 5 podano istotne różnice we względnych odchyleniach standardowych dla tej samej metodyki w zależności od innych przyczyn.

W normach, na podstawie których wykonywano oznaczenia, podawane są z reguły dopuszczalne różnice między dwoma oznaczeniami, które mogą być traktowane jako powtarzalność metody $\bar{S}_p$. Porównanie tych wartości ze względnym odchyleniem standardowym $\bar{S}_r$, tj. odtwarzalnością wykazało, że z reguły odtwarzalność jest mniejsza od

Tabela 3

Zależność $\overline{S}_r$ od zawartości substancji aktywnej

Zakres zawartości	n_1	m_1	$\overline{S}_r \cdot 100$
0,040-0,099	11	4	127,6
0,10-0,39	34	13	64,4
0,40-0,99	24	8	51,5
1,00-3,99	18	7	30,0
4,00-9,99	35	12	5,68
10,00-39,9	76	27	5,08
40,00-99,9	69	25	7,98
0,10-0,99	58	21	63,8
1,00-9,99	47	17	18,7
10,0-99,9	151	54	4,12

Tabela 4

Zależność $\overline{S}$ od zawartości substancji aktywnej dla poszczególnych metodyk

Metodyka	Zakres zawartości w %	n	m	$\overline{S}_r \cdot 100$
1	2	3	4	5
Analiza sitowa	0,07-0,2	19	7	95,1
	0,5-1,8	18	6	56,7
Woda	0,07-0,2	9	4	38,4
	0,2-1,35	14	5	23,0
Polarografia	4,0-27,5	23	8	6,53
	30,5-75	17	6	2,29
Alkalimetria	13,4-38,5	12	4	5,08
	42,6-45,9	15	6	2,91

cd. tabeli 4

1	2	3	4	5
(Pielik)	94 i 96	6	2	1,45
Chromatografia gazowa	8,6-12,5	20	7	5,04
	16,5-40	14	5	2,67
Czas zwilżania	13-28	15	5	40,0
	43-128	15	5	17,2

powtarzalności lub niewiele się od niej różni. Wyjątkiem było tu oznaczanie miedzi w Cynkomiedzianie (BN-76) 6655-07, gdzie $\overline{S}_r - \overline{S}_p = 8,7$. Średnia wartość $\overline{S}_r - \overline{S}_p$ dla 23 metod wynosiła 0,1.

T a b e l a 5

Inne źródła błędów

Metoda i źródło błędów	n	m	$\overline{x}$	$\overline{S}_r$ lub $\overline{S}$
pH roztworów wodnych	39	14	7,5	0,30
pH roztworów olejowych	24	9	6,5	0,71
Chromatografia gazowa				
I pik	14,5	5	19,7%	1,91
II pik	14	5	11,3%	5,13

W jednym z laboratoriów analizy powtarzano po przyspieszonym starzeniu próbek, tj. po przechowaniu ich w 55° przez 14 lub 28 dni. Jeżeli wyniki po starzeniu odbiegały ponad 2%, próbka z reguły nie była uznawana za wzorzec. Jednakże analiza wyników dla próbek uznanych za wzorzec wykazała, że zawartość niektórych składników zmieniała się systematycznie w jednym kierunku - malała lub rosła. Te wyniki przedstawiono w tabeli 6.

Znaczny wzrost błędu względnego (względnego odchylenia standardowego) w miarę obniżania się zawartości substancji aktywnej (lub

innej wielkości mierzonej) i funkcjonalny charakter tego wzrostu $\lg \bar{S}_r = 1{,}58 - 0{,}57 \lg \bar{x}$ wskazuje na pewne nieprawidłowości w stosowanych przepisach, bądź też w wykonywaniu analiz.

Tabela 6

Zmiany w zawartości substancji aktywnej po przyspieszonym starzeniu (14 dni w 55°)

Składnik	Forma użytkowa	Zmiana w % bezwzględnych	Uwagi
Karbaryl	Karbatox pylisty 5	-0,75 -2,62	po 4 tyg. w 55°
	Karbatox zawiesinowy 75	-1,00 -1,27	w zawiesinie
	Gamma-Karbatox	-0,24 -3,74	w zawiesinie
γ-HCH	Owadziak płynny 10	-0,98	
	Gamma-Karbatox	-5,10	
	Owadofos płynny 10	-3,54	
2,4 D	Aminopielik D	+5,32	
	Aminopielik M	+1,07	
	Aminopielik P	+0,11	
Suma kwasów	Aminopielik D	+0,31	
	Aminopielik M	+0,70	
	Aminopielik P	+0,14	
Siarka		+2,43	
		+5,28	po 4 tyg. w 55°
Tiuram		-2,93	
		-7,23	po 4 tyg. w 55°

O ile bowiem zależność taka jest znana w praktyce, to wzrost błędu z około 2% przy 50-100% zawartości substancji aktywnej do przeszło 100% przy zawartościach rzędu kilku setnych procenta, czy około 30% przy paru procentach zawartości, nie jest oczekiwany. Z tabel 1 i 4 wynika, że na ten znaczny wzrost wpływają przede wszystkim wyniki analizy sitowej, oznaczania wody i oznaczania szybkości

zwilżania i że konieczne jest przeanalizowanie przepisów w normach i wymagań w tym zakresie.

Również błąd przy pomiarach pH wyciągów wodnych z roztworów olejów był niedopuszczalnie duży - średnio 0,7 pH. Spowodowało to uściślenie przepisu oznaczania pH, w szczególności w zakresie jakości stosowanej wody i można mieć nadzieję, że obecnie wykonywane oznaczenia będą już bardziej odtwarzalne. Wzrost błędu względnego przy oznaczaniu metodą chromatografii gazowej składnika o dłuższym czasie retencji wymaga wyjaśnienia. Porównując między sobą inne metodyki należy podkreślić, że najlepsza z nich okazała się metoda spektrofotometryczna, niezależnie od szczegółów przepisu: bezpośrednie oznaczanie czy wstępny rozdział, podczerwień czy nadfiolet. Odtwarzalność jej jest jedną z najlepszych ($\overline{S}_r$ = 2,2) i jest ona niezależna od ilości oznaczanej (od $\overline{x}$). Wiadomo skądinąd, że jest ona specyficzna i dość szybka. Wyposażenie w aparaturę nie przedstawia w tej chwili większego problemu, choć w przypadku podczerwieni jest ona stosunkowo droga. Należałoby zatem stosować ją w przyszłości tam, gdzie tylko jest to możliwe.

Wyraźnie najbardziej odtwarzalna okazała się metoda pomiaru gęstości areometrem: $\overline{S}_r$ = 0,22. Nie jest to jednak metoda specyficzna. Odtwarzalność pozostałych metod nie budzi większych zastrzeżeń i nie różnią się one w sposób zasadniczy między sobą. Największa różnica występująca między metodą argentometryczną ($\overline{S}_r$ = 1,67) a polarograficzną; choć istotna, jest jednak ogólnie uznana.

WNIOSKI

Omówiona analiza wyników badań preparatów wzorcowych oraz wnioski przedstawiane na komisjach zatwierdzających wzorce form użytkowych sugerują konieczność wprowadzenia do istniejących norm przedmiotowych i czynnościowych wielu zmian, zarówno w zakresie wymagań, sposobów postępowania dotyczących określanych metod, jak i w niektórych przypadkach całkowitą zmianę metody. W analizie chemicznej niektóre metody wymagają uściślenia przepisu wykonawczego (np. zmiany odważki), wprowadzenia właściwej metody oznaczania wody, itp. Niektóre normy wymagają wprowadzenia nowych przepisów oznaczania substancji aktywnych, np. oznaczanie zinebu w preparacie Cynkomie-

dzianu, oznaczanie tiuramu metodą miareczkową zamiast metody Clarka, oznaczanie formotionu metodą chromatografii gazowej. Niektóre postulowane zmiany metod zostały już wprowadzone, a normy znowelizowane, np. wprowadzono metodę chromatografii gazowej do oznaczania δ-HCH w normie na Owadziak płynny 10, zmodyfikowano metodę oznaczania karbarylu w preparacie Karbatox pylisty 5.

Badania fizykochemiczne wymagają również uściślenia przepisów w istniejących normach dotyczących np. oznaczania pH w preparatach emulgujących, a w szczególności jakości stosowanej wody, skrócenia czasu obserwacji trwałości emulsji, sprecyzowania warunków oznaczania trwałości zawiesiny.

Podstawowym zagadnieniem związanym z podniesieniem jakości stosowanych pestycydów jest jednak nowelizacja norm i stawiania w nich bardziej właściwych wymagań i metod zgodnych z zaleceniami organizacji międzynarodowych. Program modernizacji norm krajowych obejmujący niezbędne prace badawcze i nowelizację norm będzie w najbliższym czasie opracowany, a omówione uwagi i wnioski będą w nim uwzględnione.

LITERATURA

1. Gwiazda M., Kanty J., Kotarski A.: Rodzaje wzorców pestycydów, metody ich badań i zastosowanie, Pestycydy, 1976, 3, 79-85.
2. Gwiazda M., Kotarski A.: Badanie wzorców form użytkowych pestycydów, Etapy I-VII, Dokumentacja IPO, 1975-1980, Warszawa.

А. Домбровска, М. Гвязда, А. Котарски

КАЧЕСТВО МЕТОДОВ ПРИМЕНЯЕМЫХ В ИССЛЕДОВАНИИ ПРЕПАРАТИВНЫХ ФОРМ ПЕСТИЦИДОВ

Р е з ю м е

В 1975-1980 гг. изучено в лаборатории 46 стандартов препаративных форм пестицидов используя разные методы. Обсуждено причины наи-

более важных разниц и наиболее частых ошибок замеченных при аналитических исследованиях. Результаты анализа содержания действующей субстанции были наиболее корректные когда препаративные формы содержали от 2 до 95% таких субстанций. Обсуждено требования в отношению анализированных стандартов.

A. Dąbrowska, M. Gwiazda, A. Kotarski

QUALITY OF METHODS USED FOR STUDIES OF PESTICIDE FORMULATIONS

S u m m a r y

During 1975-1980 standards of 46 pesticide formulations were analyzed in various laboratories using different methods. The sources and causes of the most important differences and common mistakes made during analytical studies were discussed. The results of analysis of contents of active substances were most correct when formulation contained from 2 to 95% of such substances. Improvement of requirements toward standards is discussed.